

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1917 . 5. Febr.-10. Aug..

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](mailto:reutilisation@bnf.fr).

***Journal für praktische  
Chemie***

**Tome 95/96**

**Volume 63**

***Berlin 1917***

201307

~~201307~~

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**



**BAND 203.**

---

**LEIPZIG, 1917.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.**



CP<sub>m</sub> 127

**JOURNAL**

FÜR

**PRAKTISCHE**

**CHEMIE**

**NEUE FOLGE**

HERAUSGEGEBEN

VON

**J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,  
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW**

UNTER SCHRIFTLEITUNG

VON

**A. DARAPSKY.**

---

**BAND 95.**



---

**LEIPZIG, 1917.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

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

**Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.**



**Inhalt**  
**des fünfundneunzigsten Bandes.**  
(Neue Folge.)

**Erstes und zweites Heft.**  
(5. Februar 1917.)

	Seite
E. Mohr: Zur Erinnerung an Ernst v. Meyer . . . . .	1
G. Bruhns (Charlottenburg): Über das Kaliumdichromat als Urmaß (III) . . . . .	37
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.</b>	
142. Ernst Müller: Über einen neuen Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen und organischen Substanzen . . . . .	58
<b>Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.</b>	
Ferdinand Mauthner: Über die Synthese der Aryl- fettsäuren . . . . .	55

**Drittes und viertes Heft.**  
(5. Mai 1917.)

<b>Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.</b>	
J. Bredt: Über Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.) (Halbaldehyd der Camphersäure) . . . . .	68

	Seite
L. Benda: Über Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe .	74
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.</b>	
Walther Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. II .	107
O. Hinsberg: Über Valenzzentren. II. . . . .	121
B. Tollens: Über die Kohlenhydrate der Flechten. . . . .	132
E. Mohr: Berichtigung . . . . .	132

### Fünftes bis achttes Heft.

(10. Juni 1917.)

<b>Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.</b>	
J. Bredt und Wilhelm Holz: Über das $\beta$ -Pericyclo- camphanon, ein Beitrag zur Aufklärung der Kon- stitution des Camphanons Angelis (Schiffsoher Dehydrocampher). . . . .	133
<b>Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hoch- schule Karlsruhe.</b>	
Hartwig Franzen und Erling Aaslund: Über die Bromierung der beiden Naphtylamine . . . . .	160
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.</b>	
143. Theodor Curtius: Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide (Fortsetzung)	168
VII. Hydrazide und Azide von Alkylätherglykolsäuren. Bearbeitet von Bernhard van der Laan . . . . .	168
VIII. Hydrazid und Azid der $\alpha$ - und $\beta$ -Oxypropionsäure. Bearbeitet von David Aufhäuser . . . . .	181
IX. Hydrazid und Azid der Diphenylglykolsäure. Be- arbeitet von Alfred Goldberg. . . . .	195
X. Hydrazid und Azid der Äpfelsäure. Bearbeitet von Carl von Hofe . . . . .	209
XI. Hydrazid und Azid der Weinsäure. Bearbeitet von Christian Ohlgart . . . . .	214
XII. Hydrazid und Azid der Schleimsäure. Bearbeitet von August Darapsky . . . . .	228



	Seite
XIII. Hydrazid und Azid der Citronensäure. Bearbeitet von Friedrich Sauvin . . . . .	246
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Upsala.	
• G. Karl Almström: Die Mikroelementaranalyse explosiver Körper . . . . .	257

### Neuntes und zehntes Heft.

(10. Juli 1917.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.	
Von Otto Fischer.	
I. Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins (II). Unter Mitbearbeitung von Constanze Bauer . . . . .	261
II. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine (II). Mitbearbeitet von M. Chur . . . . .	266
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.	
Wilhelm Wislicenus und Karl Schöllkopf: Über die Kondensation von Oxalester mit Äthoxyerotsäureester, Äthoxypropen und Acetondiäthylacetal . . . . .	269
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.	
Hartwig Franzen und Ernst Fellmer: Über Methylaminosäuren . . . . .	299
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
144. Ernst Schrader: Über Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren . . . . .	312

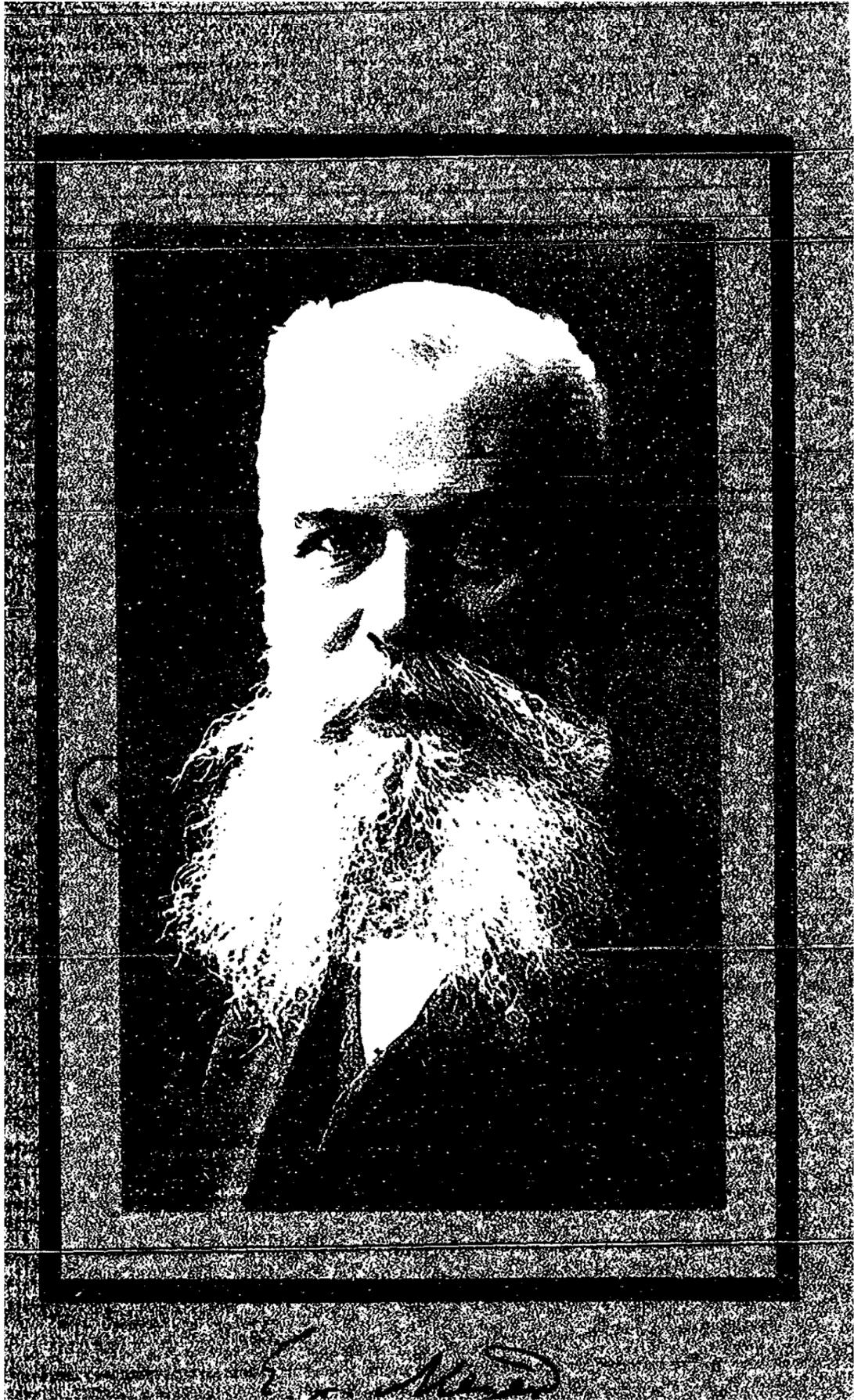
### Elfte und zwölftes Heft.

(10. August 1917.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
145. Theodor Curtius: Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide (Schluß)	327

	Seite
XIV. Hydrazid der Asparaginsäure und der p-Aminobenzoessäure. Bearbeitet von Johannes Jansen	327
XV. Hydrazid der $\alpha$ - und $\beta$ -Dimethylaminopropionsäure, Dimethylaminobornsteinsäure und Dimethylanthranilsäure. Bearbeitet von Richard Colosser	340
XVI. Hydrazid des Tyrosins und des Benzoyltyrosins. Bearbeitet von Walter Donselt . . . . .	349
XVII. Hydrazid und Azid des Dibenzoyl- und Dihippurylcystins. Bearbeitet von Nikolaos C. Kyriacou	360
<b>Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.</b>	
Hartwig Franzen, Henryk Wegrzyn und Meer-Kritschewsky: Über Bromide Schiffischer Basen	374
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.</b>	
146. Ernst Schrader: Über Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren . . . . .	392
D. Balarew: Über die Formulierung des Gesetzes der multiplen Proportionen . . . . .	397







### Zur Erinnerung an Ernst v. Meyer.

Am 11. April 1916 verschied Ernst v. Meyer. Während eines Menschenalters leitete er das Journal für praktische Chemie, dem er sich jederzeit als einem teuren Vermächtnis seines unvergeßlichen Lehrers Kolbe mit Liebe und Hingebung widmete. Der Erinnerung an E. v. Meyer seien die folgenden Blätter<sup>1)</sup> gewidmet, die den Anfang des ersten Bandes bilden mögen, dessen Titelblatt den Namen des Verstorbenen nicht mehr an der alten Stelle trägt.

E. v. Meyer wurde am 25. August 1847 in Kassel geboren. Sein Vater, Friedrich Siegmund v. Meyer, war kurfürstlich hessischer Beamter; von 1856—1859 war er Minister. Die Reihe seiner Voreltern ist lückenlos bis in die Zeit des dreißigjährigen Krieges festgestellt. Sie alle waren Juristen oder Verwaltungsbeamte in hessischen Diensten; einige von ihnen waren Minister, mehrere Mitglieder der Seitenlinie Pfarrer.

Den Mittelschulunterricht erhielt E. v. Meyer im Gymnasium Fridericianum in Kassel. In seinen Erinnerungen klagt er bitter über den allzu formalen Unterricht, der den Schülern den Genuß der antiken Klassiker arg verkümmerte. „Erst in

<sup>1)</sup> Die Hauptquelle für diesen Nachruf ist eine ausführliche, von E. v. Meyer verfaßte Beschreibung seines Lebens, die er im Herbst 1914 in der kurzen Zeit von fünf Wochen für seine Familie zusammenstellte. Einige durch Anführungszeichen bezeichnete Stellen des Nachrufs sind wörtlich diesen Erinnerungen entnommen. Einzelne Angaben stammen von Herrn Prof. A. Lottermoser (jetzt im Felde), mit dem der Verfasser dieses Nachrufs 1894—1896 mehrere Semester unter E. v. Meyers Leitung organische Chemie studierte, sowie von den Inhabern der Verlagsbuchhandlungen, mit denen der Verstorbene in Verbindung gestanden hatte. Allen diesen Herren sei hier nochmals bestens gedankt.

Prima kam in einige wenige Unterrichtsstunden ein anderer Geist, ein frischer Hauch, weniger im Bereiche der alten Klassiker, als in dem der Geschichte und der Mathematik.“ Für die Naturwissenschaften empfand E. v. Meyer schon in Sekunda großes Interesse teils infolge der Lektüre des Kosmos und der Reiseberichte Humboldts, teils infolge des anregenden Unterrichts des jungen Hilfslehrers Dr. Zuschlag in mathematischer Geographie, Mineralogie und Chemie. Zu diesen Interessen trat in den letzten Schuljahren die Neigung zu geschichtlichen Studien; als Primaner las E. v. Meyer Grottes griechische Geschichte, Macaulays englische, Sybels französische Revolution und Schlossers Geschichte des 18. Jahrhunderts. Als Auszeichnung für die offenbar besonders gut bestandene Abiturientenprüfung (1866) widerfuhr ihm die Ehre, bei der Abschiedsfeier die lateinische Rede zu halten. Sein Vorschlag, über Kopernikus und das kopernikanische System zu sprechen, fand nicht den Beifall der Lehrer, die ihm nahelegten, doch lieber de laudibus Alexandri magni zu sprechen, was er denn auch mehr nolens, als volens tat. E. v. Meyers Vater, der seit 1864 kurhessischer Gesandter in Paris war, war mit dem Wunsche seines Sohnes, Naturwissenschaften zu studieren, sehr einverstanden und schlug für das erste Semester Paris vor. Aus diesem Semester wurde aber nichts Rechtes, denn schon im Mai mußte E. v. Meyer seinem Vater nach Frankfurt a. M. folgen, wohin dieser als kurhessischer Bundestagsgesandter berufen worden war. In Paris nahmen die französische Sprache und Literatur sowie der Musikunterricht den größeren Teil der Zeit und Arbeitskraft in Anspruch. In den ersten Wochen des Frankfurter Aufenthalts wurden neben den französischen sogar auch spanische Sprachstudien fleißig betrieben, denn die Hoffnungen auf südamerikanische Forschungsreisen im Stile Humboldts waren noch immer lebendig. Hierzu kam noch eine sehr anschauliche und anregende Vorlesung von Fr. Kohlrausch über Physik. Dies alles fand Mitte Juni 1866 ein rasches Ende, denn die politischen Umwälzungen dieses Sommers führten den jungen Studenten zwischen Frankfurt, Kassel und Mainz mehrere Male hin und her. Nicht ganz ungefährliche Kurierdienste machten diese mitunter etwas abenteuerlichen

Reisen besonders reizvoll. Infolge dieser Unterbrechungen begann das Universitätsstudium regelrecht erst am Anfang des Novembers 1866 und zwar in Leipzig. Sehr bald erkannte E. v. Meyer, daß „die hochfliegenden Pläne, ein zweiter Alexander v. Humboldt zu werden, unansführbar waren“. Zur Chemie zog ihn schon nach sehr kurzer Zeit die machtvolle Persönlichkeit Kolbes hin, die auf den jugendlichen Anfänger besonders unmittelbar deswegen wirkte, weil dieser sofort in persönlichen Verkehr mit seinem großen Lehrer trat; Kolbes Frau war eine Kusine E. v. Meyers. Die erste Periode des Studiums in Leipzig dauerte drei Semester. Während dieser Zeit hörte E. v. Meyer zunächst selbstverständlich die grundlegenden naturwissenschaftlichen Fächer: mit besonderem Eifer natürlich die anorganische Experimentalchemie, ferner Physik „fast ohne mathematischen Einschlag“ beim „alten Hankel“, Krystallographie, Mineralogie und Petrographie bei dem „alten, prächtigen Carl Friedrich Naumann, dem Bilde eines gediegenen, gewissenhaften Gelehrten alten Schlages“. „Der höheren Mathematik,“ berichtet E. v. Meyer, „konnte ich damals, so sehr ich es auch wünschte, nicht näher kommen, da eine geeignete Einführung in dieselbe nicht geboten wurde; diese Lücke habe ich erst später durch Privatunterricht auszufüllen gesucht“. Diese Notiz ist bemerkenswert, da E. v. Meyer später zu den mathematisch-physikalischen Gebieten der Chemie anscheinend nie so recht in nähere Beziehungen trat, obwohl Anlässe dazu sich ihm gelegentlich wohl boten. Allgemeine Zoologie hörte er auch, und zwar bei Carus; hier waren es mehr die musikalischen Beziehungen, als die wissenschaftlichen, die zwischen Lehrer und Schüler ein dauerhaftes Band knüpften. Recht umfangreich ist die Liste der Kollegien aus den anderen Wissenschaften, die E. v. Meyer in den ersten Semestern hörte: Drobisch, Logik („sehr trocken“); Wilhelm Roscher, Nationalökonomie und Finanzwissenschaft („sehr fesselnd“); historische Vorlesungen von Roscher, Biedermann und Wuttke wurden selbstverständlich auch besucht, ferner literatur- und kunstgeschichtliche Vorträge von Biedermann und Overbeck. Die praktischen Übungen in der qualitativen Analyse begannen im zweiten Semester, die quantitativen Analysen im dritten. Die Zahl der Praktikanten

#### 4 Zur Erinnerung an Ernst v. Meyer.

war nicht allzu groß. Kolbe und seine Assistenten Drechsel und Finkelstein widmeten sich mit besonderem Eifer den Anfängern; gedruckte Anleitungen gab es nicht. Mit dem Beginn des Sommers 1868 verließ E. v. Meyer Leipzig für einige Zeit. Auf Kolbes Rat siedelte er nach Heidelberg über, um sich bei Bunsen in der quantitativen Analyse zu vervollkommen. „Der Meister, im 57. Jahre stehend, lag damals, unterstützt durch Privatassistenten (unter ihnen Victor Meyer), Untersuchungen über Platinmetalle ob, wodurch er sich mehr als durch den Unterricht in Anspruch nehmen ließ. Doch lieh er mir, der ihm zuvor Grüße Kolbes gebracht hatte, oft seine Hilfe, seinen wertvollen Rat. Sein Geschick in den Handgriffen bei Analysen (Flammenreaktionen) und im Glasblasen regte mich zur Nacheiferung an; er blieb unerreichbar“ (E. v. M.; l. c.). Außer Bunsens Praktikum besuchte E. v. Meyer Kichhoffs einzigartige Vorlesung über Physik, Helmholtz' Kolleg über Physiologie und die etwas trockenen, aber doch anregenden Vorträge Kopps über Geschichte der Chemie.

Nachdem E. v. Meyer seiner militärischen Dienstpflicht bei dem Feld-Artillerie-Regiment in Kassel genügt hatte, kehrte er im Herbst 1869 zur Fortsetzung seiner Studien nach Leipzig in das inzwischen nach Kolbes Plänen erbaute Laboratorium zurück. Seine Hauptaufgabe bestand nun im organisch-chemischen Praktikum; auch ein Kolleg über organische Chemie hörte er noch einmal, diesmal aber nicht bei Kolbe, sondern bei dem jungen Dozenten Carl Graebe, der ganz auf dem von Kolbe so heftig bekämpften Standpunkte Kekulé's stand. Dieser Unterricht in zwei Schulen war in vieler Hinsicht gewiß sehr lehrreich; der Hörer scheint aber manchmal den Kopf darüber geschüttelt zu haben, daß die zwei miteinander so sehr verfeindeten Führer fast nur das im Auge hatten, was sie trennte, aber nicht die vielen Punkte, in denen sie im wesentlichen übereinstimmten. Auf Kolbes Rat vertiefte sich E. v. Meyer damals mit Eifer in Berzelius', Bunsens und Liebigs klassische Arbeiten. „Schon damals wurde Justus Liebig der Held, dem meine Liebe und Bewunderung gehörten“ (E. v. M.; l. c.). Durch den deutsch-französischen Krieg wurde er für ein volles Jahr aus seinen Studien

gerissen. Er nahm an der ganzen, an Entbehrungen und Strapazen so reichen Belagerung von Metz teil und kam bei der Schlacht von Noisseville und einigen anderen Ausfällen der Belagerten mehrere Male ins Feuer. Nachdem er im Winter die Belagerung der kleinen Festung Longwy mitgemacht hatte, führten ihn einige kleinere Streifzüge über Verdun bis fast nach Langres, von wo er Mitte März 1871 mit seiner Batterie in die Heimat zurückkehrte. Während des Feldzuges war er zum Offizier befördert worden; das Eiserne Kreuz erhielt er bald nach seiner Rückkehr in die Heimat. Im Sommer 1871 nahm er das Studium in Leipzig wieder auf. Von den Vorlesungen fesselten ihn die mit einem Kolloquium verbundenen physikalisch-chemischen von G. Wiedemann und Friedr. Zöllners astronomische Vorträge. Im Laboratorium betrieb er unter der Anleitung von Kolbe und Glutz Gasanalyse nach den Bunsenschen Methoden. Aus diesem Gebiete wählte er sich das Thema für seine Doktorarbeit und später das für seine Habilitationsschrift. Nach der Promotion im Februar 1872 wurde er Assistent im Kolbeschen Institut, wo ein Teil der Anfänger, Pharmazeuten und Mediziner seiner Obhut anvertraut wurden. Aus dieser Zeit datiert die Freundschaft mit A. Weddige, der schon länger Assistent war. Jetzt begann für E. v. Meyer eine Zeit anstrengender und vielseitiger Tätigkeit. Neben dem Laboratoriumsunterricht und den eigenen experimentellen Arbeiten widmete er sich literarischer Tätigkeit, über die weiter unten (S. 16) ausführlicher berichtet wird. Hierzu kamen nach der Habilitation (1874) noch die Vorbereitungen zu den Vorlesungen über chemische Theorien, etwa in dem Sinne und Umfange, wie sie in dem bekannten Buche von Lothar Meyer behandelt waren, ferner über Gasanalyse, die chemische Großindustrie und anderes mehr. Im Jahre seiner Ernennung zum Extraordinarius (1878) ließ E. v. Meyer mit A. Weddige den letzten bis dahin noch fehlenden Abschnitt des Kolbeschen Lehrbuches der organischen Chemie erscheinen; im folgenden Jahre wurde er von Kolbe zur Schriftleitung des Journals für praktische Chemie herangezogen (vgl. S. 34). Um jene Zeit erhielt er auch einen anderen Arbeitssaal zugewiesen, in dem fortgeschrittene Chemiker arbeiteten. Da Kolbe aus Gesundheitsrücksichten sich manch-



mal nicht mehr so, wie früher, seinen Doktoranden widmen konnte, kam E. v. Meyer häufig mit diesen in nahe Beziehungen; so entstand seine Freundschaft mit Th. Curtius und E. Beckmann.

Es wurde bereits erwähnt, daß E. v. Meyer vom Beginn seines ersten Leipziger Semesters an im Hause Kolbe verkehrte. Im Laufe der Jahre wurde dieser Verkehr immer freundschaftlicher und herzlicher. Ganz abgesehen von Geselligkeit und Musik wirkte mit allmählich zunehmender Anziehungskraft auf E. v. Meyer Johanna Kolbe, die Tochter seines Lehrers; 1875 wurde Verlobung gefeiert und im folgenden Jahre die Hochzeit. Der sehr glücklichen Ehe entsprossen zwei Töchter und drei Söhne, von denen einer im zartesten Kindesalter starb.

Kolbe, der infolge Krankheit die Leitung des Instituts schon einige Male für kurze Zeit seinem Schwiegersohn hatte übertragen müssen, starb plötzlich im November 1884. Auch für die Zeit des Interregnums, das bis zum Beginn des Wintersemesters 1885 dauerte, wurde E. v. Meyer mit der Institutsleitung betraut. Nachdem Johannes Wislicenus das Institut übernommen hatte, blieb E. v. Meyer noch drei Semester dort; aber so recht heimisch fühlte er sich nicht mehr in seiner alten Arbeitsstätte. Daher eröffnete er im Frühjahr 1887 mit seinem Freunde A. Weddige ein kleines Privatlaboratorium in einer Werkstatt in der Königstraße. Es bot zwar nur Platz für die beiden Direktoren und sieben Schüler; aber das war, wenigstens für die Schüler, ein großer Vorzug. Mancher Student, der im Begriff stand, den Anschluß zu verlieren, lernte hier wieder arbeiten, so daß das kleine Privatlaboratorium im Scherz manchmal die Besserungsanstalt genannt wurde. Natürlich mußten auch Ferienkurse abgehalten werden, wie das in solchen Instituten meist nötig ist; es gab also Arbeit in Hülle und Fülle. Der Erfolg blieb nicht aus; die Werkstatt wurde zu klein, so daß schon im Sommer 1889 ein größeres Lokal mit anfangs 21, später sogar 29 Arbeitsplätzen in der Albertstraße beschafft werden mußte. Die Jahre 1886—1889 bilden den Höhepunkt der wissenschaftlichen Tätigkeit E. v. Meyers. Damals entstanden seine wichtigsten Arbeiten aus dem Gebiete der Kyanalkine und Di-

nitrile, sowie seine beste literarische Leistung, die „Geschichte der Chemie“.

Im Herbst 1893 trat R. Schmitt, Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Dresden, aus Gesundheitsrücksichten vom Lehramte zurück; an seine Stelle wurde E. v. Meyer berufen, der dem ehrenvollen Rufe mit Freuden folgte. Das Leipziger Privatlaboratorium führte Weddige noch bis Ostern 1894 weiter, ließ es aber dann eingehen, da ihm die Arbeitslast der Leitung zu groß wurde.

In Dresden fühlte sich E. v. Meyer sofort sehr wohl. Mit Schmitt war er schon lange bekannt. Beide verband die Verehrung ihres Lehrers Kolbe. Mit Hempel hatte E. v. Meyer 1880 zwar einen wissenschaftlichen Strauß ausgefochten; die Erinnerung hieran war aber schon seit 1891 durch offene Aussprache gelegentlich eines zufälligen Zusammentreffens ausgelöscht. In Dresden wurde zunächst eine wichtige Neueinteilung des Lehrstoffs durchgeführt. Bisher hatte Schmitt die Vorlesungen über anorganische und organische Experimentalchemie gehalten und das organisch-chemische Laboratorium geleitet; Hempel hatte die chemische Technologie und das anorganisch-analytische Laboratorium. Von nun an las Hempel die allgemeine und technische anorganische Chemie, während E. v. Meyer das Kolleg über organische Experimentalchemie und ein zweites über einige Teile der organisch-chemischen Technologie übernahm (Zuckerfabrikation, Gärungsgewerbe, Seifen- und Kerzenbereitung, Explosivstoffe). Die Textil- und Farbenchemie waren Möhlaus Gebiet. Außer den eben erwähnten regelmäßigen Vorlesungen hielt E. v. Meyer gelegentlich solche über die Geschichte der Chemie, über die Geschichte der chemischen Industrien und über organisch-chemische Synthesen; ferner veranstaltete er ziemlich regelmäßig zusammen mit anderen Kollegen Kolloquien, in denen sich an Vorträge älterer Studenten über selbstgewählte Gegenstände eine allgemeine Besprechung knüpfte. Dem Laboratoriumsunterricht widmete E. v. Meyer sich mit besonderem Eifer. Mit seinem Schüler R. v. Walther, der ihm als Assistent von Leipzig nach Dresden gefolgt war, konnte er diesen Teil seiner Tätigkeit zunächst bequem bewältigen; denn damals arbeiteten nur etwa 30 Praktikanten im organisch-chemischen

## 8 Zur Erinnerung an Ernst v. Meyer.

Institute. Später aber, als der Besuch der Hochschule immer größer wurde, mußte die Zahl der Arbeitsplätze stark vermehrt werden, zum Schluß bis auf 72, für einen Professor und zwei Assistenten etwas viel.

Durch das Vertrauen seiner Kollegen wurde E. v. Meyer dreimal Rektor der technischen Hochschule (1898—1900 und 1912—13). Die Erörterung der Frage der Reform der Abschlußprüfung der Chemiker an den technischen Hochschulen verfolgte er mit großem Interesse<sup>1)</sup> und förderte sie mit allen Kräften. An einer Vereinheitlichung der Diplomprüfungsbestimmungen der deutschen technischen Hochschulen (1897/98) hatte er wesentlichen Anteil. Das Ziel aller dieser Bestrebungen wurde erreicht, als zunächst die preußischen, und bald darauf auch die übrigen deutschen technischen Hochschulen das Recht zur Verleihung des Doktor-Ingenieur-Titels und hierdurch die lange vergeblich angestrebte Gleichstellung mit den Universitäten erhielten. Gelegentlich der Vorbereitung dieser Angelegenheit erwarb sich E. v. Meyer, der damals Rektor der technischen Hochschule war, besondere Verdienste.

Aus dem letzten Jahrzehnt ist nur noch wenig zu berichten. Im Herbst des Jahres 1907 veranstalteten die Kollegen und Schüler E. v. Meyers anlässlich seines sechzigsten Geburtstages eine große Feier, die deutlich zeigte, welch' große Verehrung und Wertschätzung ihm von allen Seiten entgegengebracht wurde. Die Leitung der Vorbereitungen zur Dresdener Naturforscherversammlung (1907) lag in seinen Händen; auch an den Vorbereitungen zur Dresdener Hygiene-Ausstellung (1911) war er beteiligt. Der viel erörterte, aber gescheiterte Plan, in Dresden eine Universität zu errichten, stellte die Dresdener Professoren, insbesondere die der Mathematik, der Naturwissenschaften und der nächst benachbarten Fächer vor schwierige Fragen. E. v. Meyer war der Ansicht, daß, ganz abgesehen von den vielen finanziellen und technischen Schwierigkeiten, die dem Universitätsprojekt entgegenstanden, die bisherige Stellung der technischen Hochschule einer gedeihlichen

---

<sup>1)</sup> Vgl. E. v. Meyers offenen Brief in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1897, S. 541.

Entwicklung günstiger sei, als die Wirksamkeit mit oder neben der geplanten Universität.

Es ist klar, daß einem Manne von den Eigenschaften und der Stellung E. v. Meyers im Laufe der Jahre eine stattliche Zahl von Ehren und Würden zuteil wurde. Hier sei nur erwähnt, daß er zum Mitglied der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig, später auch zum Mitglied der Königlich Schwedischen Akademie in Stockholm und der Königlich Akademien zu Turin ernannt wurde, Auszeichnungen, die ihm für seine Verdienste um die Erforschung der Geschichte der Chemie verliehen worden waren.

Die Ende Juli 1914 plötzlich einsetzende politische Spannung und die ungeheurere Erschütterung, die Anfang August durch die ganze Welt ging, als es Kriegserklärungen von allen Seiten nur so hagelte, packten den Veteranen von 1870 natürlich gewaltig. Einer seiner Schwiegersöhne und eine große Zahl seiner Vettern und Neffen zogen in den Krieg; viele derselben starben schon in den ersten Wochen den Tod fürs Vaterland. In dieser Zeit größter Erregung und Nervenanspannung suchte er Ablenkung von der inneren Unruhe im Rückblick auf die Vergangenheit. Von Anfang September bis Mitte Oktober 1914 schrieb er für seine Angehörigen seine Lebenserinnerungen nieder.

Schon seit einer längeren Reihe von Jahren besuchte E. v. Meyer regelmäßig Karlsbad. Irgend ein Leiden zwang ihn offenbar nicht hierzu, denn er erfreute sich, wie er in seinen Erinnerungen ausdrücklich hervorhebt, immer bester Gesundheit, mit Ausnahme eines halben Jahres seiner Jugendzeit, als er schnell hintereinander an Typhus und Scharlach erkrankte. Im Winter 1915—1916 zeigte sich bei ihm ein schweres Leberleiden, dem er am 11. April 1916 in seinem 69. Lebensjahre erlag.

E. v. Meyer war ein Mann von seltener Herzensgüte. Der Grundzug seines Wesens war natürliche Liebenswürdigkeit und Schlichtheit. Selbst den unerfahrensten und ungeschicktesten Praktikanten behandelte er mit der Herzlichkeit eines älteren Freundes, dem es ein Vergnügen ist, die Arbeit des jüngeren zu fördern. Befangenheit oder ein verzagtes Gefühl kam beim Schüler gar nicht auf, das der Beschämung unter Umständen

nicht einmal dort, wo es sehr am Platze gewesen wäre. Bei dieser freundlichen und aufmunternden Behandlung gerade der minder schnell vorankommenden Praktikanten leitete ihn vielleicht die Erinnerung an einige Wochen der Entmutigung während seines Heidelberger Semesters, als seine Laboratoriumsarbeit nicht nach Wunsch voranging. Bezeichnend für E. v. Meyers Auffassung seiner Stellung insbesondere zu seinen jüngeren Kollegen ist eine Bemerkung in seinen Erinnerungen über die in Dresden herrschenden kollegialen Beziehungen; er hebt es als einen besonderen Vorzug hervor, daß hier nichts von jener Kluft zu bemerken war, die an mancher Universität die dekanabeln Professoren von den nicht dekanabeln so scharf scheidet; „auch die Assistenten wurden als die jüngsten Kollegen betrachtet“. Beneidenswert war E. v. Meyers geistige Elastizität; Abspannung, Semesterermüdigkeit oder Neurasthenia chemicorum scheinen ihm vollkommen unbekannt gewesen zu sein. Mit stets gleichbleibender Spaukraft und Lebhaftigkeit widmete er sich seinen zahlreichen Verpflichtungen; nichts konnte ihm seine stets heitere Stimmung verderben. Seine Vorlesung, besonders die über organische Experimentalchemie, zeichnete sich durch sorgfältige Auswahl des Wichtigsten aus; das niederdrückende Gefühl der Überfülle des Stoffs konnte beim Hörer kaum aufkommen. Auch im Kolleg zeigte sich gelegentlich die konservative Gesinnung, von der E. v. Meyer in wissenschaftlichen Fragen beseelt war. Er erzählt, daß sie in ihm durch das Studium der Geschichte der chemischen Theorien entstanden sei und in Kolbes und Bunsens Geistesrichtung eine kräftige Stütze gefunden habe. Von der Konfigurationsformel der Glucose zum Beispiel sagte er (zwischen 1894 und 1896), daß man sie wohl nicht als ein Bild der Lage der Atome betrachten dürfe, sondern nur als ein Symbol, eine Unterscheidung, die dem Hörer eine harte Nuß zu knacken gab. Obwohl E. v. Meyer während seiner Studienzeit durch die Graebeschen Vorträge die Strukturchemie ganz genau kennen gelernt hatte, scheint er doch, soweit seine Veröffentlichungen einen Schluß gestatten, gegen den Gebrauch der Strukturformeln in den ersten Jahren seiner Beschäftigung mit der organischen Chemie eine gewisse Abneigung empfunden zu haben, die erst später allmählich verschwand.

Die Schilderung der Persönlichkeit E. v. Meyers wäre sehr unvollständig, wenn sie nur seine wissenschaftliche und akademische Wirksamkeit umfaßte. Nichts wäre unzutreffender, als die Vorstellung, er sei durch die Chemie und seine Professur so vollkommen in Anspruch genommen worden, daß keine Zeit und keine Kraft für andere Interessen übrig geblieben wäre. Einseitigkeit war seiner Natur durchaus fremd. Schon das Verzeichnis der von ihm besuchten Kollegien beweist das. Eine große Rolle spielte in seinem Leben die Musik. In der Jugend hatte er in Kassel und Paris und auch noch in Leipzig im ersten Semester sehr guten Violinunterricht genossen. Überall, wo es nur möglich war, zum Beispiel auch während des militärischen Dienstjahres, ja sogar mitten im Kriege in Metz (November und Dezember 1870) pflegte er mit gleichgesinnten Freunden die Musik. In Leipzig musizierte er im Hause Kolbe, im Quartett des Zoologen Carus und in einigen anderen Familien. Auch nach seiner Berufung nach Dresden fand er schnell Gelegenheit zu musikalischer Betätigung mit einigen der neuen Kollegen. Schon im Dezember 1893 begannen die Quartettabende, die ihn regelmäßig mit den Ingenieuren Engels und Ernst Lewicki und dem Architekten Böhm zusammenführten. Gelegentlich wurden einige der Söhne oder musikalische Mitglieder anderer Kollegienfamilien mit hinzugezogen. Regelmäßiges, wenn auch nur zuhörendes Mitglied der Quartettabende war Wallot, der Erbauer des Reichstagsgebäudes. Kurz vor Ausbruch des Krieges wurde der 175. dieser Quartettabende gefeiert. Lange Jahre hindurch war E. v. Meyer erster Vorsitzender des Mozartvereins in Dresden und Violinist im Orchester dieses Vereins.

Hand in Hand mit E. v. Meyers musikalischen Neigungen ging seine Freude an der Geselligkeit. Was er in dieser Hinsicht in den ersten Semestern in Leipzig leistete, grenzt ans Unwahrscheinliche. Nach seiner Promotion fand er Verkehr in einem sehr anregenden Kreise von Universitätsdozenten, Ärzten, Juristen, Buchhändlern und Kaufleuten, der ein wirksames Gegengewicht gegen die nur allzuoft zur Einseitigkeit verführende Berufstätigkeit des Chemikers bildete. Mit der Begründung der Familie wurde die Geselligkeit natürlich nicht begraben. Im Gegenteil; sie gewann noch an Vielseitigkeit,

und auch die Kinder kamen nicht zu kurz dabei. Gab es doch im Meyerschen Hause Kinderfeste mit bis zu 70 jugendlichen Teilnehmern im Alter von 4—18 Jahren.

Zur Vervollständigung des Charakterbildes E. v. Meyers sei noch auf seinen frommen, kirchlichen Sinn hingewiesen, den man bei ihm mit Hinblick auf seine heitere Lebensauffassung und seine Geistesrichtung bei nur oberflächlicher Bekanntschaft vielleicht nicht vermutet hätte. Erzogen im lutherischen Bekenntnis wurde E. v. Meyer zum ersten Male in der Konfirmationszeit von Gewissenskrupeln hauptsächlich hinsichtlich der lutherischen Abendmahlslehre bedrängt. Zum Kummer seines Vaters erklärte er sich außerstande, sich mit dieser Lehre abzufinden, ja er bereitete ihm später sogar den großen Schmerz, aus dem soeben erwähnten Grunde zur reformierten Kirche überzutreten. In seinen Lebenserinnerungen schließt E. v. Meyer die Bekenntnisse über seine Stellung zur Grenze zwischen Wissenschaft und Religion mit dem Goetheschen Spruch: Das schönste Glück des denkenden Menschen ist, das Erforschliche erforscht zu haben und das Unerforschliche ruhig zu verehren.

#### E. v. Meyers wissenschaftliche Tätigkeit.

Bevor über die bemerkenswertesten Experimentaluntersuchungen E. v. Meyers und über seine Tätigkeit als Schriftleiter des „*Journals für praktische Chemie*“ in einigen besonderen Abschnitten (s. S. 18 ff.) eingehend Bericht erstattet wird, möge hier zunächst ein kurzer Überblick über seine wissenschaftliche Lebensarbeit Platz finden.

Im Laboratorium beschäftigte sich E. v. Meyer in der ersten Zeit (1871—1878) hauptsächlich mit Untersuchungen anorganisch-chemischen Inhalts, später fast ausschließlich mit organisch-chemischen. Literarischen Arbeiten widmete er sich vom Anfang der siebziger Jahre an mit Unterbrechungen fast bis an sein Lebensende. Seine Tätigkeit als Redakteur des *Journals für praktische Chemie* begann 1879.

Die soeben erwähnten anorganisch-chemischen Arbeiten behandeln hauptsächlich gasanalytische Aufgaben oder solche Fragen, die mit gasanalytischen Arbeiten zusammenhängen.

E. v. Meyer interessierte sich gegen Ende seiner Studienzeit besonders für die Chemie der Gase; Bunsens gasanalytische Methoden mag er wohl schon während des Heidelberger Semesters oberflächlich kennen gelernt haben, wirklich vertraut wurde er mit ihnen erst 1871—1872 in Leipzig unter Leitung Kolbes und des Assistenten Glutz. So entstand seine Dissertation (1872) über die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase, der er noch mehrere ähnliche Untersuchungen folgen ließ. Seine Habilitationsschrift (1874) behandelt die unvollständige Verbrennung von Mischungen brennbarer Gase, ein Thema, zu welchem E. v. Meyer bald darauf nochmals zurückkehrte.<sup>1)</sup> Er zog aus seinen Versuchsergebnissen den Schluß, daß diese Verbrennungsvorgänge z. B. bei Verwendung von Mischungen, bestehend aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, einem von Bunsen aufgestellten Gesetze folgen, wonach das Verhältnis der Volumina der Verbrennungsprodukte (Wasser und Kohlendioxyd) immer durch kleine ganze Zahlen ausgedrückt werden kann. Indessen wies Horstmann<sup>2)</sup> sehr bald nach, daß weder die Bunsenschen noch die E. v. Meyerschen Versuchsreihen zum Beweis des Bunsenschen Gesetzes ausreichen, daß vielmehr das Verhältnis der Volumina des Wasserdampfes und der Kohlensäure bei stetig zunehmendem Wasserstoffgehalt des ursprünglichen Gemisches der brennbaren Gase sich vollkommen stetig und nicht sprungweise ändert. E. v. Meyer erkannte die Berechtigung der Horstmannschen Kritik unumwunden an; es war ihm vielleicht ein kleiner Trost, daß in dieser Frage vor ihm ein Größerer, der unbestrittene Meister auf diesem Gebiete, sich auch geirrt hatte. In einer anderen Arbeit aus diesem Gebiet<sup>3)</sup> erbrachte E. v. Meyer den Nachweis, daß der chemisch gebundene Sauerstoff des Platinoxyduls, Platinoxyd und Platinoxidhydrats mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff ganz anders reagiert, als der durch metallisches Platin aktivierte gasförmige Sauerstoff, eine Beobachtung, aus der der Autor den Schluß zog, daß die Hypothese de la Rives unzulässig ist, nach welcher gasförmiger

<sup>1)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 10, 273 (1874); 13, 121 (1876); 18, 290 (1878).

<sup>2)</sup> Horstmann, Ann. Chem. 190, 228 (1878).

<sup>3)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 14, 124 (1876).



Sauerstoff erst durch vorhergehende chemische Verbindung mit dem Platin (durch Oxydation desselben) wirksam wird.

Ein wichtiges Thema der anorganischen Chemie nahm E. v. Meyer erst verhältnismäßig spät in Angriff: die Versuche über das kolloidale Silber.<sup>1)</sup> Der Chirurg Credé hatte E. v. Meyer gefragt, ob man nicht das metallische Silber zur Ausnutzung seiner antiseptischen Wirkung irgendwie in Wasser löslich machen könne. Darauf regte E. v. Meyer die Darstellung des kolloidalen Silbers auf Grund der Carey Leaschen Arbeiten in der chemischen Fabrik von v. Heyden in Radebeul an. Das „Kollargol“ fand bald mannigfaltige Anwendung in der Heilkunde; die Untersuchungen dieser Substanz wurden für A. Lottermoser der Ausgangspunkt seiner ausgedehnten kolloid-chemischen Arbeiten.

Einen sehr nachhaltigen und weitreichenden Einfluß übte Kolbe auf E. v. Meyers organisch-chemische Arbeiten aus; 1875 führten sie gemeinschaftlich größere Versuchsreihen über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure<sup>2)</sup> aus. Auch zu seinen zahlreichen Arbeiten über die Polymerisationsprodukte der Nitrile (Kyanalkine und Dinitrile) wurde E. v. Meyer entweder von Kolbe direkt veranlaßt, oder indirekt durch das Studium der damals mehrere Jahrzehnte zurückliegenden Arbeiten, die Kolbe zusammen mit Frankland über die Nitrile veröffentlicht hatte. Von allen experimentellen Arbeiten, die E. v. Meyer in Angriff nahm, sind die über die Kyanalkine und die Dinitrile die wichtigsten und erfolgreichsten. Bis an sein Lebensende arbeitete er mit vielen Schülern ununterbrochen am Ausbau dieser Gebiete. Die bemerkenswertesten Ergebnisse dieser Arbeiten werden unten im Zusammenhange besprochen.

Das dritte Arbeitsgebiet, das E. v. Meyer aus Kolbes Händen übernahm, war das der Isatosäure. Als Kolbe starb, hatte er die ersten Teile einer erst kurz vorher in Angriff genommenen Untersuchung, die wohl als Vorarbeit zur Erforschung des Indigos gedacht war, zum Abschlusse gebracht.

<sup>1)</sup> A. Lottermoser u. E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 56, 241 (1897); 57, 540 (1898).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 12, 133 u. 178 (1875).

Kolbe hinterließ ausführliche Notizen über seine Beobachtungen, sowie eine kurze Einleitung für die im Journal zu veröffentlichende Abhandlung; außerdem hatte er seine Auffassung der Hauptergebnisse seinem Schwiegersohn im Gespräch mitgeteilt. Auf Grund dieses Materials veröffentlichte E. v. Meyer Kolbes Versuchsergebnisse und führte diese Untersuchungen mit mehreren Schülern noch einige Zeit weiter fort. Auch hier glückte ihm eine bemerkenswerte Entdeckung, über die auf S. 81 genaueres mitgeteilt wird.

Die Untersuchungen über das Verhalten der Alkyl- und der Arylcyanide, die E. v. Meyer mit den Arbeiten über die Dinitrile und die Kyanalkine begonnen hatte, wurden teils von ihm, teils von seinen Schülern nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Die merkwürdige Einwirkung von Natrium auf Benzotrinitril in Benzollösung untersuchte A. Lottermoser.<sup>1)</sup> Einige andere Arbeiten<sup>2)</sup> beschäftigen sich mit den Reaktionen, die sich zwischen Nitrilen, Natrium und Aminen oder Hydrazinen abspielen. Verschiedene Ringsynthesen heterocyclischer Verbindungen wurden hierbei aufgefunden. Ein anderer Teil dieser Untersuchungen betrifft Kondensationen von Benzylcyanid oder Cyanessigestern oder anderen, ähnlichen Substanzen mit Aldehyden, Ketonen oder Säureestern.<sup>3)</sup> Wieder eine andere Gruppe von Arbeiten<sup>4)</sup> berichtet über den auch von anderen Experimentatoren<sup>5)</sup> mehrfach bearbeiteten Benzolazocyanessig-

<sup>1)</sup> A. Lottermoser, dies. Journ. [2] 53, 143 (1896); 54, 113 (1896).

<sup>2)</sup> R. v. Walther, dies. Journ. [2] 50, 91 (1894); 67, 445 (1903); R. Engelhardt, ebenda 54, 143 (1896); R. v. Walther u. E. Krumbiegel, ebenda 67, 481 (1903).

<sup>3)</sup> J. T. Carrick, dies. Journ. [2] 42, 159 (1890); 45, 500 (1892); H. Fleischhauer, ebenda 44, 571 (1891); 47, 375 (1893); C. Bechert, ebenda 50, 1 (1894); Fr. Riedel, ebenda 54, 533 (1896); R. Walther u. P. G. Schickler, ebenda 55, 305 (1897); R. v. Walther u. A. Wetzlich, ebenda 61, 169 (1900); R. v. Walther u. L. Hirschberg, ebenda 67, 377 (1903); R. v. Walther, ebenda 83, 171 (1911).

<sup>4)</sup> F. Krückeberg, dies. Journ. [2] 46, 579 (1892); 47, 591 (1893); 49, 321 (1894); P. W. Uhlmann, ebenda 51, 217 (1895); P. Marquardt, ebenda 52, 160 (1895); H. Weissbach, ebenda 57, 206 (1898); 67, 395 (1903); W. Lax, ebenda 63, 1 (1901).

<sup>5)</sup> Literaturzusammenstellung s. bei C. Bülow u. P. Neber, Ber. 49, 2179 (1916).

ester und seine Isomeren. Auch W. Königs Arbeit<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Nitrilen auf Carbonsäuren ist hier zu nennen.

Weiterhin finden sich unter E. v. Meyers organisch-chemischen Arbeiten und unter denen seiner Schüler ziemlich viele aus ganz anderen Gebieten, die mit den Nitrilen gar nichts zu tun haben. Der Zweck vieler dieser Untersuchungen kann nicht mehr genau festgestellt werden; manche Arbeit mag durch den Wunsch veranlaßt worden sein, einem Doktoranden, der sich an einer allzu harten Nuß die Zähne ergebnislos ausgebissen hatte, in angemessener Frist zu einer ausreichenden Zahl „neuer Körper“ zu verhelfen. Einige andere Arbeiten, z. B. die über die p-Toluol-sulfonsäure und -sulfinsäure, über Salol, Veratrol und Dicyandiamid entstanden vielleicht, weil diese Stoffe für die Technik Bedeutung haben und von den chemischen Fabriken billig und in guter Beschaffenheit geliefert werden. Hiermit verband sich vielleicht bei E. v. Meyer der Wunsch, bei Gelegenheit der Arbeiten seiner Schüler diese Substanzen näher kennen zu lernen. Auf diese Veröffentlichungen näher einzugehen, würde hier zu weit führen. Nur auf eine Arbeit E. v. Meyers sei noch kurz hingewiesen<sup>2)</sup>: nämlich auf die über die Einwirkung von Jod auf Phenylhydrazin und die titrimetrische Bestimmung des letzteren.

Neben seinen experimentellen Arbeiten und seinen vielen anderen Pflichten fand E. v. Meyer vom Beginn seiner akademischen Laufbahn an immer noch Zeit zu einer recht umfangreichen literarischen Tätigkeit. Im Jahre seiner Habilitation (1874) ließ er eine Schrift über „die Explosivkörper und die Feuerwerkerei“ als Beitrag zu Bolleys Handbuch der chemischen Technologie<sup>3)</sup> erscheinen. Dann begann er die Vervollständigung des Kolbeschen Lehrbuchs der organischen Chemie, das vom Jahre 1854 an in einzelnen Abteilungen erschienen war. Die 1874 noch fehlende erste Abteilung des dritten Bandes übernahmen E. v. Meyer und A. Weddige; sie erschien 1878.<sup>3)</sup> Unmittelbar nach dieser Fertigstellung

<sup>1)</sup> W. König, dies. Journ. [2] 69, 1 (1904).

<sup>2)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 36, 115 (1887).

<sup>3)</sup> Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

des letzten Bandes dieses Werkes begann E. v. Meyer die ersten, schon veralteten Bände neu zu bearbeiten. Dies war eine sehr schwierige Aufgabe, denn die organische Chemie hatte sich seit dem Erscheinen der ersten Auflage außerordentlich entwickelt, und Kolbe war zunächst durchaus nicht geneigt, wesentliche Teile dieser Entwicklung als Fortschritte anzuerkennen. Daher war es in manchen Fällen recht schwer, seine Zustimmung zu den vielen notwendigen Änderungen zu erlangen. Der erste Band der E. v. Meyerschen Neubearbeitung erschien 1880, der zweite Band 1884.<sup>1)</sup> Einige kurze Veröffentlichungen im Journal für praktische Chemie<sup>2)</sup> beziehen sich auf diese Arbeiten am Lehrbuch. Nachdem E. v. Meyer in den folgenden Semestern mehrere Beiträge für die Stohmannsche Bearbeitung von Muspratts Handbuch der technischen Chemie<sup>1)</sup> verfaßt hatte, begann er im Jahre 1886 seine „Geschichte der Chemie“<sup>3)</sup> zu schreiben, das Buch, das in jeder Hinsicht als seine beste Leistung zu bezeichnen ist. Es war eine sehr glückliche Idee, eine kurze, aber doch möglichst vollständige Geschichte der Chemie bis zur Gegenwart zu schreiben. Daß ein Bedürfnis für dieses Buch vorlag, beweist die Zahl seiner Auflagen und der Übersetzungen in andere Sprachen.<sup>4)</sup> Die Schwierigkeit der Bewältigung des Stoffes nahm von Auflage zu Auflage zu, die einzelnen Teile der Chemie wuchsen von Jahr zu Jahr mit immer zunehmender Geschwindigkeit, und zu den schon seit langer Zeit bearbeiteten Gebieten kamen neue, wie die moderusten Teile der physikalischen Chemie, die Chemie der radioaktiven Stoffe, die schnell ungeahnte Bedeutung erlangten. E. v. Meyer verfolgte aufmerksam die Entwicklung aller dieser Gebiete; das Wachstum des Umfanges des Buches zeigt dies deutlich.<sup>5)</sup> Es ist erstaunlich, in wie hohem Maße er es verstand, von der Ent-

<sup>1)</sup> Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 29, 139 und 494 (1884).

<sup>3)</sup> Verlag von Veit & Co. in Leipzig.

<sup>4)</sup> Die 1. Auflage erschien 1889, die 2. 1895, die 3. 1905, die 4. 1914; ferner erschien eine von G. Mac Gowan besorgte englische Übersetzung in drei Auflagen, eine russische Übersetzung mit einem Geleitwort von Mendelejeff und eine italienische Übersetzung.

<sup>5)</sup> Die erste Auflage umfaßte 466 Seiten, die vierte 616 Seiten.

wicklung selbst der ihm ferner liegenden Gebiete in knappen Unrissen ein anschauliches Bild zu entwerfen. Andererseits ist die an einigen Stellen des Buches deutlich hervortretende konservative Gesinnung des Autors bemerkenswert. Zu den Arbeiten E. v. Meyers über die Geschichte der Chemie gehört auch die Herausgabe des Abschnittes Chemie des großen Sammelwerks „Kultur der Gegenwart“.<sup>1)</sup> Er selbst verfaßte das Vorwort und die zwei einleitenden historischen Abschnitte; für die übrigen Teile gewann er eine Reihe hervorragender Mitarbeiter. Auf seine Tätigkeit als Schriftleiter des „Journals für praktische Chemie“ sei hier nur kurz hingewiesen; auf S. 84 finden sich ausführlichere Angaben hierüber.

### Dinitrile und Kyanalkine.

Die erste organisch-chemische Aufgabe größeren Stils, die E. v. Meyer ins Auge faßte, war die Aufklärung der Entstehung und der Konstitution der Kyanalkine (1879). Im Laufe dieser recht schwierigen und zeitraubenden Untersuchungen entdeckte er 1888 eine Klasse von Substanzen, die bei der Kyanalkinbildung offenbar eine wichtige Rolle spielen, die sogenannten Dinitrile. Ihre Konstitution klärte E. v. Meyer sehr schnell auf. Erst hierdurch und durch die im folgenden Jahre (1889) durchgeführte Synthese eines wichtigen Kyanalkinderivates mittels einer von Pinner entdeckten Reaktion wurde das Kyanalkinproblem in seinen wichtigsten Teilen gelöst.

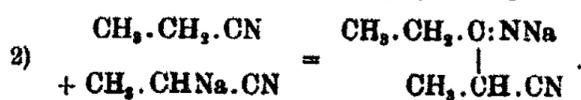
Es empfiehlt sich, zur Erleichterung der Übersicht bei der Besprechung dieser Arbeiten von der chronologischen Reihenfolge abzuweichen und vor den Kyanalkinen, die E. v. Meyer zuerst in Angriff nahm, die einfacher gebauten Dinitrile zu besprechen.

### Dinitrile.

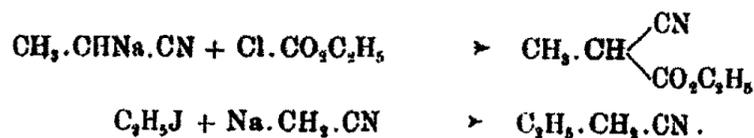
Die Kyanalkine, oder richtiger: ihre Natriumderivate entstehen, wenn Nitrile vom Typus des Aceto- oder Propionitrils mit Natrium am Rückflußkühler erhitzt werden. Da diese Reaktion sich bei Ausschluß von Verdünnungsmitteln so un-

<sup>1)</sup> Verlag von B. G. Teubner in Leipzig. 1913.

übersichtlich abspielt, daß ihre Deutung große Schwierigkeiten bereitete, führte E. v. Meyer den Versuch bei Gegenwart von wasserfreiem Äther oder Benzol aus.<sup>1)</sup> Es zeigte sich, daß unter diesen Umständen die Hälfte des Natriums in Cyanatrium übergeht unter gleichzeitiger Entwicklung der äquimolekularen Äthanmenge. Kyanäthin,  $C_{19}H_{16}N_3$ , oder Kyanäthinnatrium entsteht hierbei nicht. Ferner konnte E. v. Meyer nachweisen, daß in einem Zwischenstadium dieser Reaktion ein Atom Natrium in das Molekül des Cyanäthyls substituierend eintritt, und kam unter Berücksichtigung der sogleich zu besprechenden Eigenschaften des wichtigsten Reaktionsproduktes zu folgender Formulierung:



Die Entstehung des Propionitrilnatriums (vgl. Gleichung 1) ist sehr interessant. Sie wird dadurch bewiesen, daß aus Propionitril, Natrium und Chlorkohlensäureester in ätherischer Lösung  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester entsteht und aus Acetonitril, Natrium und Jodäthyl (auch in ätherischer Lösung) das Nitril der normalen Buttersäure:

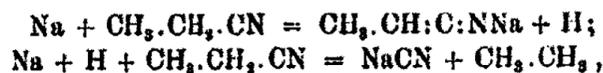


E. v. Meyer nahm daher an, daß das Metallatom im Propio- (bzw. Aceto-)nitrilnatrium am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom steht. Da man heutzutage die Beweiskraft solcher Reaktionen hinsichtlich der Bestimmung des Ortes des fraglichen Metallatoms viel niedriger einschätzt, als früher, wird man jetzt die Formel mit dem Natriumatom am Stickstoff,  $CH_3.CH:C:NNa$ , die z. B. mit dem Hinweis auf die Formel der Ketene gestützt werden kann<sup>2)</sup>, wohl mindestens mit demselben Recht in Betracht

<sup>1)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 37, 411 (1888); 38, 336 (1888); 39, 188, 544 (1889); 45, 63 (1892); 52, 81 (1895); R. Holtzwardt, dies. Journ. [2] 39, 230 (1889); R. Wache, dies. Journ. [2] 39, 245 (1889).

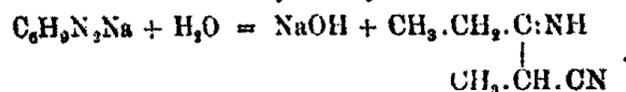
<sup>2)</sup> Vgl. auch Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. 1, 1, S. 486 (1907); W. Wislicenus u. Russ, Ber. 43, 2727 (1911).

ziehen dürfen, wie die mit dem Natrium am Kohlenstoff. Ferner muß noch ein Punkt hervorgehoben werden. Die Gleichung 1 faßt sicher mehrere nacheinander verlaufende Reaktionen in eine Zeile zusammen. Über die Einzelheiten dieser Reaktionsfolge kann man leider nur Vermutungen äußern. Das Schema:



postuliert eine etwas seltsam anmutende, gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Wasserstoff auf Propionitril. Bildet sich vielleicht zunächst Natriumwasserstoff, NaH? Oder tritt etwa im ersten Stadium Natrium an die Cyangruppe, ähnlich wie dies Schlenk<sup>1)</sup> für die Atomgruppe  $>\text{C}:\text{N}$ — nachgewiesen hat?

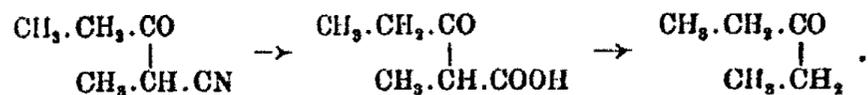
Die Konstitution des oben bereits erwähnten, aus Propionitril und Natrium entstehenden Hauptproduktes (Gleichung 2) legte E. v. Meyer mittels sehr einfacher Umsetzungen klar. Die in dem Niederschlag neben Cyannatrium enthaltene Natriumverbindung zerfällt mit Wasser in Natriumhydroxyd und eine von E. v. Meyer<sup>2)</sup> als Dipropionitril oder Propiodinitril oder dimolekulares Cyanäthyl bezeichnete Verbindung:



Durch Mineralsäuren wird Propiodinitril bei Zimmertemperatur in das Nitril der Propionylpropionsäure verwandelt, welches mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak Propiodinitril regeneriert:



Bei 150° zerlegt konzentrierte Salzsäure Propiodinitril, bzw. das zunächst aus ihm entstehende Propionylpropionsäurenitril nach dem Schema der Ketonspaltung der Acetessigsäure in Ammoniak, Kohlendioxyd und Diäthylketon:



<sup>1)</sup> W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael u. A. Thal, Ber. 47, 482 (1914).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 47, 105 (1893).

Die Beziehungen des Aminocrotonsäureesters zum Acetessigester:



sind denen des Propiodinitrils zum Propionylpropionsäurenitril (s. o.) ganz analog. Mit Rücksicht auf mögliche Tautomerie wird man also für Propiodinitril folgende zwei Formeln als gleichberechtigt betrachten dürfen:



Da der Aminocrotonsäureester Dimorphie zeigt, ist es bemerkenswert, daß auch das Acetodinitril oder Aminocrotonsäurenitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CN}$ , in zwei anscheinend monotropen Formen vorkommt, die sich hinsichtlich Schmelzpunkt und Löslichkeit sehr deutlich voneinander unterscheiden, im chemischen Verhalten aber übereinstimmen. Ob hier eine besonders labile Strukturisomerie (Desmotropie) oder Stereoisomerie oder Dimorphie vorliegt, ist noch unbestimmt. Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch zweier verschiedener Nitrile entstehen bei Gegenwart von Äther oder Benzol die sogenannten gemischten Dinitrile, z. B. aus Benzonnitril und Acetonitril das Benzoacetodinitril<sup>1)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CN}$ .

Die Dinitrile sind sehr reaktionsfähig. Trägt man Natrium in geschmolzenes Propiodinitril ein, so bildet sich zunächst jedenfalls Propiodinitrilsnatrium, aber in so heftiger Weise, daß Cyanäthyl abdestilliert und Kyanäthin entsteht (s. u.). Propiodinitrilsnatrium zerfällt hierbei also, wenigstens zum Teil, in Propionitril und Propionitrilsnatrium. Halogenalkyle<sup>2)</sup> wirken auf die Natriumsalze der Dinitrile wie auf Natriumacetessig-

<sup>1)</sup> R. Holtzwardt, dies. Journ. [2] 39, 242 (1889).

<sup>2)</sup> Hanriot u. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 1, 170, 548 (1889); Compt. rend. 108, 1171 (1889); Bouveault, Compt. rend. 111, 572 (1890); Bull. soc. chim. [3] 4, 635, 642 (1890); vgl. hierzu E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 544 (1889); Ernst Mohr, L. Kraft, E. Marx, G. Warnecke, W. Schenke, L. Schmidt u. F. Meyer, dies. Journ. [2] 90, 189 (1914).

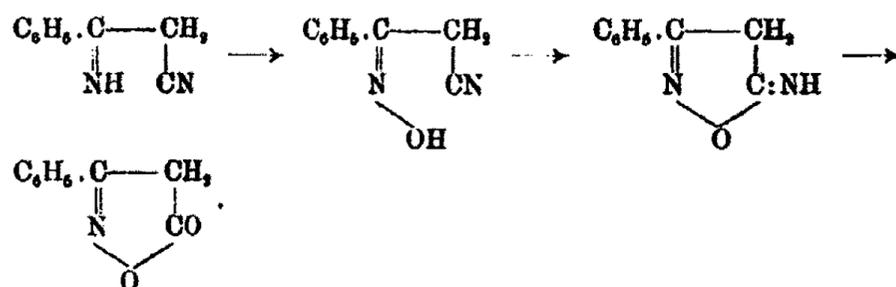


22 Zur Erinnerung an Ernst v. Meyer.

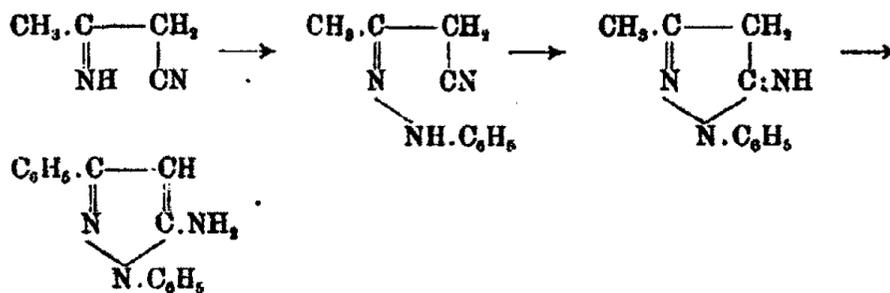
ester ein (oder genauer: wie auf Natriumoxycrotonsäureester):  
das Alkyl tritt an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom:



Auch Acyle treten bei der Umsetzung von Dinitrilen mit Säurechloriden häufig, aber nicht immer, an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom.<sup>1)</sup> Bei vielen Reaktionen entstehen aus Dinitrilen heterocyclische Verbindungen. So liefert z. B. Benzoacetodinitril mit Hydroxylamin über das nicht isolierte, oder nicht isolierbare Oxim Phenylisoxazonimid, das sich leicht in Phenylisoxazon umwandeln läßt<sup>2)</sup>:



Die analog darstellbaren Hydrazone und Phenylhydrazone lagern sich sehr leicht in Pyrazolonimide bzw. Aminopyrazole um:<sup>3)</sup>

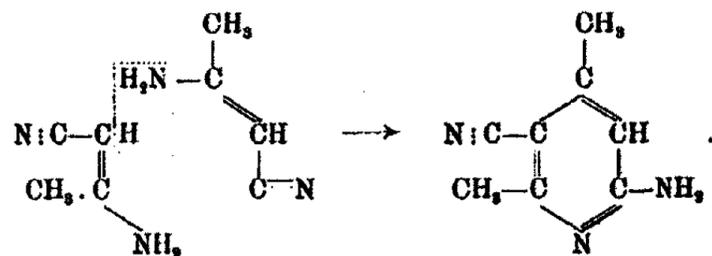


<sup>1)</sup> Vgl. z. B.: P. S. Burns, dies. Journ. [2] 47, 105 (1898).

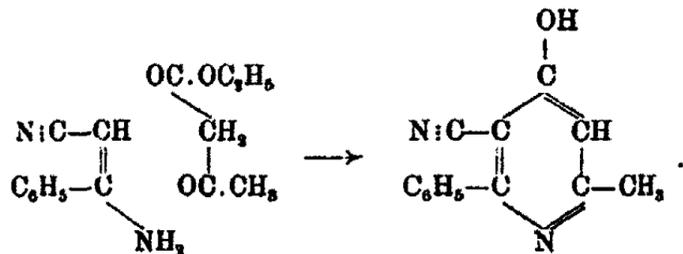
<sup>2)</sup> P. S. Burns, dies. Journ. [2] 47, 120—131 (1898).

<sup>3)</sup> Bouveault, Compt. rend. 111, 572 (1890); P. S. Burns, dies. Journ. [2] 47, 131 (1898); R. v. Walther, ebenda 55, 137 (1897); O. Seidel, ebenda 55, 129 (1898); Ernst Mohr u. Ludwig Schmidt, ebenda 79, 1 (1909); Ernst Mohr, L. Kraft, E. Marx, G. Warnecke, W. Schenke, L. Schmidt u. F. Meyer, ebenda 90, 223, 509 (1914); E. v. Meyer u. R. Friedrich, ebenda 90, 1 (1914); E. v. Meyer u. Elisabeth Spreckels, ebenda 92, 180—189 (1915).

Von den Synthesen sechsgliedriger Heterocyclen möge hier zunächst die Kyanäthinsynthese genannt werden (vgl. S. 27), und dann einige besonders einfache und durchsichtige Pyridinsynthesen. Aus Acetodinitril entsteht unter dem Einfluß ammoniakabspaltender Reagentien (Acetylchlorid, Phosgen, Chlor-kohlensäureester) 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-aminopyridin:<sup>1)</sup>



In bekannter Weise kann die Aminogruppe dieses Pyridinderivates gegen Hydroxyl, Chlor, Methoxyl und Wasserstoff ausgetauscht werden. Der Konstitutionsbeweis stützt sich im wesentlichen auf den von Moir<sup>2)</sup> durchgeführten Abbau des 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-oxypyridins in das von Hantzsch dargestellte Pseudolutidostyryl. Auch aus Acetessigester und Dinitrilen können Pyridinderivate entstehen:<sup>3)</sup>

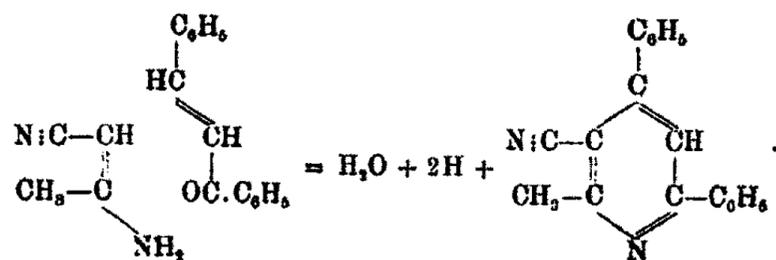


Die Reaktion mit ungesättigten Ketonen<sup>3)</sup> vom Typus des Benzalacetophenons führt nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, zu Dihydropyridinderivaten, sondern direkt zu Pyridinderivaten:

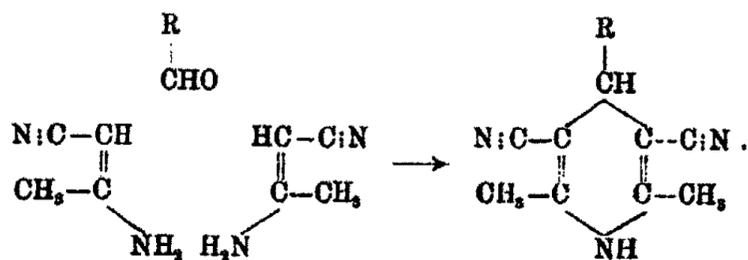
<sup>1)</sup> Holtzwardt, dies. Journ. [2] 39, 236 (1889); E. v. Meyer, ebenda 52, 86 (1895); E. v. Meyer, W. Henning u. C. Starke, ebenda 78, 515 (1908); E. v. Meyer, P. Berge u. R. Oehler, ebenda 90, 29 (1914).

<sup>2)</sup> Moir, Journ. Chem. Soc. 81, 100 (1902); Chem. Centr. 1901, I, S. 1053; 1902, I, S. 426; Hantzsch, Ber. 17, 2904 (1884).

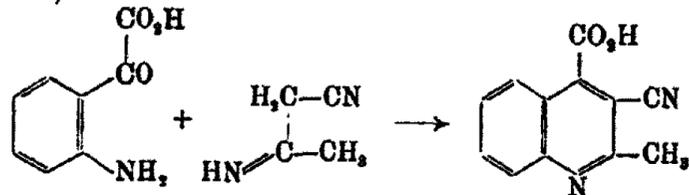
<sup>3)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 70, 560 (1904); E. v. Meyer u. C. Irmischer, ebenda 78, 523 (1908).



Die beiden Wasserstoffatome werden durch irgend welche bisher noch nicht näher untersuchte Nebenreaktionen verbraucht. Aldehyde kondensieren sich mit Dinitrilen<sup>1)</sup> ganz ähnlich wie mit Acetessigester und Ammoniak zu Dihydropyridindicarbonsäurenitrilen. Der Reaktionsverlauf ist dem der Pyridinsynthese von Hantzsch sehr ähnlich:



Die beiden „Hydro“-Wasserstoffatome können mittels salpetriger Säure leicht wegoxydiert werden; dagegen sind die Cyangruppen außerordentlich widerstandsfähig. Auch Ketone können in dieser Weise mit Dinitrilen zu Dihydropyridinderivaten kondensiert werden. *o*-Aminobenzaldehyd, *o*-Aminoacetophenon und Isatinsäure liefern mit Dinitrilen Derivate des  $\beta$ -Cyanchinolins:<sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 101 (1895); Ernst Mohr, ebenda 56, 125 (1897); E. v. Meyer u. M. Kleinstück, ebenda 78, 507 (1908); E. v. Meyer, K. Wagner u. Elisabeth Spreckels, ebenda 92, 174 (1915). Vgl. ferner die Dissertationen von W. Schneider, O. Strumpf, F. Flächer, W. Gössling, Heidelberg 1902–1903.

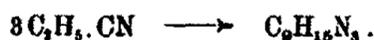
<sup>2)</sup> R. v. Walther, dies. Journ. [2] 67, 504 (1909); E. v. Meyer u. G. Hänsel, ebenda 90, 22 (1914); vgl. hierzu auch W. Pfitzinger, ebenda 56, 283 (1897) und C. Engelhard, ebenda 57, 467 (1898).

Der Konstitutionsbeweis ergibt sich aus dem Abbau zum Chinaldin. Auch bei diesen  $\beta$ -Cyanchinolinderivaten ist die Cyangruppe so widerstandsfähig, daß zur Verseifung stundenlanges Kochen mit sehr konzentrierter Natronlauge oder Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr nötig ist.

Es würde zu weit führen, alle Synthesen heterocyclischer Verbindungen hier aufzuzählen, die mit Dinitrilen durchgeführt wurden. Die hier besprochenen Beispiele zeigen die außerordentliche Reaktionsfähigkeit und die nahe Verwandtschaft dieser Substanzklasse mit dem Acetessigester schon deutlich genug.

#### Kyanalkine.

Frankland und Kolbe<sup>1)</sup> hatten schon 1847 beobachtet, daß Cyanäthyl sich unter dem Einfluß von Natrium oder Kalium zu einer Base, dem sogenannten Kyanäthin, polymerisiert:



1869 stellte Bayer<sup>2)</sup> beim Acetonitril denselben Reaktionsverlauf fest:



E. v. Meyers Versuche über die Kyanalkine begannen im Jahre 1879.<sup>3)</sup> Er untersuchte zunächst das Kyanäthin, das als das bestuntersuchte Kyanalkin hier als Beispiel gewählt werden möge. Eine von E. v. Meyer verfaßte zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Versuchsergebnisse findet man in den Berichten der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften.<sup>4)</sup> Der Besprechung des Reaktionsmechanismus möge der Konstitutionsbeweis des Hauptproduktes<sup>5)</sup> dieser Reaktion vorausgeschickt werden. Erhitzt man Kyanäthin mit Salzsäure einige Stunden lang auf 180—200° oder behandelt man es in Eisessiglösung mit den bekannten braunen Stickoxyden, so wird eine Amidogruppe gegen Hydroxyl aus-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 65, 269 (1847).

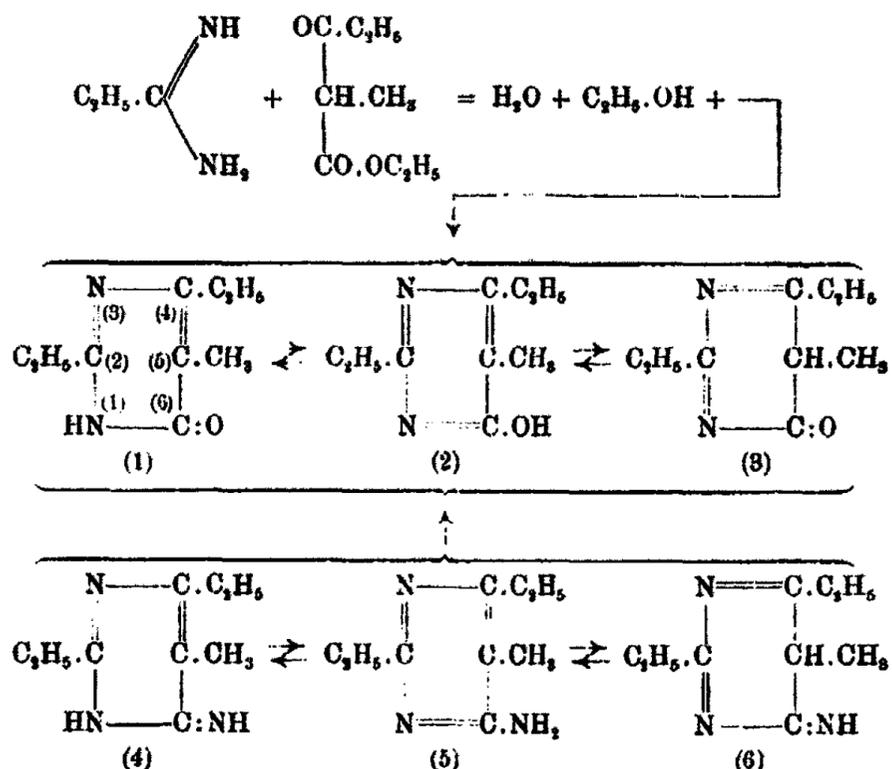
<sup>2)</sup> Ber. 2, 319 (1869); 4, 176 (1871).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 19, 484 (1879); 22, 261 (1880).

<sup>4)</sup> Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. 57, 324 (1905); Chem. Centr. 1906, I, S. 941.

<sup>5)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 267 (1880); 26, 342 (1882).

getauscht oder, was auf dasselbe hinauskommt, eine Imido-  
gruppe gegen ein Sauerstoffatom. Die so entstehende, von  
E. v. Meyer als „Oxybase“ bezeichnete Verbindung ist nun  
5-Methyl-2,4-diäthyl-6-oxypyrimidin (1 bzw. 2 oder 3), denn  
sie entsteht bei einer von Pinner<sup>1)</sup> einige Jahre vorher auf-  
gefundenen Reaktion aus Propionamidin und Propionylpropion-  
säureester<sup>2)</sup> unter Austritt von Wasser und Alkohol:



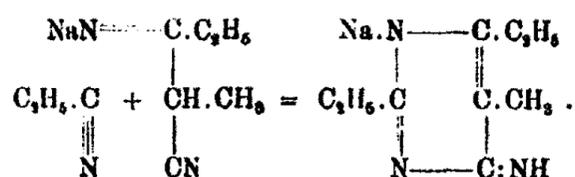
Die drei Formeln (1), (2) und (3) sind mit Rücksicht auf mög-  
liche Tautomerie als gleichwertig zu betrachten. Für das  
Kyanäthin ergeben sich nach dem oben Gesagten demnach  
die drei Konstitutionsformeln (4), (5) und (6). Neben den For-  
meln (1) und (4) sind ferner noch zwei andere, sehr ähnliche  
in Betracht zu ziehen, in denen die eine Doppelbindung im  
Ring statt in 2-, 3-Stellung zwischen 1 und 2 steht und das  
vereinzelte Wasserstoffatom am Stickstoffatom Nr. 3 (vgl. hierzu  
das N-Alkylpyrimidon (13)). Ein Argument gegen die Formel (6)

<sup>1)</sup> Pinner, Ber. 17, 2519 (1884).

<sup>2)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 156, 262 (1889).

wird weiter unten erwähnt. Der meist gebrauchte rationelle Name des Kyanäthins, 5-Methyl-2,4-diäthyl-6-aminopyrimidin, entspricht der Formel (5).

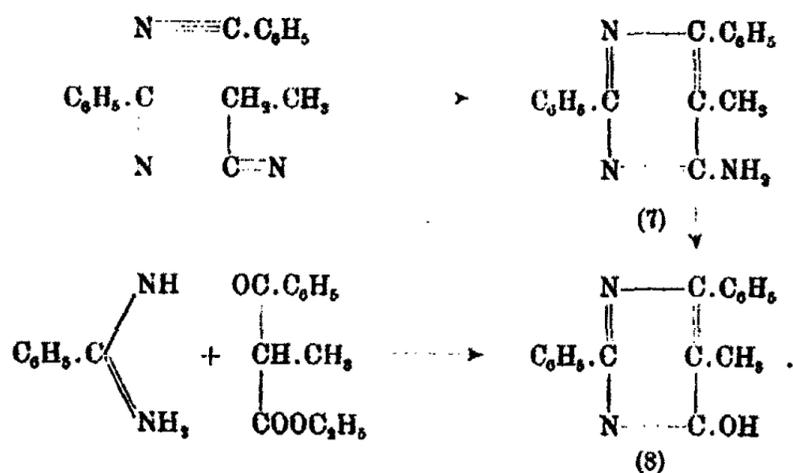
Der Mechanismus der Bildung des Kyanäthins ist zum größten Teil aufgeklärt.<sup>1)</sup> Zur Darstellung des Kyanäthins erhitzt man überschüssiges Cyanäthyl in einer Kohlensäureatmosphäre mit metallischem Natrium bis zum völligen Verbrauch des Metalls. Hierbei geht ein Drittel des Natriums in Cyannatrium über unter Bildung der äquimolekularen Menge Äthan. Zunächst entsteht also offenbar Dipropionitrilnatrium (vgl. S. 19). Wahrscheinlich folgt hierauf der Zusammentritt von Propionitril mit Dipropionitrilnatrium zu Kyanäthinnatrium etwa in folgender Art:



Zum Schluß kann Propionitril auf Kyanäthinnatrium unter Bildung von Propionitrilnatrium und freiem Kyanäthin einwirken. Welche Natriumverbindungen im Reaktionsprodukt neben Cyannatrium vorhanden sind, ist noch nicht ganz klar. Wie bei manchen anderen, ähnlichen Reaktionen, kann man bei der Darstellung des Kyanäthins das metallische Natrium durch trockenes Natriumalkoholat oder Natriumamid ersetzen; Äthan und Cyannatrium entsteht in diesem Falle natürlich nicht oder nur in ganz geringer Menge. Eine wichtige Stütze für die hier dargelegte Theorie der Kyanäthinbildung ist die Tatsache, daß das aus Propionitril und Natrium in ätherischer Lösung entstehende Gemisch von Cyannatrium und Dipropionitrilnatrium mit oder ohne Propionitril bei etwa 150° Kyanäthin (bzw. dessen Natriumderivat) liefert. Der Umstand, daß zur Kyanäthinbildung der Zusatz von Propionitril nicht un-

<sup>1)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 262 (1880); 37, 412 (1888); 38, 584 (1888); 39, 194 (1889); Rob. Wache, ebenda 39, 246 (1889); R. Schwarze, ebenda 42, 1 (1890); G. Herfeldt, ebenda 53, 246 (1896); E. v. Meyer, Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. 57, 324 (1905); Chem. Centr. 1906, I, S. 941.

bedingt nötig ist, zeigt, daß bei 150° wenigstens ein Teil des Dipropionitrilnatriums in Propionitril und Propionitrilnatrium zerfällt. Auch „gemischte“ Kyanalkine kann man darstellen entweder durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch verschiedener Nitrile oder in der Weise, daß man ein Nitril in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt und das so bereitete Gemisch von Cyannatrium und Dinitrilsnatrium mit einem anderen Nitril auf höhere Temperatur erhitzt. Zum Beispiel kann man nach diesen Methoden aus Propionitril und Benzotrinitril das 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-aminopyrimidin (7) aufbauen, dessen Konstitution sich daraus ergibt, daß es mit salpetriger Säure oder Salzsäure in ein auch aus Benzamidin und Methylbenzoylessigester darstellbares Oxypyrimidin (8) übergeführt werden kann:<sup>1)</sup>



Dieses Beispiel zeigt, daß im Gemisch mit Nitrilen von der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  auch Nitrile anderer Art, wie zum Beispiel Benzotrinitril,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ , zu gemischten Kyanalkinen zusammentreten können. Das ist deswegen bemerkenswert, weil Benzotrinitril oder Isopropylcyanid<sup>2)</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CN}$ , mit Natrium keine Kyanalkine zu liefern vermögen. Es scheint also für die Entstehung der Kyanalkine notwendig zu sein, daß mindestens eines der drei Nitrilmoleküle am  $\alpha$ -Kohlenstoff-

<sup>1)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 195 (1889); 40, 303 (1889); R. Schwarze, ebenda 42, 9, 16 (1890).

<sup>2)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 37, 400 (1888); R. Schwarze, ebenda 42, 4 (1890).

atom zwei Wasserstoffatome besitzt ( $R.CH_2.CN$ ); diese Beobachtung spricht nicht gerade zugunsten der Formel (6).

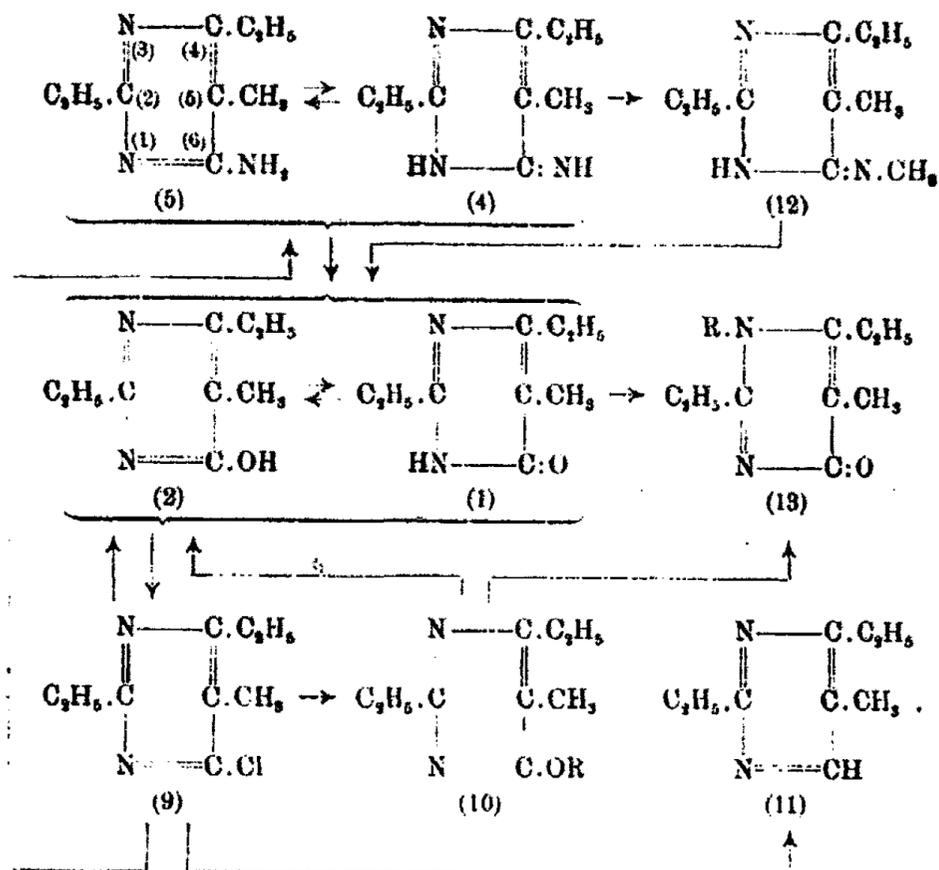
Das 2,4-Diäthyl-5-methyl-6-oxypyrimidin (1 bzw. 2 auf S. 30), die sogenannte „Oxybase des Kyanäthins“, liefert mit Phosphorpentachlorid<sup>1)</sup> das entsprechende Chlorpyrimidin (9), das durch Erwärmung mit Schwefelsäure wieder in das Oxypyrimidin (1 bzw. 2) zurückverwandelt werden kann. Gegen wäßrige Kalilauge ist das Chloratom des Chlorpyrimidins sehr widerstandsfähig; durch alkoholisches Kali oder Natriummethylat wird es aber schnell gegen Alkoxy ausgetauscht. Das so entstehende Äthoxyypyrimidin (10;  $R = C_2H_5$ ) regeneriert bei etwa 200° mit rauchender Salzsäure das Oxypyrimidin (1 bzw. 2). Mit alkoholischem Ammoniak liefert das Chlorpyrimidin (9) bei 220° Kyanäthin (4 bzw. 5). Mittels Zink und Salzsäure erhält man ferner aus dem Chlorpyrimidin (9) das 2,4-Diäthyl-5-methylpyrimidin (11), das einfachst gebaute Pyrimidinderivat dieser ganzen Reihe.

Bemerkenswert sind die Alkylierungen<sup>2)</sup>: bei der Methylierung des Kyanäthins (4 bzw. 5) tritt ein Methyl, und zwar nur eines an das am 6. Kohlenstoffatom stehende Stickstoffatom; denn dieses Methylderivat (12) ist widerstandsfähig gegen salpetrige Säure und wird von Salzsäure bei 180° in Methylamin und das Oxypyrimidin (1 bzw. 2) gespalten. Auch für dieses Methylcyanäthin (12) kommen mehrere Strukturformeln in Betracht, die hier nicht besprochen zu werden brauchen. Das Oxypyrimidin hat außer den Eigenschaften einer recht schwachen Base auch die eines Phenols oder Dicarbonsäureimids; es löst sich in wäßriger Alkalilauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Mit Jodalkylen liefert es in Alkalilaugen unlösliche N-Alkylpyrimidone (13), die mit den gleich zusammengesetzten Alkoxyypyrimidonen (10) isomer, nicht identisch sind. Das N-Methylpyrimidon (13;  $R = CH_3$ ) liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methylamin und in geringer Menge eine Substanz, die vielleicht Dipropionylmethylamid,  $(CH_3.CH_2.CO)_2N.CH_3$ , ist. Bei der Alkylierung des

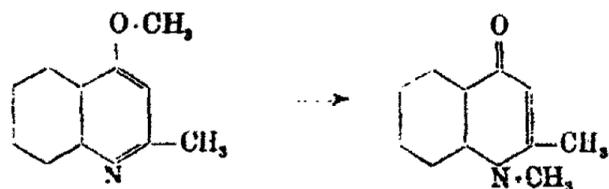
<sup>1)</sup> Zu diesen Umwandlungen der Kyanäthinderivate s. E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 261 (1880); 26, 337 (1882).

<sup>2)</sup> Zu den Alkylierungen s. E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 266 (1880); 26, 343—346, 348—355, 365 (1882); 39, 270—272 (1889).





Oxypyrimidins (1 bzw. 2) tritt also das Alkyl zweifellos an eines der beiden Stickstoffatome. Die hier gegebene Formulierung, bei der das Alkyl am Stickstoffatom Nr. 3 steht, ist nicht die einzig mögliche; das Alkyl könnte vielleicht auch an dem anderen Stickstoffatom stehen. Das aus dem Chlorpyrimidin (9) mit Natriummethylat darstellbare Methoxypyrimidin (10; R = CH<sub>3</sub>) lagert sich bei 270° zum größeren Teil in das N-Methylpyrimidon (13; R = CH<sub>3</sub>) um, ganz ähnlich wie  $\gamma$ -Methoxychinaldin sich in N-Methylchinaldon verwandelt:



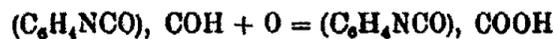
Zwischen den Alkoxypyrimidinen (10) und den N-Alkylpyrimidonen (13) scheinen noch andere Beziehungen zu bestehen:

bei der Alkylierung des Oxypyrimidins (1 bzw. 2) in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Alkyljodiden oder bei der Umsetzung seines Silbersalzes mit Halogenalkylen scheinen neben dem am Stickstoff alkylierten Hauptprodukte (13) geringe Mengen des isomeren Alkoxypyrimidins (10) zu entstehen.

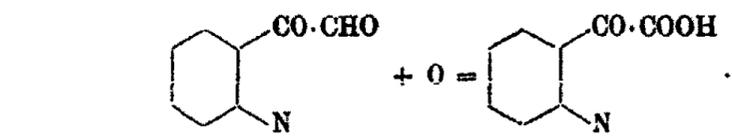
Die hier besprochenen Umwandlungen des Kyanäthins und seiner Derivate haben nach verschiedenen Richtungen Ähnlichkeit mit den Umsetzungen vieler anderer heterocyklischer Verbindungen, z. B. des Isatins und der Purinderivate. Unsere jetzige Kenntnis der auf diesen Gebieten immer wiederkehrenden Tautomerieerscheinungen gestattet heute eine hinreichend sichere und verhältnismäßig recht einfache Deutung der Versuchsergebnisse, die vor 30—35 Jahren verwirrend und höchst widerspruchsvoll erscheinen mußten, ganz besonders einem Schüler Kolbes, der den damals noch nicht sehr zahlreichen Beobachtungen dieser Art und den in mancher Hinsicht noch unfertigen, theoretischen Deutungsversuchen mißtrauisch, wenn nicht gar direkt ablehnend gegenüberstand. Es unterliegt keinem Zweifel, daß insoweit, als der Einfluß der Schulung reicht, ein Schüler Kolbes diesen Problemen gegenüber eine schwierigere Stellung hatte, als ein Schüler Kekulé oder Baeyers.

#### Isatosäure.

Kurz vor seinem Tode hatte Kolbe<sup>1)</sup> Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Isatins begonnen. Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure erhielt er eine Substanz anscheinend sauren Charakters, die er Isatosäure nannte. Kolbe vermutete, daß Isatin „Stickstoffbenzoylformyl“, und Isatosäure die zu diesem Aldehyd gehörige Säure sei:

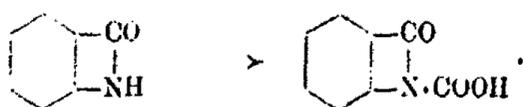


oder, übersetzt in die Schreibweise der Strukturchemie:



<sup>1)</sup> H. Kolbe, dies. Journ. [2] 30, 84, 124 (1884).

Daß die Annahme des einwertigen Stickstoffatoms selbst Kolbe, dem geschworenen Feinde der Lehre von der konstanten Valenz, hier etwas kühn erschien, zeigt der in der vorläufigen Mitteilung enthaltene Hinweis auf die noch unentschiedene Frage, ob das Molekulargewicht der Isatosäure nicht vielleicht verdoppelt werden muß, ob sie ein- oder zweibasisch ist. Gerade als Kolbe die Untersuchung der Einwirkung der Säuren, Basen und des Wassers auf Isatosäure im wesentlichen abgeschlossen hatte, ereilte ihn der Tod. E. v. Meyer veröffentlichte die Ergebnisse dieser Versuche nach Kolbes Aufzeichnungen.<sup>1)</sup> In dem Schlußabsatze, der nach Kolbes mündlichen Äußerungen niedergeschrieben worden war, wurde die Annahme des einwertigen Stickstoffatoms aufrecht erhalten. Aber gleich in den ersten Zeilen der dieser Abhandlung unmittelbar folgenden Mitteilung (a. a. O., S. 484), in der E. v. Meyer über seine Fortsetzung der Kolbeschen Versuchsreihe berichtet, nimmt die Sache eine ganz andere Wendung. E. v. Meyer und G. Schmidt machten die experimentell nicht ganz einfache Entdeckung<sup>2)</sup>, daß die Isatosäure identisch mit der sogenannten Anthranilcarbonsäure ist, einer Säure, die Friedländer und Wleügel<sup>3)</sup> aus Anthranil und Chlorkohlensäureester bei 140° gewonnen hatten:



Daher wurde von nun an die Isatosäure als Anthranilcarbonsäure aufgefaßt und formuliert. Einige Jahre später erfolgte jedoch auf diesem Gebiete wieder eine Umwälzung, sehr wahrscheinlich die letzte. Es zeigte sich, daß man aus der Friedländer-Wleügel'schen Synthese keinen sicheren Schluß auf die Konstitution der sogenannten Anthranilcarbonsäure ziehen kann, und daß diese „Säure“ gar keine Carbonsäure, sondern das Anhydrid einer Dicarbonsäure ist.<sup>4)</sup> Das wichtigste Be-

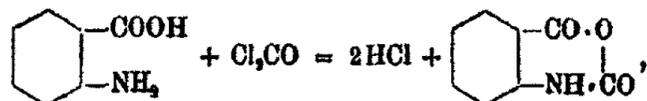
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 30, 467 (1884).

<sup>2)</sup> E. v. Meyer und G. Schmidt, dies. Journ. [2] 36, 386 ff. (1887).

<sup>3)</sup> Friedländer und Wleügel, Ber. 16, 2227 (1883).

<sup>4)</sup> Zur Anhydridformel s. Niementowsky und Rozańsky, Ber. 22, 1673 (1889).

weisstück war hier die Erdmannsche Synthese<sup>1)</sup> aus Anthranilsäure und Chlorkohlenoxyd:



welche zur Folge hatte, daß man Kolbes Isatosäure und die Friedländer-Wiegelsche Anthranilcarbonsäure jetzt Isatosäureanhydrid nennt. Die übrigen Versuche E. v. Meyers und seiner Schüler<sup>2)</sup> über Isatosäureanhydrid brachten im wesentlichen Vervollständigungen der Kolbeschen Versuche, z. B. die Einwirkung von Alkoholen auf Isatosäureanhydrid, Übertragung auf das aus p-Toluidin bereitete p-Methylisatosäureanhydrid, sowie auf die Halogenderivate des Isatosäureanhydrids und ähnliches mehr. Auch Weddige wurde durch Kolbes Arbeiten veranlaßt, dieses Gebiet ungefähr gleichzeitig mit E. v. Meyer zu bearbeiten.<sup>3)</sup> Auf die Bedeutung des Isatosäureanhydrids als Zwischenprodukt bei der technischen Darstellung der Anthranilsäure aus Phthalimid<sup>4)</sup> sei hier nur kurz hingewiesen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das kompliziert zusammengesetzte Produkt, welches E. v. Meyer und G. Schmidt aus Isatosäureanhydrid in heißer Eisessiglösung erhielten<sup>5)</sup>, mit den von H. Meyer dargestellten Polyanthranoylanthranilsäuren<sup>6)</sup>,  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}-\dots-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ , nahe verwandt ist.

<sup>1)</sup> Ernst Erdmann, Ber. 32, 2159 (1899).

<sup>2)</sup> W. Panaotović, dies. Journ. [2] 31, 122 (1885); E. v. Meyer und Th. Bellmann, ebenda 33, 18 (1886); R. Dorsch, ebenda S. 32; W. Panaotović, ebenda S. 57; E. v. Meyer und G. Schmidt, dies. Journ. [2] 36, 370 (1887).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B.: A. Weddige, dies. Journ. [2] 31, 124 (1885); 36, 141 (1887); A. Weddige und M. Körner, ebenda S. 155; A. Weddige und H. Finger, dies. Journ. [2] 35, 282 (1887); ebenda 37, 431 (1888); H. Finger, ebenda 48, 92 (1893).

<sup>4)</sup> D. R. P. 127138 (Höchstes Farbwerke); Chem. Centralblatt 1902, I, 78; Ber. 39, 1057 (1906); dies. Journ. [2] 79, 281 (1909); 80, 1 (1909); Hans Meyer, Ber. 39, 1451 (1906).

<sup>5)</sup> E. v. Meyer und G. Schmidt, dies. Journ. [2] 36, 880 (1887).

<sup>6)</sup> Hans Meyer, Ann. Chem. 351, 267 (1907).

**Journal für praktische Chemie.**

Die Schriftleitung des im Jahre 1834 von Otto Linné Erdmann gegründeten Journals für praktische Chemie war nach dem Tode der beiden ersten Herausgeber Erdmann und Werther mit Anfang des Jahres 1870 in die Hände Kolbes übergegangen. Hiermit begann die „neue Folge“ des Journals; ihr erster Band trägt zugleich die Nummer 109 der mit dem Jahre 1834 beginnenden Numerierung, eine Doppelnumerierung, die sich bis heute erhalten hat. Neun Jahre redigierte Kolbe das Journal allein. Auf dem Titelblatt des 19. Bandes der neuen Folge, des ersten Bandes des Jahres 1879, erschien zum ersten Male E. v. Meyers Name neben dem Kolbes. E. v. Meyer hatte, wie er in seinen Erinnerungen schreibt, von nun an alle Eingänge zu prüfen und in zweifelhaften Fällen Kolbe vorzulegen. „Die Eigenart des Meisters, sein zähes Festhalten an dem, was er für gut hielt, seine heftige Abneigung gegen das, was er als modernes Unkraut bezeichnete, seine scharfe Feder, die keinen noch so berühmten Gegner schonte, machten es dem Mitarbeiter nicht leicht, die Aufnahme tüchtiger Abhandlungen, deren Gegenstand Kolbe fern lag, durchzusetzen. Zuweilen gelang es mir, ihn zu bewegen, in seiner Kritik maßvoller zu sein, als dies bei der ersten Niederschrift der Fall war. Meist scheiterten die Milderungsversuche daran, daß Kolbe das Recht für sich in Anspruch nahm, die Dinge beim rechten Namen zu nennen. Die Wahrheit ging ihm über alles.“ Diese gemeinsame Schriftleitung dauerte nur sechs Jahre, da Kolbe im November 1884 plötzlich starb. E. v. Meyer stand nun vor der schwierigen Frage, was aus dem Journal werden solle. Kolbes scharfe Kritik hatte so manchen dem Journal entfremdet, der unter anderen Umständen diese Zeitschrift vielleicht gern gefördert hätte. Hauptsächlich aus Pietät gegen seinen Lehrer, dessen Lieblingswunsch die Erhaltung seiner Zeitschrift war, übernahm E. v. Meyer trotz abratender Stimmen dennoch die schwierige Aufgabe, die Schriftleitung ganz allein weiter fortzuführen. In diesem Entschlusse bestärkte ihn die Bereitwilligkeit einer stattlichen Zahl berühmter Autoren<sup>1)</sup> des In-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 31, erstes Blatt (ohne Seitenzahl) (1885).

und Auslandes, die früher bereits im Journal publiziert hatten und nun im Verein mit neuen Mitarbeitern der Zeitschrift ihre Unterstützung zusagten. Zur Kennzeichnung des Nachwuchses genügt es, den Namen eines einzigen der „neuen Mitarbeiter“ zu nennen: Th. Curtius.<sup>1)</sup> E. v. Meyer wurde bei der Führung der Redaktionsgeschäfte durch seine ausgedehnten persönlichen Beziehungen gewiß oft sehr wirksam unterstützt. Durch regelmäßigen Besuch der Naturforscherversammlungen hatte er allmählich fast alle in akademischer Stellung tätigen Chemiker deutscher Zunge kennen gelernt. Redaktionsnöte sind ihm trotzdem natürlich nicht erspart geblieben. Manchmal mag er wohl an Manuskriptmangel gelitten haben; später kam aber das Gegenteil. Die in den letzten Jahren vor dem Kriege immer gewaltiger anschwellende Hochflut wissenschaftlicher Produktion konnte nur dadurch bewältigt werden, daß am Schluß der Jahre 1911 und 1913 je ein sehr dickes Sonderheft ausgegeben wurde, das die Bände 84 und 88 um etwa die Hälfte vergrößerte. Selbstverständlich förderte E. v. Meyer nach Kräften alle Bestrebungen zur Verminderung des Umfanges der Veröffentlichungen. Mit gutem Beispiel ging er selbst voran; den Inhalt dreier Dissertationen konzentrierte er einmal<sup>2)</sup> auf den sehr geringen Raum von 17 Druckseiten. J. Bredts zweckmäßiger Vorschlag<sup>3)</sup> zur Platzersparnis bei der Mitteilung der Analysenergebnisse erschien zuerst im Journal für praktische Chemie und fand bei E. v. Meyer lebhaften Anklang und kräftige Förderung. Das von M. M. Richter 1884 in den „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen“ zum ersten Male angewandte, sehr zweckmäßige Prinzip der Registrierung organisch-chemischer Verbindungen wurde 1898 in den Jahresregistern der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft<sup>4)</sup> eingeführt; das Journal für praktische Chemie und Liebigs

<sup>1)</sup> Curtius' erste Publikationen erschienen in diesem Journal [2] 24, 225 und 239 (1881).

<sup>2)</sup> E. v. Meyer, P. Fischer, A. Nicolaus und Fr. Näbe, dies. Journ. [2] 82, 521 (1910).

<sup>3)</sup> J. Bredt, dies. Journ. [2] 83, 397 (1911).

<sup>4)</sup> Ber. 31, 3368 (1898).

Annalen der Chemie<sup>1)</sup> folgten mit derselben Einrichtung im Jahre 1899.<sup>2)</sup>

In diesem Zusammenhange sei erwähnt, daß E. v. Meyer in seiner Eigenschaft als Schriftleiter des Journals im April 1892 in Genf an der Versammlung zur Verbesserung der organisch-chemischen Nomenklatur teilnahm. Der Meinungsaustausch mit so vielen berühmten Chemikern fast aller Kulturvölker war höchst anregend, das Ergebnis der Verhandlungen jedoch nicht allzu groß.

Abgesehen davon, daß mit Kolbes Tod die scharfe Kritik selbstverständlich aus dem Journal verschwand, erhielt sich der Charakter des Journals unter E. v. Meyers Schriftleitung fast unverändert. Neben umfangreichen Arbeiten schweren Kalibers erschienen kürzere, mitunter auch vorläufige Mitteilungen, neben rein experimentellen Arbeiten auch solche von mehr theoretisierender Richtung. Organisch-chemische Arbeiten wechselten in bunter Reihenfolge ab mit anorganischen und analytischen. Nur die physikalisch-chemischen Mitteilungen wurden nach der Gründung der physikalisch-chemischen Zeitschriften im Journal für praktische Chemie seltener. Einigen Autoren, die dem Journal besonders nahe gestanden hatten, widmete E. v. Meyer nach ihrem Tode Nachrufe. Außer dem ausführlichen Nekrolog auf Kolbe<sup>3)</sup> sind hier noch die kürzeren Nachrufe auf Stohmann<sup>4)</sup>, Blomstrand<sup>5)</sup> und R. Schmitt<sup>6)</sup> zu erwähnen. E. v. Meyers historisches Interesse zeigt sich auch im Journal in mehreren Gelegenheitsschriften<sup>6)</sup> über aktuelle Themata aus der Geschichte der Chemie und in der Veröffentlichung einiger historisch-chemischer Abhandlungen aus der Feder anderer Autoren.

Ernst Mohr.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 308, 845 (1899).

<sup>2)</sup> Die Anfertigung der Autoren-, Sach- und Formelregister besorgt für das Journal für prakt. Chemie schon seit Jahren Herr Dr. Bahrmann.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 30, 417 (1884).

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 56, 397 (1897).

<sup>5)</sup> Dies. Journ. [2] 57, 397 (1898).

<sup>6)</sup> Zur Erinnerung an Carl Wilhelm Scheele, dies. Journ. [2] 46, 581 (1892). Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren, ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage, ebenda 67, 483 (1903). Die Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860, ebenda 83, 182 (1911).

### Über das Kaliumdichromat als Urmaß (III);

von

Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

#### Verhalten von Kaliumchlorochromat und -jodochromat gegen Jodwasserstoff.

Nachdem sich im zweiten Teil dieser Abhandlung<sup>1)</sup> ergeben hat, daß von einer katalytischen Einwirkung der Dichromsäure auf Jodwasserstoff und in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff, durch welche eine Vermehrung des ausgeschiedenen Jods über den berechneten Betrag hinaus veranlaßt werden könnte, nicht wohl die Rede sein kann, möchte ich nunmehr eine Untersuchung einschieben, die mit der Frage eines Überwertes des Kaliumdichromats allerdings nur in mittelbarem Zusammenhang steht, dagegen von großer Wichtigkeit für die Gleichmäßigkeit der Messungen mit diesem Urmaß ist.

J. Wagner gibt nämlich zur Erklärung der vermeintlich durch seine Versuche bewiesenen Oxydation von Jodwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft (oder richtiger: der wäßrigen Lösungen), welche durch eine katalytische Wirkung der Dichromsäure zustande kommen soll, einige, allerdings für den Zweck gar nicht taugliche Auseinandersetzungen<sup>2)</sup>, indem er auf das bekannte Péligotsche Salz, Kaliumchlorochromat,  $\text{CrO}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OK} \end{smallmatrix} \right.$ , hinweist. Wagner glaubt, daß in der angesäuerten Mischung von Kaliumdichromat und Jodkalium die Bildung einer diesem Péligotschen Salz entsprechenden Jodverbindung:  $\text{CrO}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{J} \\ \text{OK} \end{smallmatrix} \right.$  anzunehmen sei, deren freie Säure  $\text{CrO}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{J} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right.$  trotz der oxydierenden Wirkung der Chromsäure auf den Jodwasser-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 312 (1916).

<sup>2)</sup> Maßanalytische Studien S. 69—72.



### 38 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

stoff zu entstehen vermöchte. Anstatt nun aber von einer beschleunigten Wirkung des Sauerstoffs auf diese angenommene Verbindung zu sprechen, durch welche doch wohl die Katalyse zustande kommen soll, lenkt Wagner vielmehr die Aufmerksamkeit auf eine verlangsamte Jodausscheidung, die er und (getrennt von ihm) Ihle bei der Messung von Dichromatlösungen zuweilen beobachtet haben, und die durch eine vorübergehende Entstehung von Jodchromsäure erklärt werden soll.

Bei der hervorragenden Wichtigkeit, die derartige Störungen für die Sicherheit der Jodmessungen mittels Chromaten erlangen können, habe ich mir große Mühe gegeben, sie ebenfalls zu beobachten, allein es ist mir bisher niemals gelungen. Auch Wagner vermochte, wie er angibt, die Bedingungen für den Eintritt der Erscheinung nicht festzustellen; ihr Wesen schildert er wie folgt:

„Stellt man den Titer unter Verwendung von 20 ccm 0,05 n-Kaliumdichromat, 20 ccm 0,2 n-Jodkalium und 10 ccm 2 n-Salz- oder Schwefelsäure, so sind 20 ccm 0,05 n-Thiosulfatlösung zu verbrauchen. Es kommt nun aber zuweilen vor, daß nach Zusatz von 15 ccm Thiosulfatlösung die Lösung kein freies Jod mehr enthält und erst nach einigen Minuten wieder Jod in ihr auftritt. Entfernt man dieses durch Thiosulfat, so erscheint bald von neuem Jod; die Bildung geht nun aber außerordentlich langsam vor sich, bis die den 20 ccm entsprechende Menge ausgeschieden ist. Im allgemeinen verläuft die Reaktion aber sehr schnell, so daß man unmittelbar nach dem Mischen die Titration beginnen und vollenden kann. . . . Praktisch ergibt sich der Schluß, daß man Kaliumdichromat als Mittel zur jodometrischen Titerstellung verwerfen muß; allenfalls kann es zu Vergleichszwecken benutzt werden. Am meisten Empfehlung verdient das Kaliumbiodat und demnächst das Kaliumbromat, weil sie sich am leichtesten reinigen lassen.“<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ich führe diesen Schlußsatz mit an, um darauf hinzuweisen, wie wenig zuverlässig diese Empfehlungen sind. Bei dem Kaliumbiodat ist die Gefahr einer Verunreinigung mit Monojodat oder Trijodat in einem ähnlichen Grade vorhanden, wie bei dem Kaliumbioxalat durch Beimischung von Monoxalat und Tetroxalat, weswegen das Bioxalat be-

Wie schon angedeutet, vermochte ich bei einer etwa 15-jährigen Beschäftigung mit der Jodmessung durch Kaliumdichromat noch niemals diese ungewöhnliche Erscheinung zu beobachten, und es ist mir auch bisher nicht bekannt geworden, daß sie von anderer Seite, als lediglich von Wagner, beschrieben wäre. Das ist bei einer für die wissenschaftliche Erforschung so überaus lehrreichen Abweichung wohl nur so zu erklären, daß es auch anderen Leuten noch nicht vergönnt war, diese seltene Erscheinung wahrzunehmen. Seitdem ich die Wagnersche Abhandlung kenne, habe ich ferner wohl ein dutzendmal besondere Versuche unter genauer Einhaltung der angegebenen Stärken der Lösungen und andererseits auch unter veränderten, für die Abweichung voraussichtlich günstigen Verhältnissen angestellt, allein immer vergebens: es zeigte sich stets die volle Ausscheidung des Jods auf einmal, und selbst wenn die Verdünnung so stark gewählt wurde, daß eine merkbare Verzögerung eintrat, so war doch nie ein zeitweiser Stillstand im Verlauf zu bemerken, wie ihn Wagner schildert. Als ein Beispiel mögen die im zweiten Teile dieser Abhandlung<sup>1)</sup> angeführten Reihen XVII—XX zur Messung sehr geringer Mengen von Chromsäure dienen, besonders aber deren erste Spalten mit 1 ccm 9,2 n-Schwefelsäure bzw. 6 n-

kanntlich aufgegeben worden ist. Bezüglich des Kaliumbromats ist es eine feststehende, wenn auch schwer erklärliche Tatsache, daß selbst häufiger wiederholtes Umkrystallisieren nicht zur völligen Entfernung des Bromkaliums führt, welches bei der üblichen Herstellung des Bromats gleichzeitig gebildet wird. Die von Wagner benutzten Bromate gaben denn auch (a. a. O., S. 65) auf Zusatz von Salzsäure zu ihrer Auflösung sofort eine Gelbfärbung (Zeichen der Umsetzung von Bromsäure mit Bromwasserstoff), während reine Bromsäure dies in der Verdünnung nicht tut. Auch führt Wagner selbst an, daß die Prüfung des Bromats auf Bromid nach Stas ihm nicht ganz zuverlässig erschiene, weil man kleine Mengen von Silberbromid in der mit viel Salpetersäure versetzten Flüssigkeit übersehen könnte. So gaben denn auch gerade die von Wagner untersuchten Kaliumbromate die niedrigsten aller von ihm beobachteten Jodmessungen (99,47%; ein anderes  $\text{KBrO}_4$  sogar nach einmaligem Umkrystallisieren nur 97,83%). Natriumbromate verhielten sich ähnlich und wurden, obwohl die Ergebnisse noch besser als bei den Kaliumsalzen waren, von Wagner selbst als nicht empfehlenswert bezeichnet.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 331—334 (1916).

#### 40 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Salzsäure. Auch Seubert und Henke erwähnen in ihrer schönen Arbeit über die Bestimmung von Chromsäure durch Jodmessung<sup>1)</sup> nichts von Unregelmäßigkeiten der Jodausscheidung. So darf man also wohl annehmen, daß die von Wagner beobachteten Verzögerungen nur äußerst selten auftreten, und da sie sich bei sorgfältiger Beobachtung etwaiger ungewöhnlicher Nachbläunungen von selbst verraten, so kann aus ihnen meines Erachtens ein Grund nicht abgeleitet werden, um auf die Verwendung des Kaliumdichromats, oder weiterhin überhaupt auf die Bestimmung von Chromsäure durch Jodmessung zu verzichten. Ich unterlasse es daher auch, meine vielen vergeblichen Versuche zur Beobachtung der Verzögerung zu beschreiben und möchte nur bestimmte Versuchsreihen anführen, die mir zur Beurteilung der Sachlage besonders wichtig erscheinen.

Wenn nämlich eine Entstehung von Halogenchromaten die Ursache der Abweichung bilden sollte, so ließe sich erwarten, daß die Erscheinung am leichtesten zu beobachten wäre, indem man die Auflösung eines krystallisierten derartigen Salzes benutzt. Das Kaliumchlorochromat ist käuflich und bietet also eine bequeme Gelegenheit hierzu. Da es sich mit Wasser zersetzt — die gelbroten Krystalle werden sofort undurchsichtig und weißlich — und dabei wahrscheinlich in Chromsäure und Chlorkalium, oder auch in Kaliumdichromat und Salzsäure zerfällt, so verwendete ich nicht allein eine Lösung in destilliertem Wasser, sondern bereitete noch eine zweite unter Zusatz von so viel Salzsäure, wie der oben angeführten Wagnerschen Angabe entspricht. Im letzteren Falle mußte also bei Verwendung einer 0,05 n-Lösung für Jodmessung genau dieselbe Mischung entstehen, wie Wagner sie aus Kaliumdichromat und Salzsäure erzeugte, nur daß im vorliegenden Falle das angeblich entstehende Chlorochromat schon fertig gebildet in die Flüssigkeit ge-

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chemie 13, 1147—1154 (1900). Diese Abhandlung war mir bis vor kurzem leider nicht bekannt geworden. Obwohl darin die Bedingungen der Einwirkung systematisch erforscht sind, läßt sie doch gerade für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Chromsäure eine Lücke, die durch meine oben erwähnten Versuchsreihen ausgefüllt wird.

bracht war. Aber auch dieser Weg führte nicht zu dem ungewöhnlichen Ergebnis, wie die folgenden beiden Versuchsreihen zeigen.

Reihe XXII. Kaliumchlorochromat, in reinem Wasser gelöst, mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Jodkalium zersetzt.

1,5082 g Kaliumchlorochromat von Kahlbaum wurden bei 20° zu 501,00 ccm aufgelöst, diese Flüssigkeit ist rechnergemäß ( $\text{CrO}_5\text{KCl} = 174,56 \text{ g/Liter} = 8 \text{ n}$ ) etwa 0,0515 n stark; jedoch waren die Krystalle nicht völlig frei von eingeschlossener Salzsäure. Die Thiosulfatlösung war etwas verdünnter als 0,1 n und durch einen geringen Zusatz von Alkali haltbar gemacht; sie wurde unmittelbar nach der Vermischung der Lösungen zugesetzt.

1. Je 20 ccm 0,05 n- $\text{CrO}_5\text{KCl}$  + 20 ccm 0,2 n-KJ + 10 ccm 2 n-HCl verbrauchten

10,25, 10,28 ccm Thiosulfat.

2. Je 20 ccm  $\text{CrO}_5\text{KCl}$  + 10 ccm HCl + 20 ccm KJ verbrauchten

10,25, 10,23 ccm Thiosulfat.

3. Je 20 ccm KJ + 10 ccm HCl + 20 ccm  $\text{CrO}_5\text{KCl}$  verbrauchten

10,27, 10,30 ccm Thiosulfat.

4. Je 20 ccm  $\text{CrO}_5\text{KCl}$  + 20 ccm KJ + 10 ccm 2 n-Schwefelsäure verbrauchten

10,30, 10,31 ccm Thiosulfat.

5. Je 20 ccm  $\text{CrO}_5\text{KCl}$  + 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 20 ccm KJ verbrauchten

10,27, 10,30 ccm Thiosulfat.

6. Je 20 ccm KJ + 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 20 ccm  $\text{CrO}_5\text{KCl}$  verbrauchten

10,25, 10,24 ccm Thiosulfat.

7. 20 ccm  $\text{CrO}_5\text{KCl}$  + 20 ccm KJ ohne Säure  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang stehen gelassen, verbrauchten 1,30 ccm Thiosulfat, dann mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, sofort noch weitere 8,47 ccm, im ganzen also

10,27 ccm Thiosulfat.

In keinem dieser Fälle trat eine wesentliche Nachbläuung ein. Die Reihenfolge der Vermischung ist so gut wie gleichgültig; stets wird sofort die volle Menge Thiosulfat verbraucht. Der Versuch unter 7 gab durch längeres Stehenlassen der Mischung von Chlorochromat mit der vierfachen Menge Jod-

## 42 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

kalium Gelegenheit zur Bildung von Jodochromat, um zu erproben, ob dies für die Verzögerung günstig sei; aber auch hier blieb der Erfolg aus.

Das Chlorochromat dient als kräftiges Oxydationsmittel in der Technik; dies spricht auch nicht für die Festigkeit der Verbindung. Immerhin kann der Zerfall des Salzes bei der Auflösung in reinem Wasser die Veranlassung sein, daß eine Verzögerung der Jodausscheidung nicht zu beobachten war. Ich stellte deshalb noch eine Lösung in verdünnter Salzsäure her, da die Verbindung aus dieser unzersetzt krystallisiert.

### Reihe XXIII. Kaliumchlorochromat — in Salzsäure gelöst und mittels Jodkalium zersetzt.

0,6021 g Chlorochromat wurden in 33,8 ccm 6 n-HCl gelöst; hierbei trat keine weißliche Trübung der Krystalle auf. Von der mit Wasser zu 50,2 ccm aufgefüllten Lösung wurden je 5 ccm mit 25 ccm Wasser verdünnt und bildeten so dieselbe Mischung, wie in Reihe XXII aus 20 ccm der dortigen Chlorochromatlösung und 10 ccm 2 n-HCl erhalten wurde.

1. Je 5 ccm  $\text{CrO}_2\text{KCl-HCl}$ -Mischung (ohne weiteren Zusatz von Wasser) + 20 ccm 0,2 n-KJ verbrauchten

10,29, 10,18, 10,22 ccm Thiosulfat.

Bei der ersten von diesen Messungen, die so schnell als irgend möglich ausgeführt wurden, schien mir ein annäherndes Verschwinden der Jodfärbung schon nach Zusatz von 8,5 ccm, bei der zweiten nach 9,2 ccm, bei der dritten nach 9,7 ccm Thiosulfatlösung einzutreten. Die weitere Ausscheidung von Jod ging aber so schnell vor sich, daß von einem auch nur ähnlichen minutenlangen Stillstand, wie ihn Wagner erwähnt, nicht gesprochen werden kann. Vielmehr kann die ganze Beobachtung wegen der Schnelligkeit des Vorübergehens der Erscheinung nur durch Vergleichung mit den nachfolgenden Messungen als zutreffend bezeichnet werden; denn bekanntlich scheiden auch Kaliumdichromat und freie Chromsäure nicht augenblicklich die ganze berechnete Menge Jod aus.

2. Je 5 ccm  $\text{CrO}_2\text{KCl-HCl}$ -Mischung + 25 ccm Wasser + 20 ccm 0,2 n-KJ verbrauchten sofort

10,28, 10,31, 10,25 ccm Thiosulfat,

ohne daß eine Verzögerung bemerkbar wurde.

8. Als nunmehr wieder ohne Zusatz von Wasser, also wie unter 1, gearbeitet wurde, war ebenfalls eine Verzögerung nicht mehr wahrnehmbar, sondern es wurden sofort verbraucht

10,25, 10,26 ccm Thiosulfat.

Man gewinnt also den Eindruck, daß in der Auflösung des Chlorochromats in Salzsäure (deren Stärke nach der Auffüllung zu 50 ccm genau 4 n betrug) im Laufe dieser Versuche eine Veränderung eingetreten ist, die sich durch Beschleunigung der Jodausscheidung kundgibt. Es ist hiernach nicht von der Hand zu weisen, daß anfänglich vorhandenes Chlorochromat die geringe Verzögerung der Jodausscheidung verursacht, und daß deren allmähliches Verschwinden mit einer Zerlegung des Chlorochromats durch das Wasser Hand in Hand geht.

Da nun Bromochromat und Jodochromat noch leichter zersetzlich sind, als Chlorochromat, so müssen wohl ganz besonders günstige, bisher aber noch unbekannte Umstände zusammentreffen, wenn etwa die Bildung von Jodochromat zu den in Rede stehenden Verzögerungen der Jodausscheidung bei der Messung Anlaß geben sollen. Ich habe daher von einer Wiederholung der Versuche mit dem wegen seiner Zersetzlichkeit nur schwierig darzustellenden Jodochromat abgesehen.

#### Verhalten von Kaliumchlorochromat und Chromsäure gegen Jodkalium.

Dagegen schien mir die Ausdehnung der Untersuchung in einer anderen Richtung von Bedeutung. Bekanntlich kann man das Chlorochromat seiner Formel  $\text{CrO}_3\text{KCl}$  nach rein äußerlich als zusammengesetzt betrachten aus  $\text{CrO}_3$  und  $\text{KCl}$ , und es ist in der Tat auch aus diesen beiden Stoffen herstellbar.<sup>1)</sup> Mithin liegt die Möglichkeit vor, daß es in verdünnter wäßriger Lösung auch wieder in dieselben Bestandteile zerfällt und nicht in Kaliumdichromat und Salzsäure, wie man annehmen sollte nach der Beobachtung Péligots, daß beim Verdunsten der wäßrigen Lösung Krystalle von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zurückbleiben.

<sup>1)</sup> Péligot [Ann. Chim. Phys. 52, 267 (1833)] setzte noch Salzsäure hinzu, Ditte [Compt. rend. 134, 337 (1902)] erhielt das Chlorochromat aus Chromsäure und Chlorkalium allein.

#### 44 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Tritt nun die Zerlegung durch Wasser in  $\text{CrO}_3$  und  $\text{KCl}$  ein, so darf erwartet werden, daß die Lösung sich ganz ähnlich verhält, wie eine gleich starke Auflösung von reiner Chromsäure. Dies wurde durch die nachfolgende Versuchsreihe bestätigt.

##### Reihe XXIV. Einwirkung von Kaliumchlorochromat und von Chromsäure auf Jodkalium.

Es wurde eine Auflösung von reiner (schwefelsäurefreier) Chromsäure hergestellt und diese so verdünnt, daß sie bei der Jodmessung die gleiche Stärke zeigte, wie die in den vorhergehenden Reihen verwendete Lösung von Kaliumchlorochromat. Die hier benutzte Thiosulfatlösung war etwa 0,05 n stark und neutral.

20,00 ccm Chlorochromat verbrauchten . . . 23,20 ccm Thiosulfat;  
20,00 ccm Chromsäure verbrauchten . . . 23,17 ccm Thiosulfat.

Es wurden nun Mischungen dieser Lösungen mit 0,2 n-Jodkaliumlösung in dem von Wagner (vgl. oben) angegebenen Verhältnis, jedoch ohne Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, hergestellt, so daß die Ausscheidung des Jods nur sehr langsam und unvollständig vor sich ging. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurde mit dem Thiosulfat unter Zusatz von stets genau gleichen Mengen Jodzinkstärkelösung gemessen. Darauf fügte ich noch je 10 ccm 2 n-HCl hinzu und stellte den Gesamtverbrauch an Thiosulfat fest; dies geschah, um die Einwirkung der Chromsäure bzw. des Chlorochromats auf das bei der anfänglichen Messung entstandene Tetrathionat zu erproben. Die Mischungen wurden im Dunkeln aufbewahrt; sie verbrauchten:

nach	Chlorochromat (Summe)		Chromsäure (Summe)	
10 Minuten	1,85 ccm	(23,21 ccm)	1,83 ccm	(23,15 ccm)
20 "	2,42 "	(23,11 " )	2,88 "	(23,15 " )
30 "	2,72 "	(23,10 " )	2,72 "	(23,18 " )
55 "	3,24 "	(22,13 " )	—	—
71 "	—	—	3,26 "	(22,80 " )
132 "	3,64 "	(22,17 " )	—	—
137 "	—	—	3,58 "	(22,38 " )
265 "	4,01 "	(22,39 " )	—	—
270 "	—	—	3,87 "	(22,46 " )

nach	Chlorochromat (Summe)		Chromsäure (Summe)	
411 Minuten	4,25 ccm	(22,59 ccm)	—	—
413 „	—	—	4,06 ccm	(22,54 ccm)
24 Stunden	4,87 „	(22,68 „)	4,78 „	(22,72 „)
48 „	5,18 „	(22,94 „)	5,00 „	(22,86 „)
72 „	5,31 „	—	5,11 „	(22,85 „)

Vor 50 Minuten an trat in beiden Mischungen eine Trübung ein, die sich bei 12 stündigem Stehen als brauner Bodensatz ( $\text{CrO}_3$ ?) bei beiden in ganz gleichmäßiger Art ablagerte. Dieser feinkristallisierte Niederschlag löst sich ein wenig langsam in der verdünnten Säure; führt man also die Schlußmessung zu frühzeitig aus, so entstehen mehrmalige Nachbläuungen.

Die Einwirkung gleichwertiger Mengen von Chlorochromat und von Chromsäure auf überschüssiges Jodkalium verläuft also ganz gleichartig. Eine geringe, bei dem Chlorochromat hervortretende Mehrwirkung wird ihre Erklärung darin finden, daß dieses Salz kleine Mengen von Salzsäure in Gestalt von Mutterlauge einschließt, wie es sich erweisen läßt, indem man bei trockener Witterung zerriebenes Chlorochromat in ein trockenes Glasgefäß einschließt und nach einigen Stunden durch den Geruch oder einen Streifen Lackmuspapier die Luft in dem Gefäß prüft. Durch Säuremessung läßt sich diese geringe Menge Salzsäure nicht nachweisen, weil das Chlorochromat in ähnlicher Weise, wie bei dem Kaliumdichromat gezeigt wurde<sup>1)</sup>, mit Phenolphthalein und Alkali einen zu niedrigen Säurewert anzeigt. Auch bei dieser Messung verhält sich übrigens das Chlorochromat ganz wie eine Mischung von Chromsäure mit Chlorkalium — ich gedenke darauf später in anderem Zusammenhange noch zurückzukommen —, aber ich möchte auf diese Tatsache kein Gewicht legen, denn der Zusatz von Alkali ist offenbar ein so starker chemischer Eingriff, daß die Molekel des Chlorochromats augenblicklich gesprengt wird.

<sup>1)</sup> Siehe im ersten Teil dieser Abhandlung, dies. Journ. [2] 93, 85 ff. (1916).



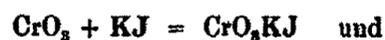
## 46 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Bildet sich in verdünnten Lösungen Kaliumjodochromat?

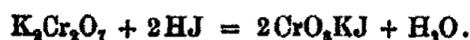
Die Versuche der Reihe XXIV leiden an dem Mangel, daß in den mittels Kaliumchlorochromat hergestellten Mischungen bei dessen Zerfall eine chemisch gleichwertige Menge Kaliumchlorid entsteht, während die Chromsäuremischungen dieses Salz nicht enthalten. Die beiden Arten von Mischungen sind also nicht streng vergleichbar, und es mag sein, daß die beobachteten, zwar kleinen Unterschiede auch hiervon mit herühren.

In der gleichen Weise, wie das Kaliumchlorochromat, kann man sich nun auch das Jodochromat auf zweierlei Weise entstanden denken, nämlich:

1. aus Chromsäure und Jodkalium nach der Gleichung



2. aus Kaliumdichromat und Jodwasserstoff nach der Gleichung



Beschreitet man diese beiden Wege, so erhält man dem Prozentgehalt nach identische Mischungen, und die Ergebnisse der Vergleichung müssen daher einwandfreier ausfallen.

In beiden Fällen beobachtet man nun eine sofort einsetzende und schnell fortschreitende Ausscheidung von Jod, die darauf hindeutet, daß das Kaliumjodochromat in der verdünnten wäßrigen Lösung nicht beständig ist, wofern es sich überhaupt bilden sollte. Diese Jodausscheidung bietet das bequemste Mittel, um die beiden verschiedenartigen Mischungen nach dem Zeitverfahren zu vergleichen. Es wurden dazu folgende Lösungen benutzt:

1. 0,1 mol-Jodkalium, hergestellt durch Auflösung von 16,6 g reinstem Salz zu 1000 ccm.
2. 0,1 mol-Chromsäure, hergestellt durch Auflösung von 10,0 g trockener, schwefelsäurefreier Chromsäure von Kahlbaum zu 1000 ccm.
3. 0,1 n-Kaliumdichromat, hergestellt durch Auflösung von 4,9033 g mehrmals umkrystallisiertem Salz (B 1) zu 1000 ccm.
4. 0,1 mol-Jodwasserstoff, hergestellt durch Verdünnung frisch destillierter starker Jodwasserstoffsäure und Messung mittels eingestellter

## Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 47

Natronlauge kurz vor jedesmaliger Anstellung der Mischung (nachdem eine ganz geringe Gelbfärbung der Säure durch Zusatz eines Tropfens Thiosulfatlösung entfernt worden war).

Schließlich wurde noch zur Vergleichung herangezogen:

5. 0,05 mol-Ammoniumdichromat, hergestellt durch Auflösung von 12,6042 g eines zweimal umkrystallisierten Salzes von Kahlbaum zu 1000 ccm.

Zur Messung diente eine etwa 0,05 n-starke neutrale Thiosulfatlösung; von dieser Lösung verbrauchten:

je 2,00 ccm der Chromsäurelösung 12,10, 12,15, im Mittel

12,125 ccm;

je 2,00 ccm der Kaliumdichromatlösung 12,12, 12,12, im Mittel

12,12 ccm;

je 2,00 ccm der Ammoniumdichromatlösung 12,12, 12,12, im Mittel

12,12 ccm.

Die drei Lösungen besaßen also gleichen Oxydationswert bzw. Chromsäuregehalt.

Reihe XXV. Schnelligkeit der Jodausscheidung einerseits aus Gemischen von Dichromaten mit Jodwasserstoff und andererseits aus einem Gemisch von Chromsäure mit Jodkalium.

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

Ia. 50 ccm 0,1 mol- $\text{CrO}_3$  + 100 ccm dest. Wasser,

b. 50 ccm 0,1 mol-KJ + 100 ccm dest. Wasser;

IIa. 150 ccm 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,

b. 50 ccm 0,1 mol-HJ + 100 ccm dest. Wasser;

IIIa. 50 ccm 0,05 mol- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 100 ccm dest. Wasser,

b. 50 ccm 0,1 mol-HJ + 100 ccm dest. Wasser.

Von dem Augenblick der Vermischung der Lösungen a) mit den Lösungen b) an wurde die Zeitdauer gerechnet, und jedesmal dienten 25 ccm der Mischung unter Zusatz frisch bereiteter Stärklösung zur Messung des ausgeschiedenen Jodes mittels frisch hergestellter neutraler 0,01 n-Thiosulfatlösung. Die Mischungen wurden im Dunkeln aufbewahrt.

## 48 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

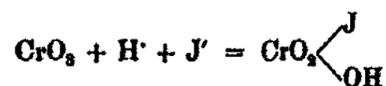
Zeitdauer	Mischung		
	I CrO <sub>3</sub> + KJ	II K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + HJ	III (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + HJ
3 Minuten	0,90 ccm	0,90 ccm	0,90 ccm
6 1/2 "	1,65 "	1,65 "	1,65 "
10 "	2,30 "	2,40 "	2,85 "
15 "	3,25 "	3,25 "	3,20 "
20 "	4,00 "	3,95 "	4,00 "
25 "	4,55 "	4,65 "	4,55 "
30 "	5,10 "	5,10 "	5,10 "
35 "	5,60 "	5,60 "	5,55 "
40 "	6,05 "	6,10 "	6,00 "
45 "	6,45 "	6,50 "	6,40 "
50 "	6,85 "	6,80 "	6,75 "

Die Wärme der Flüssigkeiten war bei allen (mehrfach wiederholten) Messungen, deren Mittelwerte die vorstehende Tabelle enthält, gleichmäßig 17,0°.

Es zeigt sich, daß die Jodausscheidung in allen drei Mischungen mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich geht, und dies läßt vermuten, daß bei dem Zusammenbringen von Chromsäure und Jodkalium einerseits und von Dichromaten und Jodwasserstoff andererseits ein- und derselbe Stoff bzw. gleiche Systeme von Stoffen in der Lösung entstehen. Es wäre aber wohl voreilig, hieraus den Schluß ziehen zu wollen, daß dieser Stoff gerade das Kaliumjodochromat, wenn auch nur in der Hauptsache, sei. Die Ausscheidung von Jod beweist meines Erachtens im Gegenteil, daß entweder ein solches Salz überhaupt nicht entsteht, oder daß die Molekel des vielleicht im Anfange entstehenden Jodochromates nicht beständig ist, sondern einer Spaltung durch den Einfluß des Wassers unterliegt, indem sich in beiden Fällen gleiche Mengen der gleichen Spaltungstoffe bilden.

Eine gewisse Wahrscheinlichkeit liegt für die vorübergehende Entstehung des Jodochromates vor nach den Untersuchungen von Seubert und Carstens<sup>1)</sup>, da durch die sogenannte Ostwaldsche Isolation der einzelnen Bestandteile des

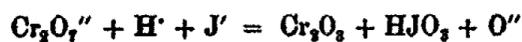
Systems Kaliumdichromat, Jodkalium, Salzsäure und Wasser nachgewiesen wurde, daß die erste Einwirkung von Chromsäure auf Jodwasserstoff wahrscheinlich dritter Ordnung ist, mithin außer Chromat- und Jodionen sich auch Wasserstoffionen daran beteiligen. Die einfachste denkbare Formel für diesen Vorgang:



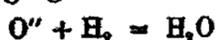
führt also zur Jodchromsäure. Wie diese dann weiter wirkt, darüber lassen sich heute nur Vermutungen aufstellen.<sup>1)</sup>

Eine weitere Prüfung auf das Vorhandensein von Halogenchromsäuren in stark verdünnten Lösungen kann man mittels der von Ostwald zuerst beobachteten katalytischen Wirkung der Chromsäure auf ein Gemisch von Bromsäure und Jodwasserstoff<sup>2)</sup> durchführen. Von dem unzersetzten Kaliumchlorochromat läßt sich meines Erachtens eine entsprechende Beschleunigung der Jodausscheidung, wie sie der freien Chromsäure zukommt, nicht erwarten; mithin kann die Vergleichung von Gemischen, die chemisch gleichwertige Mengen von Chlorochromat und von Chromsäure enthalten, über den Zustand des ersteren in stark verdünnten Lösungen Aufschluß geben. Als günstige Nebenumstände kommen hierbei in Betracht, daß die Gegenwart freier Jodwasserstoffsäure der Zersetzung des Kaliumchlorochromats zweifellos ebenso entgegenwirkt, wie ein

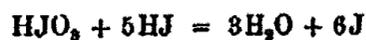
<sup>1)</sup> Seubert und Carstens weisen (s. a. O.) aber auch darauf hin, daß der Forderung einer Einwirkung dritter Ordnung noch durch ganz andere Annahmen nachzukommen ist, z. B. unter Voraussetzung der von Ostwald nachgewiesenen Anwesenheit von Dichromsäureionen in den verdünnten Lösungen auf folgende Weise:



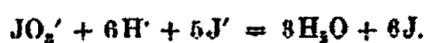
mit den nachfolgenden Vorgängen:



und



oder



Hierbei würde also eine Bildung von Jodchromsäure nicht in Betracht kommen.

<sup>2)</sup> Z. f. physik. Chemie 2, 124—147 (1888).

## 50 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Zusatz von Salzsäure, und daß höchstens eine Umwandlung in Jodochromat durch ihren Einfluß vermutet werden kann, also in diejenige Verbindung, um welche es sich bei unseren Untersuchungen in letzter Linie eigentlich handelt.

### Reihe XXVI. Katalytische Wirkung von Chromsäure und von Kaliumchlorochromat auf ein Gemisch von Bromsäure und Jodwasserstoff.

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

1. eine 0,056 n starke Bromsäure (durch 100 fache Verdünnung einer, etwas freies Brom enthaltenden, von Kahlbaum bezogenen Säure),
2. eine 0,105 n starke Jodwasserstoffsäure (durch 50 fache Verdünnung einer frisch destillierten Säure),
3. eine stark verdünnte Lösung von schwefelsäurefreier Chromsäure (5 ccm = 6,41 ccm der unter 5 aufgeführten Thiosulfatlösung),
4. eine auf die gleiche Stärke verdünnte Lösung von kristallisiertem (schwach salzsäurehaltigem) Kaliumchlorochromat (5 ccm = 6,405 ccm Thiosulfat) und
5. zur Messung eine neutrale, ungefähr 0,04 n starke Lösung von Natriumthiosulfat.

Bei der Vermischung der beiden zuerst genannten Lösungen schied sich wegen der Anwesenheit von Brom sogleich eine gewisse Menge Jod aus, doch erscheint dies nicht weiter hinderlich, da die Zusammensetzung der Mischungen von Bromsäure und Jodwasserstoff und somit diese Nebenausscheidungen von Jod naturgemäß immer die gleichen bleiben mußten. Die Messung wurde ohne Hilfe von Stärke ausgeführt, sodaß am Schluß die gelbliche Farbe der noch vorhandenen Chromsäure hervortrat.

Die Untersuchungsgemische wurden in der Weise hergestellt, daß zu 100 ccm der Bromsäure zuerst 50 ccm Wasser ohne oder mit Chromsäure oder Chlorochromat und dann 100 ccm Jodwasserstoff gesetzt wurden, alles möglichst schnell und unter gutem Umschütteln. Von dem Augenblick der Zamischung des Jodwasserstoffs wurde die Zeitdauer der Einwirkung gerechnet, nach deren Ablauf je 15 ccm des Gemisches mit der Thiosulfatlösung möglichst schleunig gemessen wurden. Die Mischungen waren:

- I. 100 ccm Bromsäure,  
50 ccm destilliertes Wasser,  
100 ccm Jodwasserstoff;
- IIa. 100 ccm Bromsäure,  
50 ccm Wasser, darin 1 ccm Chromsäure und  
100 ccm Jodwasserstoff;

- b. 100 ccm Bromsäure,  
50 ccm Wasser, darin 1 ccm Chlorochromat und  
100 ccm Jodwasserstoff;
- IIIa. 100 ccm Bromsäure,  
50 ccm Wasser, darin 2 ccm Chromsäure und  
100 ccm Jodwasserstoff;
- b. 100 ccm Bromsäure,  
50 ccm Wasser, darin 2 ccm Chlorochromat und  
100 ccm Jodwasserstoff;
- IV a. 100 ccm Bromsäure,  
50 ccm Wasser, darin 5 ccm Chromsäure und  
100 ccm Jodwasserstoff;
- b. 100 ccm Bromsäure,  
50 ccm Wasser, darin 5 ccm Chlorochromat und  
100 ccm Jodwasserstoff.

Es wurden verbraucht von:

Zeit- dauer	Mischung						
	I ohne	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb
		CrO <sub>3</sub>	mit 1 ccm CrO <sub>3</sub> KCl	mit 2 ccm CrO <sub>3</sub> KCl	mit 5 ccm CrO <sub>3</sub> KCl	CrO <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub> KCl
3 Min.	3,78 ccm	4,63	4,53	5,25	5,25	6,0	6,1
6 "	4,88 "	5,72	5,70	6,35	6,40	7,0	7,1
9 "	5,68 "	6,35	6,37	6,90	6,95	7,2	7,5
12 "	5,99 "	6,70	6,70	7,30	7,30	7,8	7,9
15 "	6,40 "	7,06	7,10	7,55	7,60	7,9	8,0
20 "	6,79 "	7,34	7,32	7,80	7,80	8,2	8,2
25 "	7,07 "	7,58	7,61	8,05	8,10	8,4	8,35
35 "	7,45 "	7,92	7,91	8,30	8,30	8,45	8,45
45 "	7,75 "	8,09	8,14	8,40	8,45	8,5	8,55
60 "	7,92 "	8,15	8,16	8,45	8,50	8,65	8,65
90 "	8,14 "	8,35	8,31	8,50	8,55	8,7	8,7

Auch hier war die Wärme der Gemische stets die gleiche von 17,0°.

Die durchweg gleiche beschleunigende Wirkung der Chromsäure und des Kaliumchlorochromates kann wohl nur durch die Annahme erklärt werden, daß in der Verdünnung das gesamte Chlorochromat durch das Wasser in Chromsäure und Kaliumchlorid zerlegt ist, wobei letzteres weder einen beschleunigenden noch einen verzögernden Einfluß ausübt.

52 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Von einer irgendwie dauernden oder gar die Jodausscheidung verlangsamen- den Bildung von Jodochromat, wie Wagner sie zur Erklärung der von ihm zuweilen beobachteten Unterbrechungen annahm, kann also wenigstens in starken Verdünnungen durchaus nicht die Rede sein, und dies ist für die Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit der Jodmessungen mittels Chromaten und Dichromaten von der größten Bedeutung.

Charlottenburg, den 30. Dezember 1916.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

142. Über einen neuen Nachweis  
von Kohlenstoff in anorganischen und organischen  
Substanzen;

von

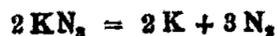
Ernst Müller.

Zur raschen quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl- und Eisenproben, die zurzeit besonders häufig ausgeführt werden muß, gibt es noch kein einfaches und billiges Verfahren.

Abweichend von den seither üblichen Methoden versuchte ich den Kohlenstoff im Stahl mittels des Stickstoffs von Alkali-azid als Cyanmetall abzufangen, dieses dann in Berlinerblau überzuführen und als solches eventuell durch Zentrifugieren volumetrisch zu bestimmen: Gewissermaßen eine Umkehrung der bekannten Stickstoffprobe in organischen Substanzen nach Lassaigne.

Gewichtsanalytisch ergaben die von mir seither angestellten Versuche noch keine brauchbaren Resultate, aber zum qualitativen Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen wie organischen Verbindungen scheint mir mein Weg und das nachstehend beschriebene Verfahren recht gut geeignet zu sein.

Man erwärmt eine Mischung der zu prüfenden Substanz (etwa 0,02 g) mit etwa der 20fachen Menge Kaliumazid in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas zunächst so vorsichtig, daß die Zersetzung des Azids nach der Gleichung



in Kalium und Stickstoff möglichst wenig heftig verläuft (Schutzbrille), dann erst erhitzt man stärker und glüht schließlich 2 Minuten lang.



54 Müller: Über einen neuen Nachweis usw.

Sehr wahrscheinlich bildet sich zunächst aus dem vom Zerfall des Kaliumazids herrührenden Stickstoff und Kalium Kaliumnitrid,  $K_2N$ , das sich dann weiter mit dem Kohlenstoff der betreffenden Probe zu Cyankalium vereinigt. Dieses wird dann, wie bei der Prüfung auf Stickstoff üblich, als Berlinerblau nachgewiesen.

Noch empfindlicher wird die Probe, wenn man zur Mischung von Kaliumazid mit der zu untersuchenden Substanz vor dem Erhitzen noch ein kleines Stückchen reines, von Kohlenwasserstoffen sorgfältig befreites Kaliummetall hinzufügt. Wahrscheinlich wird durch diesen Zusatz die Menge des bei der Reaktion wohl entstehenden Kaliumnitrids vergrößert.

In der oben beschriebenen Weise läßt sich z. B. die Anwesenheit des Kohlenstoffs im Stahl, im Siliciumcarbid, im Calciumcarbid ebenso rasch und leicht bestimmen, wie im Äthylalkohol, in der Essigsäure, Benzoesäure oder im Chinizarin.

Mit der weiteren Ausarbeitung der Methode unter Verwendung reiner, gefahrlos zu handhabender Metallnitride sowie von Natriumamid bin ich zurzeit beschäftigt.

Heidelberg, 26. Januar 1917.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der  
Universität Budapest.

Über die Synthese der Arylfettsäuren;

von

Ferdinand Mauthner.

Vor einigen Jahren beschrieb ich ein allgemeines Verfahren zur Synthese der Phenylfettsäuren<sup>1)</sup>, welches als Ausgangskörper die aromatischen Aldehyde verwendet. Die Aldehyde werden nach der Methode von E. Erlenmeyer jun. mittels Hippursäure in die entsprechenden Azlactone übergeführt, die letzteren durch verdünnte Natronlauge hydrolysiert und die so entstehenden substituierten Phenylbrenztraubensäuren ohne vorherige Isolierung mittels Wasserstoffsperoxyd zu den entsprechenden Phenylfettsäuren oxydiert.

Die großen Fortschritte, welche die Gewinnung der aromatischen Aldehyde in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Gattermann sowie von Grignard gemacht hat, veranlaßten mich, obige Synthese auch in der Naphtalinreihe zu erproben. Zunächst wurde  $\alpha$ -Naphtalinaldehyd, welcher nach den Angaben von F. Bodroux aus  $\alpha$ -Bromnaphtalin bequem darstellbar ist, nach dieser Richtung hin untersucht. Der Aldehyd lieferte in normaler Weise ein Azlacton, aus dem sich durch die obigen Zwischenreaktionen die erwartete  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure (Formel I) gewinnen ließ. Die vor kurzem beschriebenen Synthesen dieser Säure von F. Mayer und Tr. Oppenheimer<sup>2)</sup> sowie von W. Wislicenus und H. Elvert<sup>3)</sup>, welche vom  $\alpha$ -Methylnaphtalin ausgehen, sind für die Darstellung größerer Mengen zweckmäßiger. Hat man aber kein  $\alpha$ -Methylnaphtalin zur Verfügung, so läßt sich  $\alpha$ -Naphtylelessigsäure nach meinem Verfahren aus dem leicht zugänglichen  $\alpha$ -Bromnaphtalin un-

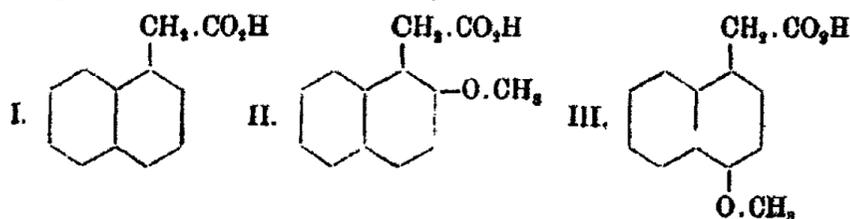
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 370, 368 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. 49, 2187 (1916).

<sup>3)</sup> Ber. 49, 2820 (1916).

56 Mauthner: Über die Synthese der Arylfettsäuren.

schwer erhalten. Aus  $\beta$ -Naphtholmethyläther wurde ferner nach der Gattermannschen Synthese  $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -naphthalinaldehyd bereitet; das aus diesem mittels Hippursäure dargestellte Azlacton lieferte analog die 2-Methoxy-1-naphtylessigsäure (Formel II), den Methyläther der von R. Stoermer<sup>1)</sup> beschriebenen 2-Oxy-1-naphtylessigsäure. Der durch die Gattermannsche Reaktion aus  $\alpha$ -Naphtholmethyläther leicht erhältliche 4-Methoxy-1-naphthalinaldehyd führt in gleicher Weise zur 4-Methoxy-1-naphtylessigsäure (Formel III).



Zur Ergänzung der früheren Synthesen wurden endlich noch einige halogensubstituierte Benzaldehyde in die entsprechenden Halogenphenylfettsäuren umgewandelt.

Experimenteller Teil.

$\alpha$ -Naphthyl-essigsäure (Formel I).

Der nötige  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd wurde nach F. Bodroux<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin gewonnen und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Zur Überführung in das Azlacton wurden 7,5 g  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd, 4,7 g gepulvertes wasserfreies Natriumacetat, 7 g Hippursäure und 19 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser und Alkohol gut ausgewaschen. Ausbeute 5,5 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0,1325 g gaben 0,3905 g CO<sub>2</sub> und 0,0523 g H<sub>2</sub>O.

0,1418 g gaben 6,1 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N:		Gefunden:
C	80,26	80,38 %
H	4,34	4,42 „
N	4,68	4,80 „

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 91 (1900).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 138, 700 (1904).

Das Azlacton krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 170 bis 171° schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in warmem, in Benzol und in siedendem Ligroin oder Äther ist es leicht, in Petroläther auch in der Wärme nur wenig löslich.

Zur Hydrolyse wurden 5 g Azlacton mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die alkalische Flüssigkeit mit Eiswasser abgekühlt, mit 25 ccm 10 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Lösung 4 Stunden lang mit Wasserdampf destilliert und hierauf der noch warme Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Erkalten des Filtrats krystallisierte  $\alpha$ -Naphthyl-essigsäure in laugen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge konnten durch Ausziehen mit Äther noch geringe Mengen der Säure gewonnen werden. Zur Reinigung wurde das Produkt aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Substanz war in allen Eigenschaften identisch mit der von P. Boessneck<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthoylameisensäure dargestellten Verbindung.

0,1236 g gaben 0,3514 g CO<sub>2</sub> und 0,0602 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	77,41	77,54 %
H	5,37	5,45 „

#### 2-Methoxy-1-naphthyl-essigsäure (Formel II).

Der zu den nachfolgenden Versuchen erforderliche  $\beta$ -Methoxy-1-naphthalinaldehyd wurde nach der Vorschrift von Gattermann<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -Naphtholmethyläther gewonnen.

Zur Kondensation wurden 5 g Aldehyd, 4,8 g Hippursäure, 3,2 g wasserfreies Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gut gewaschen und aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g Azlacton.

0,1388 g gaben 0,3902 g CO<sub>2</sub> und 0,0572 g H<sub>2</sub>O.

0,1573 g gaben 6,3 ccm N bei 20° und 746 mm.

<sup>1)</sup> Ber. 16, 641 (1883).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 357, 366 (1907).

58 Mauthner: Über die Synthese der Arylfettsäuren.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_5N$ :		Gefunden:
C	76,59	76,66 %
H	4,55	4,62 „
N	4,25	4,40 „

Die Substanz bildet gelbe Nadeln, die bei 178—179° schmelzen. Sie ist in kaltem Alkohol schwer, in warmem sowie in Benzol leicht, in Petroläther aber sehr schwer löslich.

Die Spaltung geschah folgendermaßen: 5 g des Kondensationsproduktes wurden mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 5 Stunden mit Wasserdampf destilliert. Mit den Wasserdämpfen ging ein anfangs öliger Körper über, der aber bald in der Vorlage zu farblosen Blättchen erstarrte. Diese wurden abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1500 g gaben 0,4598 g  $CO_2$  und 0,0914 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{13}H_{13}O$ :		Gefunden:
C	83,72	83,58 %
H	6,97	6,76 „

Nach der obigen Analyse und seinen Eigenschaften ist dieser Körper 2-Methoxy-1-methylnaphtalin. Die Substanz bildet farblose Blättchen, die bei 41—42° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Verbindung wurde auf anderem Wege schon von K. Fries und E. Hübner<sup>1)</sup> dargestellt, die den Schmp. bei 39° fanden.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde noch warm durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Abkühlen des Filtrats schieden sich 2 g einer neuen Substanz aus. Durch Extraktion der Lösung mit Äther konnte noch mehr davon gewonnen werden. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 119—120°.

0,1255 g gaben 0,3161 g  $CO_2$  und 0,0540 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4$ :		Gefunden:
C	68,84	68,69 %
H	4,84	4,78 „

Die Verbindung ist nach ihrer Zusammensetzung und nachfolgenden Umwandlung in 2-Methoxy-1-naphtylelessigsäure

<sup>1)</sup> Ber. 39, 442 (1906).

die 2-Methoxy-1-naphtylbrenztraubensäure. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, dagegen sehr schwer in Petroläther.

Zur Umwandlung in 2-Methoxy-1-naphtylessigsäure wurden 2,5 g obiger Naphtylbrenztraubensäure unter Erwärmen in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, mit Eiswasser abgekühlt, 20 ccm 10 prozent. Wasserstoffsperoxydlösung und noch 10 ccm Eisessig hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, dann die ausgeschiedene Substanz abfiltriert und aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltene 2-Methoxy-1-naphtylessigsäure schmolz bei 210—211°.

0,1578 g gaben 0,4175 g CO<sub>2</sub> und 0,0752 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	72,22	72,86 %
H	5,55	5,85 „

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Äther, sowie in warmem Benzol, aber nur schwer in heißem Ligroin und fast gar nicht in Petroläther.

#### 4-Methoxy-1-naphtyl-essigsäure (Formel III).

Der zur Darstellung nötige 4-Methoxy-1-naphtalinaldehyd wurde nach den Angaben von Gattermann<sup>1)</sup> aus 4-Oxy-1-naphtalinaldehyd mittels Jodmethyl dargestellt.

Zur Kondensation wurden 4,6 g Aldehyd mit 2,9 g Natriumacetat, 4,4 g Hippursäure und 12 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das gebildete Azlacton abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gut gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2 g.

0,1885 g gaben 0,3897 g CO<sub>2</sub> und 0,0571 g H<sub>2</sub>O.

0,1400 g gaben 5,8 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N:		Gefunden:
C	76,59	76,73 %
H	4,55	4,61 „
N	4,26	4,38 „

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 357, 365 (1907).

## 60 Mauthner: Über die Synthese der Arylfettsäuren.

Das Azlacton krystallisiert in rotgelben Nadeln, die bei 189—190° schmelzen. Es ist nicht löslich in Benzol, schwer in kaltem, leicht dagegen in warmem Alkohol. Auch von Ligroin wird die Substanz aufgenommen, von Petroläther und Äther aber selbst beim Kochen nur schwierig.

5 g des Kondensationsproduktes wurden mit 50 ccm 10 procent. Natronlauge 5 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, auf 0° abgekühlt, mit 25 ccm 10 procent. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach 4 stündigem Destillieren mit Wasserdampf wurde heiß filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten 4-Methoxy-1-naphtylessigsäure aus. Das Rohprodukt wurde durch Umlösen aus siedendem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle gereinigt.

0,1458 g gaben 0,3865 g CO<sub>2</sub> und 0,0745 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	72,22	72,31 %
H	5,55	5,71 „

Die Säure bildet farblose Nadeln, die bei 144—145° schmelzen und in Alkohol, Benzol und Äther leicht, in warmem Ligroin schwer löslich, in Petroläther unlöslich sind.

### p-Chlor-phenyl-essigsäure, Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Das Lactimid der p-Chlorbenzoylaminozimtsäure ist schon von E. Friedmann und C. Maase<sup>1)</sup> dargestellt worden. Das Azlacton wurde in üblicher Weise verarbeitet. Angewandt: 5 g Azlacton, 50 ccm 10 procent. Natronlauge, 25 ccm 10 procent. Wasserstoffsuperoxyd; erhalten 1,8 g p-Chlorphenylessigsäure, die, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 104—105° schmolz; in Übereinstimmung mit den Angaben von R. v. Walther und A. Wetzlich.<sup>2)</sup>

0,1477 g gaben 0,3001 g CO<sub>2</sub> und 0,0593 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
C	56,47	56,56 %
H	4,11	4,21 „

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschr. 27, 97 (1910).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 61, 195 (1900).

*o*-Chlor-phenyl-essigsäure,  $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

Zur Darstellung des Azlactons wurden 10 g *o*-Chlorbenzaldehyd, 6,8 g wasserfreies Natriumacetat, 9,5 g Hippursäure und 25 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohprodukt wurde zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und endlich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Das reine Azlacton bildet gelbe Nadeln, die bei 158—159° schmelzen.

0,1370 g gaben 0,3415 g  $\text{CO}_2$  und 0,0448 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1407 g gaben 6,6 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$ :		Gefunden:
C	67,84	67,98 %
H	3,53	3,62 „
N	4,94	5,19 „

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol. Auch von Benzol, Ligroin und Äther wird sie leicht beim Erwärmen aufgenommen, dagegen sehr schwer von Petroläther.

Das Kondensationsprodukt wurde ganz so verarbeitet wie bei den früheren Synthesen. Angewandt: 5 g Azlacton, 50 ccm 10 Prozent. Natronlauge, 25 ccm 10 Prozent. Wasserstoffsperoxyd. Die erhaltene *o*-Chlorphenylessigsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 92°; H. Mehner<sup>1)</sup> fand den Schmelzp. 95°.

0,1224 g gaben 0,2532 g  $\text{CO}_2$  und 0,0462 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ :		Gefunden:
C	56,46	56,40 %
H	4,11	4,19 „

*m*-Brom-phenyl-essigsäure,  $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

5 g *m*-Brombenzaldehyd, 4,8 g Hippursäure, 3,2 g wasserfreies Natriumacetat und 13 ccm Essigsäureanhydrid wurden 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das erhaltene Azlacton mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 156—157°. Die Substanz zeigte die gleichen Lös-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 62, 556 (1900).



62 Mauthner: Über die Synthese der Arylfettsäuren.

lichkeitsverhältnisse, wie das vorher beschriebene Azlacton aus *o*-Chlorbenzaldehyd.

0,1447 g gaben 0,8118 g CO<sub>2</sub> und 0,0416 g H<sub>2</sub>O.  
0,1265 g gaben 4,7 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> NBr:		Gefunden:
C	58,53	58,67 %
H	3,05	3,22 „
N	4,26	4,28 „

Die in üblicher Weise aus dem Azlacton gewonnene *m*-Bromphenyllessigsäure wurde aus siedendem Wasser umkristallisiert. Schmelzp. 100°, wie auch S. Gabriel<sup>1)</sup> angibt.

0,1291 g gaben 0,2116 g CO<sub>2</sub> und 0,0881 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Br:		Gefunden:
C	44,65	44,70 %
H	3,25	3,32 „

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Fräulein Elsa Mika ausgeführt worden.

Budapest, den 30. Januar 1917.

---

<sup>1)</sup> Ber. 15, 841 (1882).

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der  
Technischen Hochschule Aachen.

Über Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.)  
(Halbaldehyd der Camphersäure);

von

J. Bredt.

Während die Halbaldehyde der Phtalsäure, Bernsteinsäure, Naphtalsäure, Glutarsäure und anderer zweibasischer Säuren bekannt sind, war es bisher nicht möglich, ein entsprechendes Reduktionsprodukt der Camphersäure zu erhalten. Im nachfolgenden wird gezeigt, daß es gelungen ist, die Verbindung in guter Ausbeute durch Verschmelzen von Campherchinon mit wäßrigem Kalihydrat darzustellen. Die glatte Bildung der Aldehydsäure unter diesen Reaktionsbedingungen war um so weniger zu erwarten, als Claisen und Manasse<sup>1)</sup>, die Entdecker des Campherchinons, gezeigt haben, daß dessen Aufspaltung mit alkoholischem Kali ausschließlich zur Camphersäure führt. Auch Aschan<sup>2)</sup> konstatierte die leichte Oxydierbarkeit des Campherchinons zu Camphersäure beim Kochen mit Alkalien, sogar durch längeres Stehenlassen mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur.

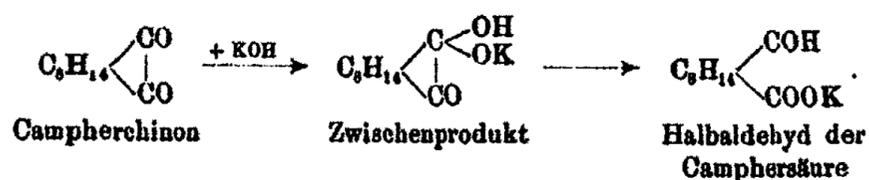
Nach unserer Beobachtung geht die gelbe Farbe des Campherchinons beim Verschmelzen mit wäßrigem Kalihydrat zunächst in Violett über, dann wird die Schmelze farblos. Löst man in diesem ersten Stadium eine Probe in Wasser, so erfolgt Gelbfärbung unter Wiederausscheiden von Chinon. Man muß, um zur Aldehydsäure zu kommen, das Schmelzen so lange fortsetzen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser dauernd klar gelöst bleibt. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 274, 86 (1893).

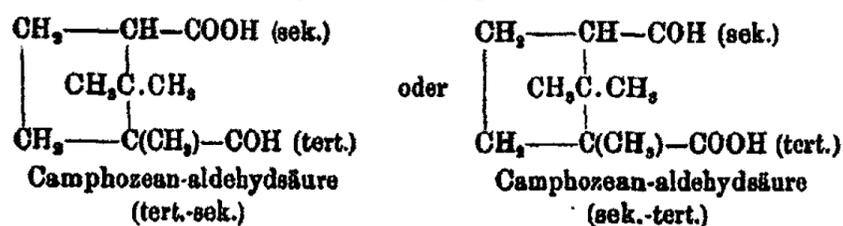
<sup>2)</sup> Ber. 27, 1449 (1894).

64 Bredt: Über Camphozean-aldehydsäure.

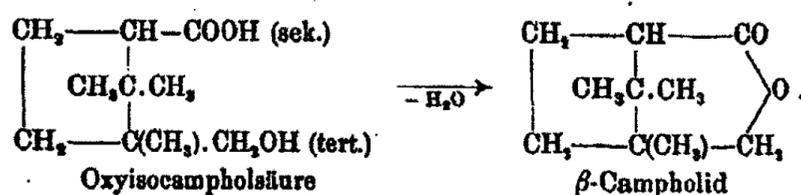
Wasser zerlegbare additionelle Zwischenverbindung von Chinon mit Kalihydrat, wie solche auch Hoogewerf und van Dorp<sup>1)</sup> bei der Benzilsäurebildung unter ähnlichen Verhältnissen wahrgenommen haben. Dieses labile Additionsprodukt würde sich dann im zweiten Stadium der Reaktion durch Atomverschiebung zum Halbaldehyd der Camphersäure wie folgt umlagern:



Dabei ergab sich die weitere Frage, welche von den beiden nach der Theorie meiner Camphersäureformel möglichen Aldehydsäuren vorlag, und ob der Aldehydrest darin tertiär oder sekundär an den Camphozeanring gebunden war:



Die Entscheidung wurde durch elektrolytische Reduktion der Aldehydsäure getroffen, und zwar zugunsten von Formel I. Dabei resultierte eine tert.-sek. Alkoholcarbonsäure, die Oxyisocampholsäure, welche durch Wasserverlust zum  $\beta$ -Campholid<sup>2)</sup> führte:



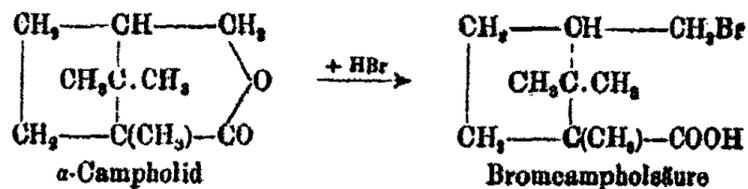
Das  $\beta$ -Campholid unterscheidet sich vom  $\alpha$ -Campholid unter anderem dadurch, daß es bei Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff unverändert bleibt, während  $\alpha$ -Campholid<sup>3)</sup> durch

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 1890, S. 226; vgl. Graebe u. Gfeller, Ann. Chem. 276, 7 (1893).

<sup>2)</sup> Haller, Compt. rend. 122, 446 (1896).

<sup>3)</sup> Ber. 29 Ref., 221 (1896); Baeyer u. Villiger, Ber. 32, 3625 (1899).

Anlagerung von Bromwasserstoff zur Bromcampholsäure aufgespalten wird:



Wir haben sowohl aus Japancampher die aktive d- als auch aus synthetischem Campher die racemisch-inaktive d+l-Camphocean-aldehydsäure dargestellt. Letztere wollen wir zuerst beschreiben.

### Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von J. van Eys, J. Dorren und L. Ackermann.

#### I. Darstellung von inaktivem Campherchinon.

Da das racemische Campherchinon bisher nicht dargestellt worden ist, so wollen wir dessen Gewinnungsweise, ausgehend vom Isonitrosocampher, kurz angeben, insoweit sie von der bekannten und bewährten Methode von Claisen und Manasse in Einzelheiten abweicht.

##### A. Gewinnung des d+l-Isonitrosocamphers.

100 g inaktiver Campher<sup>1)</sup> wurden mit 500 ccm trockenem Benzol versetzt und 40 g sehr fein pulverisiertes Natrium-Kaliumamid<sup>2)</sup> zugegeben. Sofort setzt die Reaktion ein und

<sup>1)</sup> Der inaktive synthetische Campher wurde uns von der „Rheinischen Campherfabrik“ in liberalster Weise zur Verfügung gestellt. Wir sprechen Herrn Direktor Dr. Stalman auch an dieser Stelle dafür unseren Dank aus. Das Fabrikprodukt hatte den Schmp. 171°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol mit nachfolgender Eiskühlung stieg der Schmelzpunkt auf 178°. Das Präparat war dann chemisch rein und optisch vollständig inaktiv.

<sup>2)</sup> Das Natrium-Kaliumamid entsteht bei erheblich niedriger Temperatur (270–280°) als das Natriumamid (600°). Eine Legierung von 20 g Natrium mit 10 g Kalium wurde in einem Eisentiegel mit zweimal durchbohrtem Deckel unter Überleiten von scharf getrocknetem Ammoniakgas mit kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht. Das Einleitungsrohr für Ammoniak geht durch den Deckel und mündet ungefähr 1 cm

wird durch Erwärmen auf dem Sandbad unterstützt. Dabei entweichen Ströme von Ammoniakgas. Nach zweistündigem Erwärmen wird auf 0° abgekühlt und allmählich mit 104 ccm frisch destilliertem Amylnitrit versetzt. Unter häufigem Umschütteln läßt man 30 Stunden lang stehen, dann wird nach Zusatz von Eiswasser im Scheidetrichter getrennt und die wäßrige Lösung ausgeäthert, um den gebildeten Amylalkohol zu entfernen. Um den Isonitrosocampher auszufällen, wird mit Essigsäure annähernd neutralisiert und darauf Kohlensäure eingeleitet. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag. Das Filtrat wurde mit Benzol ausgeschüttelt und das über Natriumsulfat getrocknete Benzol abdestilliert. Der Rückstand bestand ebenfalls aus Isonitrosocampher. Ausbeute 65 g aus 100 g Campher.

Die Annahme von Claisen und Manasse, daß zwei stereoisomere Formen des aktiven Isonitrosocamphers auftreten, wurde durch Forster und Spinner<sup>1)</sup> bestätigt; wir haben das Rohprodukt sofort auf Campherchinon verarbeitet.

#### B. Gewinnung des d + l-Campherchinons.

Isonitrosocampher wurde nach dem Verfahren von Lapworth und Chapman<sup>2)</sup> in Campherchinon umgewandelt. Die Bisulfitmethode von Claisen und Manasse ist nur dahin abgeändert, daß Isonitrosocampher nicht als solcher, sondern in essigsaurer Lösung durch schwefligsaures Alkali zerlegt wird.

50 g Isonitrosocampher werden in 180 ccm Eisessig gelöst und 200 g fein gepulvertes Natriumbisulfit langsam zugefügt. Dabei wird die Mischung unter heftigem Umschütteln über

---

oberhalb des glänzenden Metallspiegels, so daß das Ammoniak nur über die geschmolzene Oberfläche streicht. Allmählich verschwindet der glänzende Spiegel, die ganze Masse wird schwarz und die Wasserstoffentwicklung hört auf. Dies ist ungefähr nach 2 Stunden der Fall. Dann steckt man einen Eisendraht in die Schmelze, damit man sie leicht nach dem Erkaltenlassen im Ammoniakstrom herausziehen kann. Der Natrium-Kaliumamidblock wird im Eisenmörser unter Benzol zerkleinert und unter Benzol aufbewahrt. Die Masse hat eine dunkle Farbe, ist spröde und läßt sich gut pulverisieren. Das Natrium-Kaliumamid erwies sich bei Einwirkung auf Campher als sehr reaktionsfähig.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 101, 1850 (1912).

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 79, 880 (1901).

freier Flamme erwärmt und beim Nachlassen der Reaktion eine Stunde lang auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Zur kochenden Lösung werden 200 ccm verdünnte Salzsäure (1:1) langsam zugegeben und das Erhitzen noch eine halbe Stunde lang fortgesetzt. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, abgekühlt und nach dem Filtrieren mit Soda oder Kalkmilch neutralisiert. Das ausgefällte Campherchinon wird abfiltriert und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das vom festen Chinon abfiltrierte Wasser wird ausgeäthert, um den darin gelöst gebliebenen Anteil zu gewinnen.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt das d + l-Campherchinon den Schmp. 199°. Ausbeute 37 g aus 50 g Isos-nitrosocampher. Das Chinon erwies sich in Benzol gelöst als optisch inaktiv.

## II. Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.). (Halbaldehyd der Camphersäure.)

### A. d + l-Camphozean-aldehydsäure.

Je 15 g inaktives Chinon werden mit 45 g zerkleinertem Kalihydrat vermischt und 45 ccm Wasser zugegeben. Diese Mischung wird im Silbertiegel mittels eines mit Thermometer versehenen doppelwandigen Luftbades<sup>1)</sup> auf 280—290° erhitzt, ab und zu rührt man mit einem Silberspatel um. Nach einiger Zeit wird die gelbe Mischung weißgelb und zugleich dickflüssig; dann schlägt die Farbe durch Violett in Braun um, und die Schmelze wird dünnflüssig. Eine Probe wird in Wasser eingetragen, um festzustellen, ob eine klare Lösung entsteht. Die Operation dauert bis zu diesem Endpunkt ungefähr 40 Minuten. Der Tiegelinhalt wird dann in 200—250 ccm Wasser gelöst und schweflige Säure unter Kühlung eingeleitet, bis die Lösung danach riecht. Dann wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um unverändertes Chinon zu entfernen. Mit dem Chinon geht etwas Aldehydsäure in Lösung, die mit kohlensaurem Natrium der ätherischen Lösung entzogen wird. Die schweflige Säure Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure über-

<sup>1)</sup> Vgl. Anschütz-Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium S. 25. Bonn, Verlag Fr. Cohen.

sättigt und durch sechsmaliges Ausschütteln mit Äther die Aldehydsäure entzogen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der abfiltrierte Äther im Wasserbade abdestilliert. Der im Kölbchen verbleibende Rückstand ist dickflüssig und erstarrt beim Stehenlassen zu festen, weißen Krusten. Die Mutterlauge wird abgegossen, das feste Produkt nach dem Zerreiben im Mörser in wenig Äther gelöst und an möglichst kühlem Ort, am besten im Eisschrank, zum Krystallisieren hingestellt. Die so zweimal umkrystallisierte Campheraldehydsäure hat den Schmp. 61—64°. Aus den Mutterlaugen kann man durch längeres Stehenlassen noch weitere Aldehydsäure gewinnen; besser werden daraus sofort die nachfolgend beschriebenen Derivate, wie Semicarbazon, Oxim oder Lacton, dargestellt, welche sich auch aus mit Camphersäure verunreinigter Aldehydsäure gewinnen lassen. Die Aldehydsäure oxydiert sich beim Stehenlassen an der Luft zu Camphersäure, besonders leicht dann, wenn sie sich in Lösung befindet. Der unscharfe Schmelzpunkt der Aldehydsäure deutet darauf hin, daß sie wie die Camphersäure in cis- und cis-trans-Formen auftritt.

0,1511 g gaben 0,3600 g CO<sub>2</sub> und 0,1179 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> f. C (66,22) -0,24%; f. H. (8,69) +0,04%.

Die Aldehydsäure, in Benzol gelöst, erwies sich als optisch inaktiv.

#### B. d-Camphozean-aldehydsäure.

Aus Japancampherchinon, welches nach der Methode von Claisen und Manasse<sup>1)</sup> über Isonitrosocampher<sup>2)</sup> mit den für die inaktive Verbindung hier beschriebenen Abänderungen hergestellt wurde, haben wir den optisch aktiven Halbaldehyd der Camphersäure ebenso wie die inaktive Verbindung gewonnen. Die aktive Verbindung, aus Äther krystallisiert, hatte den Schmp. 74—77°, aus wenig Benzol krystallisiert zeigt sie den

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 274, 86 (1893).

<sup>2)</sup> Isonitrosocampher wurde uns von den Farbwerken vorm. Meister Lucius u. Brüning als chemisch reines Produkt in liberalster Weise zur Verfügung gestellt. Wir sprechen der Direktion auch an dieser Stelle für diese Unterstützung unserer Arbeit den wärmsten Dank aus.

Schmp. 78—80°, die durch das Acetat gereinigte, aus viel Wasser ankrystallisierte Substanz schmolz bei 76—78°. Auch hier ist anzunehmen, daß die Schwankungen im Schmelzpunkt stattfinden, weil die Verbindung in cis- und cis-trans-Formen auftritt.

Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge erwies sich die Säure als einbasisch.

0,1944, 0,2811, 0,2963 g gaben 0,4648, 0,6692, 0,7062 g CO<sub>2</sub> und 0,1527, 0,2194, 0,2304 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> f. C (65,22) -0,02, -0,22, -0,29%  
f. H (8,69) +0,11, -0,05, -0,04%

Die Aldehydsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff und Wasser. Aus heißem Wasser fällt sie ölförmig aus und erstarrt nach längerem Stehen.  $[\alpha]_D^{18^\circ} = +80^\circ 25'$  (in Methylalkohol),  $c = 10,586$ .  $[\alpha]_D^{18^\circ} = +103,01$  (in Benzol),  $c = 8,265$ .

#### d + l-Camphozean-aldehydsäure-oxim.

Inaktive Aldehydsäure wird in heißem Wasser gelöst und salzsaures Hydroxylamin zugesetzt. Nach einigen Stunden — wenn die Lösung konzentriert ist, sonst nach einigen Tagen — fällt ein krystalliner Niederschlag von Oxim aus. Man filtriert ab und krystallisiert aus heißem Wasser um. Bemerkenswert ist, daß sich das inaktive Oxim weit schwerer bildet, als das aktive. Das racemische Oxim hat den Schmp. 148—149°, es ist in methylalkoholischer Lösung optisch inaktiv.

0,1746 g gaben 0,8842 g CO<sub>2</sub> und 0,1339 g H<sub>2</sub>O.

0,1901 g gaben 10,9 ccm N bei 5° und 744 mm.

Gef. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N f. C (60,30) -0,25%; f. H (8,54) +0,04%;  
f. N (7,04) -0,15%.

#### d-Camphozean-aldehydsäure-oxim.

Dieses wurde ebenso dargestellt und umkrystallisiert, wie die inaktive Verbindung. Schmp. 153—155°. Siedep. 165° bei 3 mm.  $[\alpha]_D^{18^\circ} = +55^\circ 67'$  (in Methylalkohol),  $c = 7,7$ .

0,2717 g gaben 0,6023 g CO<sub>2</sub> und 0,2114 g H<sub>2</sub>O.

0,2242 g gaben 13,4 ccm N bei 11,5° und 780 mm.

Gef. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N f. C (60,30) +0,16%; f. H (8,54) +0,10%;  
f. N (7,04) -0,16%.



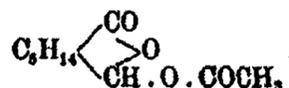
## Camphocean-aldehydsäure-semicarbazon.

Die wäßrige Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisieren der d-Camphocean-aldehydsäure verblieb, wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit entstand eine Trübung und nach mehrstündigem Stehen ein krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und zweimal aus Wasser umkrystallisiert; Schmp. 195—196° unter Zersetzung. Wegen der großen Sublimationsfähigkeit wurde die Schmelzpunktbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen vorgenommen.

0,1166, 0,1808 g gaben 0,2348, 0,2620 g CO<sub>2</sub> u. 0,0824, 0,0936 g H<sub>2</sub>O.  
0,3238 g gaben 50,0 ccm N bei 20° und 758 mm und 0,2521 g gaben 88,4 ccm N bei 18° und 758,2 mm.

Gef. C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> f. C (54,73) +0,06, -0,09%; f. H (7,94) -0,05, +0,07%;  
f. N (17,43) +0,21, +0,22%.

(d + l)-Acetoxy-β-campholid<sup>1)</sup>,



7 g inaktive Campheraledehydsäure vom Schmp. 61—64° werden mit 10 g Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 3—4 Stunden lang auf 100° erwärmt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, in Äther gelöst, mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Der Äther wird nach dem Trocknen durch Natriumsulfat abdestilliert und der Rückstand aus Äthylalkohol zweimal umkrystallisiert. Das Acetat zeigt den Schmp. 97—98° und siedet bei 155—156° unter 4 mm. Die Verbindung ist in äthylalkoholischer Lösung optisch inaktiv.

0,1820 g gaben 0,4293 g CO<sub>2</sub> und 0,1288 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> f. C (63,70) -0,18%; f. H (7,96) -0,04%.

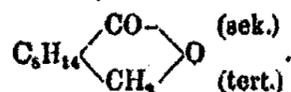
<sup>1)</sup> Für das Acetat der Phtalaldehydsäure wurde die entsprechende Lactonformel nach Angabe von Gräbe [Ann. Chem. 239, 85 (1887)] erstmals von Racine aufgestellt und für das Opiansäureacetat fast gleichzeitig auch von Liebermann.

l-Acetoxy- $\beta$ -campholid.

Wird aus der optisch aktiven d-Camphozean-aldehydsäure nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren gewonnen. Schmp. 124—125°, leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Äthylalkohol.  $[\alpha]_D^{18^\circ} = -78,9^\circ$  (in Benzollösung),  $c = 5,342$ .

0,2444 g gaben 0,5704 g  $\text{CO}_2$  und 0,1738 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$  f. C (63,70)  $-0,04\%$ ; f. H (7,96)  $-0,06\%$ .

(d + l)- $\beta$ -Campholid,

10 g racemische Campheraldehydsäure wurden in 1000 ccm Wasser und 25 g Kaliumcarbonat gelöst und in dem Bredtschen Reduktionsapparat<sup>1)</sup> an einer Kaliumamalgamkathode elektrolytisch reduziert. Es wurde mit einem Strom von 6 Amp. und 20 Volt 18 Stunden lang elektrolysiert. Die Kathodenflüssigkeit wurde abgehert, auf dem Wasserbad eingedampft, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt, um etwa vorhandene Camphersäure und unverändert gebliebene Aldehydsäure aufzunehmen, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus dem Destillat krystallisierte ein Teil des Lactons aus (Schmp. 216—217°). Der Rest wurde aus der wäßrigen Lösung durch Ausäthern gewonnen. Die Verbindung ist optisch inaktiv. Es ist nicht erforderlich, zur Reduktion reine, von Camphersäure freie Aldehydsäure anzuwenden, da das Lacton sich leicht von sauren Beimengungen trennen und in reinem Zustande gewinnen läßt. Von Eisessig-Bromwasserstoff wird  $\beta$ -Campholid ohne Bromwasserstoffanlagerung gelöst.

0,2047 g gaben 0,5861 g  $\text{CO}_2$  und 0,1707 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  f. C (71,42)  $+0,01\%$ ; f. H (9,54)  $-0,21\%$ .

(d)- $\beta$ -Campholid.

d-Camphozean-aldehydsäure wurde ebenso wie die racemische Verbindung elektrolytisch reduziert. Das so gewonnene

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 792 (1911).

72 Bredt: Über Camphocean-aldehydsäure.

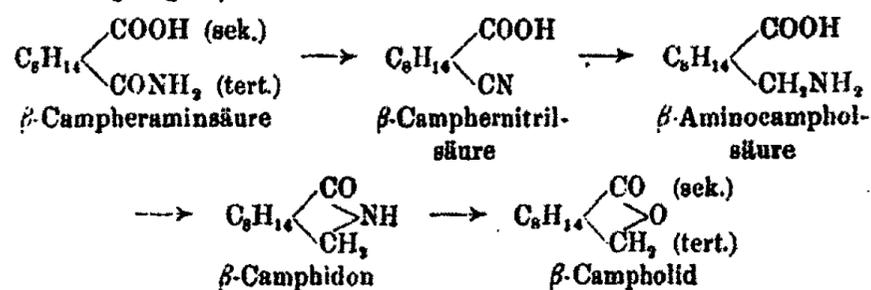
$\beta$ -Campholid bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 216—217°, aus Wasser läßt es sich gleichfalls krystallisieren.

0,2766 g gaben 0,7236 g CO<sub>2</sub> und 0,2362 g H<sub>2</sub>O.

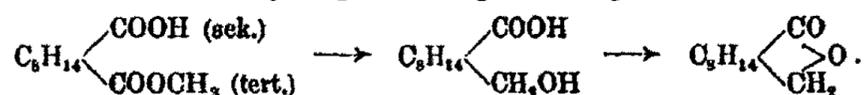
Gef. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, f. C (71,42) -0,07%; f. H (9,54) -0,06%.

$[\alpha]_D^{18^\circ} = +35^\circ 36'$  (in Methylalkohol),  $c = 8,033$ ,  $+46^\circ 5'$  (in Benzol),  $c = 6,164$ . Haller und Blanc geben für  $\beta$ -Campholid den Schmp. 218—220° an und  $[\alpha]_D^{15^\circ} = +39^\circ 20'$ . Zum Unterschied von  $\alpha$ -Campholid bleibt nach Haller und Blanc das  $\beta$ -Campholid durch Eisessig-Bromwasserstoff unverändert, eine Eigenschaft, die wir bei unserem optisch aktiven und inaktiven  $\beta$ -Campholid bestätigt fanden.

Das  $\beta$ -Campholid ist in seiner Entstehung aus  $\beta$ -Campheraminsäure durch nachstehende Umsetzungsfolge nicht mit Sicherheit festgelegt:<sup>1)</sup>



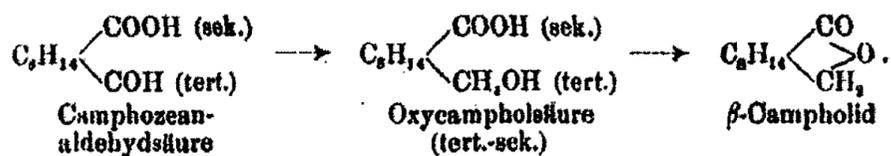
Das  $\beta$ -Campholid entsteht aus saurem Camphersäure- $\beta$ -methylester<sup>2)</sup> durch Reduktion mit Natrium in Alkohol. Die Ausbeute ist aber gering, nur 26 g aus 1 kg Ester:



Die beste Darstellungsweise für  $\beta$ -Campholid ist die hier beschriebene aus Camphocean-aldehydsäure, welche ganz glatt verläuft:

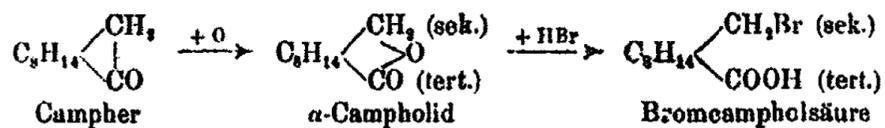
<sup>1)</sup> Noyes, Ber. 27, 917 (1894); Hoogewerf u. van Dorp, Ber. 29 Ref., 96 (1897); Rupe u. Splittgerber, Ber. 40, 4316 (1907); Tafel u. Bublitz, Ber. 38, 3811 (1905). Auf die Ursache, warum man das  $\beta$ -Campholid weder aus  $\beta$ -Aminocampholsäure noch aus  $\beta$ -Camphidon mittels salpetriger Säure in reinem Zustande erhalten konnte, werden wir demnächst zurückkommen. In Betreff der Nomenklatur vgl. dies. Journ. [2] 84, 788 (1911).

<sup>2)</sup> Haller u. Blanc, Chem. Centr. 1906, I, S. 35.



Das isomere  $\alpha$ -Campholid, welches wir nach den Angaben von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> aus Japancampher mit Kaliumpersulfat erhielten, hat den Schmp. 211° und ist linksdrehend;  $[\alpha]_D^{18} = -34^\circ$  (in Benzol)<sup>2)</sup>,  $c = 5,474$ . Durch Anlagerung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung entsteht daraus Bromcampholsäure (sek.-tert.) Schmp. 175° (unter Zersetzung); letztere spaltet mit Alkalien leicht Bromwasserstoff ab unter Rückbildung von  $\alpha$ -Campholid.

Das racemische  $\alpha$ -Campholid, welches wir aus dem inaktiven Kunstcampher mit Persulfat darstellten, zeigte, aus Ligroin krystallisiert, den Schmp. 210—211°; es ist optisch inaktiv und gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff eine Bromcampholsäure vom Schmp. 169—170° (unter Zersetzung).



Hiermit ist der Beweis erbracht, daß in der aus dem Campherchinon durch Alkalischnmelze von uns gewonnenen Camphocean-aldehydsäure, welche bei der Reduktion ausschließlich  $\beta$ -Campholid bildet, das Carboxyl am sekundären Kohlenstoff des Camphoceanringes steht.

Von den beiden Carboxylen der Camphersäure zeigt das sekundäre stärker saure Eigenschaften als das tertiär gebundene.<sup>3)</sup>

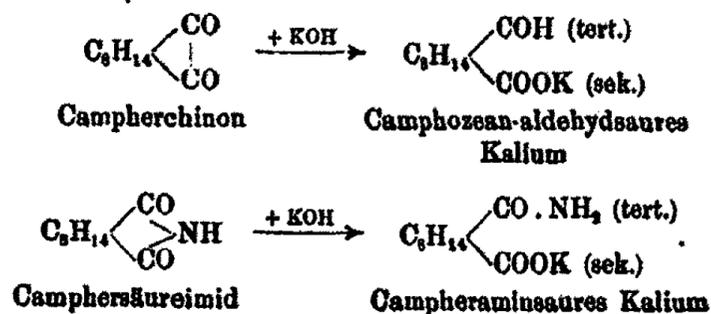
<sup>1)</sup> Ber. 32, 3626 (1899).

<sup>2)</sup> Tafel u. Bublitz, Ber. 38, 3810 (1905), geben  $[\alpha]_D = -21^\circ 85'$  an.

<sup>3)</sup> Die verschiedenen Funktionen der Carboxyle in der Camphersäure habe ich schon früher bewiesen [Ber. 19, 515 (1886) und Chem.-Ztg. 20, 348 (1896)] durch Versuche über die weitere Veresterung des sauren Camphersäureesters und Vergleiche mit dem diesbezüglichen Verhalten der symmetrisch gebauten Apocamphersäure. Daraus zog ich den Schluß, daß Camphersäure eine sek.-tert. Dicarbonsäure sei [vgl. Anschütz, Ber. 30, 2658 (1897)]. Menschutkin und Brühl [Ber. 24, 3409 (1891)] sprechen im Gegensatz dazu die Camphersäure auf Grund der Esterifikationsgeschwindigkeit als ditertiäre Säure an. Br.

## 74 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

Daher sehen wir gerade ersteres ebenso bei der Aufspaltung des Campherchinons, wie des Camphersäureimids durch starke Alkalien in Salzform auftreten:



## Über Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe;

von

L. Benda.

Unter den zahlreichen, bisher bekannt gewordenen und von Ehrlich biologisch geprüften aromatischen Arsenverbindungen befinden sich verhältnismäßig nur wenige, die nicht der Benzolreihe angehören. Zu diesen Ausnahmen zählen einige Abkömmlinge des Naphtalins. Arsenderivate des Anthracens sind aber überhaupt noch nicht beschrieben.

Es ist auch von den eigentlichen Anthracen-Arsenverbindungen in chemotherapeutischer Beziehung nicht viel Interessantes zu erwarten angesichts der wenig günstigen Erfahrungen, die man in der Naphtalinreihe gemacht hat.<sup>1)</sup> Dagegen schien es mir nicht überflüssig, arsenhaltige Anthrachinone kennen zu lernen, denn ihre biologischen Eigenschaften konnten nicht vorausgesagt werden<sup>2)</sup>, und auch rein

<sup>1)</sup> Die 1-Naphtylamin-4-arsinsäure z. B. [L. Benda u. R. Kahn, Ber. 41, 1676 (1908); vgl. O. u. R. Adler, Ber. 41, 934 (1908)] ist zwei- bis dreimal giftiger als die Arsanilsäure, ohne deren therapeutische Wirksamkeit auch nur annähernd zu erreichen.

<sup>2)</sup> Bekanntlich werden gewisse — arsenfreie — Anthrachinonderivate therapeutisch verwendet.

chemisch durften solche Körper ein gewisses Interesse beanspruchen; namentlich war das Verhalten von Anthrachinonarsinsäuren gegenüber Reduktionsmitteln zu studieren.

Schon die Arsinsäuren der Benzolreihe liefern verschiedene Klassen von Reduktionsprodukten, die Arsinoxyde (arsinige Säuren), die Arsenverbindungen, die Arsine.<sup>1)</sup> — In der Anthrachinonreihe waren außerdem noch solche Verbindungen zu erwarten, die sich von — in den CO-Gruppen — reduzierten Anthrachinonen ableiten.

Es hat sich nun freilich im Verlaufe meiner Untersuchungen herausgestellt, daß viele dieser Produkte, namentlich die Arsenoanthrahydrochinone wegen ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit sich der genauen chemischen und biologischen Prüfung entziehen. Wie wir später sehen werden, sind sie noch weit luftempfindlicher, als die bisher bekannten Arsenverbindungen.

Zwecks Darstellung der Anthrachinonarsinsäuren<sup>2)</sup> übertrug ich das elegante, von H. Bart<sup>3)</sup> aufgefundene und an einer Reihe von Benzolderivaten durchgeführte Verfahren — die Umsetzung von aromatischen Diazoverbindungen mit arsenigsäuren Salzen — auf die Anthrachinonreihe.<sup>4)</sup> Diese Methode gibt bei manchen (überraschenderweise und im Gegensatz zu einzelnen Diazobenzolderivaten selbst bei „schwachen“)

<sup>1)</sup> Primäre aromatische Arsine mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest sind von R. Kahn (Chem. Ztg. 1912, 1099) dargestellt und untersucht worden.

<sup>2)</sup> Die Arsensäureschmelze von Aminen, mittels welcher Béchamp [Compt. rend. 56, I, 1172 (1863)] das Anilin arsenierte, und nach welcher Methode ich später, zum Teil gemeinschaftlich mit R. Kahn, eine größere Anzahl von Amidobenzolarsinsäuren dargestellt habe [Ber. 41, 1673 (1908); 42, 3619 (1909); 44, 3298 (1911) usw.], gibt schon in der Naphtalinreihe nur wenig befriedigende Resultate; beim  $\alpha$ -Aminanthrachinon scheint sie ganz zu versagen.

<sup>3)</sup> D.R.P. 250264.

<sup>4)</sup> Bart empfiehlt zur Erzielung guter Ausbeuten in alkalischer, eventuell neutraler Lösung zu arbeiten und sagt, daß bei Gegenwart von Säure die Ausbeuten um so geringer werden, je höher die H-Ionenkonzentration sei; im allgemeinen ist dies zutreffend, in einzelnen Fällen aber, wie ich dies z. B. beim 2,4-Dinitranilin (A.P. 1075588, übertragen auf Höchst, D.R.P. 266944) nachgewiesen habe, entsteht im Gegenteil die Arsinsäure nur in stark saurer Lösung.

## 76 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

Diazoanthrachinonen vorzügliche Ausbeuten; fast quantitativ verläuft sie z. B. beim tetrazotierten 1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon; sehr gute Ausbeuten liefern auch  $\alpha$ -Aminoanthrachinon und 1,4-Aminooxyanthrachinon; nicht ganz so günstig verhält sich die Monodiazoverbindung des 1,4-Diaminoanthrachinons, und  $\beta$ -Aminoanthrachinon gibt eine Ausbeute an  $\beta$ -Anthrachinonarsinsäure von nur etwa 25% der Theorie. — In einigen Fällen scheint die Methode ganz zu versagen; so gelang es mir bei den Aminoalizarinen nicht, die zu erwartenden Alizarinarsinsäuren zu isolieren oder auch nur mit Sicherheit nachzuweisen.

Was die Diazotierung der Aminoanthrachinone anbelangt, so habe ich mich im allgemeinen an die von Gattermann<sup>1)</sup> gegebenen Vorschriften gehalten, fand jedoch, daß zur Erzielung einer vollständigen und raschen Diazotierung in vielen Fällen erforderlich ist, mit einem sehr großen Überschuß von Nitrosylschwefelsäure zu arbeiten und diese — ohne zu kühlen — auf einmal (nicht tropfenweise) zuzugeben. Auf diese Weise wird beispielsweise  $\beta$ -Aminoanthrachinon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich diazotiert, während man nach Gattermann<sup>2)</sup> mit Eis kühlen, andauernd rühren und mindestens eine Nacht lang in Eis stehen lassen muß.<sup>3)</sup> Selbst bei der Monodiazotierung von 1,4-Diaminoanthrachinon scheint ein großer Überschuß von Nitrit nicht zu schaden, vorausgesetzt, daß man das Amin nach der angegebenen Methode<sup>4)</sup> in verdünnter Schwefelsäure suspendiert, also nicht in konzentriert schwefelsaurer Lösung arbeitet.

Die Anthrachinonarsinsäuren sind zum Teil gut krystallisierende Körper; manche von ihnen, namentlich die mehrfach substituierten Derivate, konnten jedoch infolge ihrer Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur auf dem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 393, 132 ff. (1912).

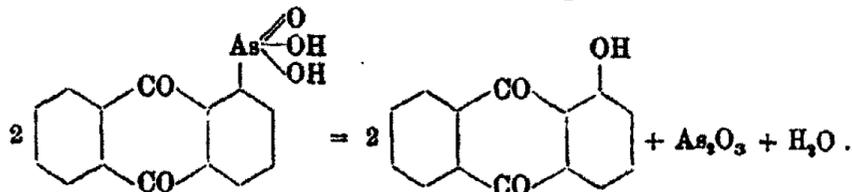
<sup>2)</sup> Ebenda S. 149.

<sup>3)</sup> F. Kaufler [Z. f. Farb. u. Text. 2, 469 (1903); vgl. a. Ber. 37, 59 (1904)] führt die Diazotierung von  $\beta$ -Aminoanthrachinon — da er „in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure keine befriedigenden Ausbeuten erhalten konnte“ — auf recht kompliziertem Wege in Eisessig-Salzsäure mit Amylnitrit aus nach einer Methode, die Hantzsch und Jochem [Ber. 34, 3338 (1901)] für andere Fälle vorgeschlagen haben.

<sup>4)</sup> Gattermann, Ann. Chem. 393, 158 (1912).

Umweg über die verhältnismäßig leicht isolierbaren Natriumsalze gereinigt werden. Die einfachsten Verbindungen —  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrachinonarsinsäure — sind farblos oder doch kaum (gelblich) gefärbt, die Oxy-, Amino-, Nitrooxy-, Aminoxyanthrachinonarsinsäuren sind intensiv gelb bis violett. Einige davon besitzen Farbstoffcharakter, doch ist ihre Affinität zur Wolle in saurem Bade trotz des  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ -Restes nicht stark ausgeprägt, manche, wie z. B. die 4-Aminoanthrachinon-1-arsinsäure (das „Atoxyl“ der Anthrachinonreihe) liefern mit Baryt, Thonerde usw. Lacke von vorzüglicher Licht-, Kalk- und Wasserechtheit. Mit Magnesiamischung, sowie mit Chlorcalcium geben die Anthrachinonarsinsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur Niederschläge, im Gegensatz zu den Arsinsäuren der Benzolreihe, die bekanntlich im allgemeinen durch die genannten Agentien in der Kälte nicht fällbar und daher leicht von Arsensäure zu trennen sind.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzen sich die Anthrachinonarsinsäuren erst weit über  $200^\circ$ . Anthrachinon- $\alpha$ -arsinsäure liefert bei hohem Erhitzen u. a. Erythrooxyanthrachinon, arsenige Säure und Wasser; diese interessante Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Nitrierung von 4-Oxyanthrachinon-1-arsinsäure gelingt nur dann glatt, wenn man einen ziemlich großen Überschuß von Nitrierungsmitteln anwendet. Dabei entsteht — selbst mit 3 Mol. Mischsäure — nicht etwa ein Gemisch von Isomeren oder verschieden hoch nitrierten Produkten, sondern eine einheitliche Mononitroverbindung, 3-Nitro-4-oxyanthrachinon-1-arsinsäure; die Konstitution wurde festgelegt durch Reduktion der Nitrogruppe, gleichzeitige Abspaltung des  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ -Restes und Überführung des entstandenen Aminoxyanthrachinons in Alizarin.<sup>1)</sup> Noch träger verläuft die Nitrierung von

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß die Literaturangaben über das 2-Amino-1-oxyanthrachinon in einigen Punkten ungenau sind (vgl. exp. Teil).



## 78 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

Anthrarufin-4,8-diarsinsäure. Mischsäure, in großem Überschuß, wirkt bei 80° überhaupt nicht ein; man muß bei 80° nitrieren und erhält dann allerdings direkt ein Dinitroprodukt. Die Reduktion der Nitro- zu den Aminoarsinsäuren kann mit Eisenoxydul in alkalischer Lösung ausgeführt werden, doch gibt diese Methode, die ich früher für die Darstellung von Aminobenzolarsinsäuren aus den Nitroverbindungen — also für solche Reduktionen, bei denen der  $\text{AsO}_3\text{H}_2$ -Rest unverändert bleiben soll — vorgeschlagen habe<sup>1)</sup>, hier in der Anthrachinonreihe weniger gute Resultate, wenn nicht besonders vorsichtig (vgl. exp. Teil) gearbeitet wird; auch bei der Verwendung von Natriumamalgam finden Nebenreaktionen statt, auf die ich unten näher eingehen werde.

Interessant ist das Verhalten der Arsenverbindungen, die durch Reduktion von Anthrachinonarsinsäuren mit Natriumhydrosulfit entstehen. Aus  $\alpha$ -Anthrachinonarsinsäure (I) erhält man eine dunkelschokoladebraune Substanz, die sich in verdünnter (n/1) Natronlauge sehr leicht und klar mit blutroter Farbe löst; in ihr liegt die Arsenverbindung des Anthrahydrochinons (II) vor. Diese blutrote, ätzalkalische Lösung entfärbt sich nun aber in Berührung mit Luft fast augenblicklich<sup>2)</sup> und aus der wieder wasserhellen Flüssigkeit scheidet verdünnte Salzsäure reine Anthrachinonarsinsäure (I) ab. Während die bisher bekannten Arsenverbindungen zwar ebenfalls luftempfindlich sind, sich aber doch nur langsam und nur bis zu den Arsinoxyden (mit dreiwertigem Arsen) oxydieren<sup>3)</sup>, welche letztere erst durch stärkere Oxydationsmittel — wie Jod, Wasserstoffsuperoxyd — in die Arsinsäuren übergeführt werden können, geht also hier die spontane Oxydation bis zur Arsinsäure und zwar fast momentan vor sich. Bei Abwesenheit von Ätzalkali und in Gegenwart von Soda führt die Oxy-

<sup>1)</sup> Darstellung von p-Phenylendiaminarsinsäure [Ber. 44, 3802 (1911)], Diaminomethoxyphenylarsinsäure [Ber. 47, 1001 (1914)], Triaminophenylarsinsäure [Ber. 47, 1316 (1914)].

<sup>2)</sup> Über das Verhalten der Arsenverbindung in neutraler Lösung vgl. exp. Teil.

<sup>3)</sup> Alkalische Salvarsanlösungen enthalten bekanntlich nach längerem Stehen an der Luft stets gewisse Mengen des giftigen 4-Oxy-3-amino-phenylarsinoxyds [Ehrlich u. Bertheim, Ber. 45, 764 (1912)].

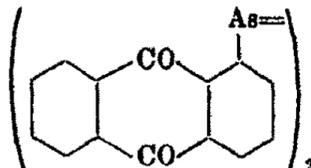


80 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

dation im wesentlichen nur bis zum Anthrachinonarsinoxyd (II) und dieses letztere — ein verhältnismäßig beständiger Körper, der in analysenreinem Zustande isoliert werden konnte — läßt sich dann in normaler Weise (mit Wasserstoffsperoxyd) zur Arsinsäure (I) oxydieren. Andererseits läßt sich das Arsinoxyd mit Hydrosulfit in das Arsenoanthrahydrochinon (III) überführen und kann also auf diesem Umwege ohne Oxydationsmittel (außer Luft) in die Anthrachinonarsinsäure (I) umgewandelt werden.<sup>1)</sup> Vgl. vorstehendes Schema.

Über die biologischen Eigenschaften der neuen Arsenverbindungen soll an anderer Stelle berichtet werden.<sup>2)</sup> Hier mag nur erwähnt sein, daß die Anthrachinonarsinsäuren eine ganz außerordentlich hohe Giftigkeit aufweisen, welche diejenige der analog substituierten Benzolarsinsäuren in manchen Fällen um ein Vielfaches übertrifft. Meine Vermutung, daß diese hohe Toxizität nicht den Anthrachinonarsinsäuren als solchen zuzuschreiben sei, daß die Erklärung dafür vielmehr in einer chemischen Zersetzung gesucht werden müsse, die diese Substanzen im tierischen Organismus erleiden, fand eine

<sup>1)</sup> Es ist auffallend, daß beim Übergang der blutroten alkalischen Lösung von III in die farblose alkalische Lösung von I nicht eine (vorübergehende) Fällung auftritt; es geht daraus hervor, daß nicht, wie man erwarten sollte, intermediär die Arsenverbindung des Anthrachinons:



entsteht, die ja alkaliunlöslich sein und daher ausfallen müßte. Diese Erscheinung kann so gedeutet werden, daß entweder der Arsenorest des Anthrahydrochinons gleichzeitig mit den C(OH)-Gruppen oxydiert wird (zu  $AsO_3H_2$ ) unter direkter Bildung von Anthrachinonarsinsäure, oder aber, daß das Arsenoanthrahydrochinon zunächst in Anthrahydrochinonarsinsäure und diese dann in zweiter Phase in die Anthrachinonarsinsäure übergeht. In beiden Fällen würde kein alkaliunlösliches Zwischenprodukt auftreten. Welche von diesen Auffassungen die richtige ist, konnte wegen der Geschwindigkeit, mit der die Oxydation verläuft, nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

<sup>2)</sup> Die Tierversuche wurden im Georg Speyer-Haus durch Frl. Leupold und Herrn Dr. Ritz ausgeführt.

Stütze in Beobachtungen, die ich später beim alkalischen Reduzieren gewisser Anthrachinonarsinsäuren gemacht habe: Es zeigte sich, daß die Reduktion der 3-Nitro-4-oxyanthrachinonarsinsäure (vgl. exp. Teil) mittels alkalischer Reduktionsmittel stets neben der erwarteten Aminoxyarsinsäure auch das arsenfreie Aminoxyanthrachinon liefert; diese Nebenreaktion wird zur Hauptreaktion, wenn man überschüssiges Reduktionsmittel anwendet. Die zunächst gebildete Aminoxyanthrachinon-arsinsäure wird gespalten in 2-Amino-1-oxyanthrachinon und Arsensäure. Ganz ähnlich verhält sich  $\alpha$ -Anthrachinon-arsinsäure, die bei der alkalischen Reduktion Anthrachinon und Arsensäure gibt.<sup>1)</sup>

Während Benzolarsinsäuren gegen Reduktionsmittel in alkalischer Lösung sehr widerstandsfähig sind<sup>2)</sup>, und z. B. die der obigen 3-Nitro-4-oxyanthrachinon-1-arsinsäure vollkommen analog substituierte 3-Nitro-4-oxy-benzol-arsinsäure<sup>3)</sup> sich alkalisch fast quantitativ zur 3-Amino-4-oxy-benzol-arsinsäure reduzieren läßt<sup>4)</sup>, werden also Anthrachinonarsinsäuren unter Bildung von Arsensäure zersetzt. Dieser Zerfall tritt nun vermutlich auch ein, wenn sie mit reduzierend wirkenden lebenden Geweben in Berührung kommen, wobei dann wohl weiterhin die primär gebildete Arsensäure ganz oder teilweise zu arseniger Säure reduziert wird.

Es wäre demnach nicht die Anthrachinonarsinsäure, sondern die im und durch den tierischen Organismus bewirkte Bildung von arseniger Säure für die hohe Toxizität dieser Verbindungen verantwortlich zu machen.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Die Reduktion verläuft wohl so, daß zunächst Anthrahydrochinonarsinsäure (die „Küpe“) gebildet wird, dann findet die Abspaltung des Arsinsäurerestes und hierauf durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs Bildung von Anthrachinon statt.

<sup>2)</sup> Vgl. Fußnote 1 S. 78; ferner L. Benda, Ber. 44, 3578 ff. (1911).

<sup>3)</sup> Das Ausgangsmaterial für Salvarsan [Benda, Ber. 44, 3449 (1911); Benda u. Bertheim, Ber. 44, 3445 (1911)].

<sup>4)</sup> Ehrlich u. Bertheim, Ber. 45, 757 (1912).

<sup>5)</sup> E. Sieburg sagt in seiner Arbeit „über die Biologie aromatischer Arsenverbindungen“ (Z. f. physiol. Chemie 97, 75): „Die toxische Wirkung der aromatischen Arsenikalien dokumentiert sich qualitativ überall als Arsenwirkung“ (gemeint ist Arsenikwirkung). Für die

## 82 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Tatsache, daß  $\beta$ -Anthrachinonarsinsäure, deren Arsinsäurerest durch alkalische Reduktionsmittel viel weniger leicht abgespalten wird als derjenige der  $\alpha$ -Säure (vgl. exp. Teil), nur etwa  $\frac{1}{6}$  der Giftigkeit dieser letzteren aufweist.

Im Nachfolgenden sollen zunächst nur einige typische Vertreter der Anthrachinonarsenreihe beschrieben werden. Die Untersuchungen über eine Anzahl analoger Substanzen, die zum Teil gemeinschaftlich mit Herrn Dr. P. Karrer ausgeführt wurden, sind noch nicht abgeschlossen.

### Experimenteller Teil.

#### Anthrachinon- $\alpha$ -arsinsäure.

22,3 g  $\alpha$ -Aminoanthrachinon werden in 80 ccm Schwefelsäure (66° B $\acute{e}$ ) gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Mischung von 70 g Nitrose (enthaltend 47% Nitrosylschwefelsäure) und 60 ccm Schwefelsäure (66° B $\acute{e}$ ) diazotiert. Dann rührt man in 600 g Eis ein, saugt nach einer halben Stunde den krystallinischen, rötlich gefärbten Niederschlag ab, schlämmt ihn mit 250 ccm Wasser an und trägt ihn in eine Lösung von 25 g Natriumarsenit in 250 ccm Wasser und 250 ccm 2 n-Sodalösung auf einmal ein; es tritt sofort sehr starkes Schäumen auf; man rührt nun, ohne zu erwärmen, 3—4 Stunden lang, wobei sich allmählich das Natriumsalz der Arsinsäure in silbergrauen, glänzenden Schuppen abscheidet. Am nächsten Tage wird abgesaugt, der Niederschlag mit 500 ccm Wasser aufgeköcht, die Lösung durch Zusatz von Tierkohle geklärt und nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt; die farblose bis schwach gelbliche, krystallinische Abscheidung wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet

Anthrachinonarsinsäuren scheint nach dem oben Gesagten dieser Satz zuzutreffen; seine allgemeine Gültigkeit zu diskutieren, ist hier nicht der Ort. Es wäre von Interesse, bei einer großen Anzahl der verschiedensten Arsinsäuren festzustellen, ob, in welchem Grade und mit welcher Geschwindigkeit sie durch alkalische, rein chemische Reduktionsmittel gespalten werden und ob ihre Giftigkeit proportional dieser — in vitro — ermittelten „Spaltbarkeit“ zunimmt.

Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. 83

(8 g). Aus der Mutterlauge des Natriumsalzes werden durch Ansäuern weitere 7 g der freien Arsinsäure gewonnen. Gesamtausbeute 15 g.

Für die Analyse wurde das Rohprodukt aus der 80 fachen Menge 75 Prozent. Essigsäure umkrystallisiert.

0,9364 g (bei 120° getr.) gaben 0,1563 g  $As_2S_3$ .

Berechnet für $C_{14}H_6O_4As$ :	Gefunden:
As 22,59	22,40 %.

Farblose Nadeln; schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. 2 n-Natriumacetat löst leicht in der Wärme, n-Natronlauge, 2 n-Soda sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Alkohol fällt das Natriumsalz aus seiner wäßrigen Lösung in weißen Flocken. Krystallinisch wird es erhalten, wenn man die wäßrige Anschlammung der freien Säure mit der äquivalenten Menge n-Natronlauge verührt. Barytwasser gibt eine amorphe, Magnesiamixtur, zu der ammoniakalischen Lösung gesetzt, eine krystallinische Fällung, in sehr verdünnter Lösung — erst nach einigen Minuten — filzige Nadeln; ähnlich verhält sich Chlorcalcium. Versetzt man die farblose Lösung der Säure in n-Lauge mit überschüssigem Natriumhydrosulfit, so färbt sie sich zunächst — bei gewöhnlicher Temperatur — orange, nach kurzer Zeit, rascher beim Erwärmen, entsteht ein dicker, braunroter bis schokoladebrauner Niederschlag, der sich in 2 n-Soda bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in n-Natronlauge aber sehr leicht mit intensiv roter Farbe löst.<sup>1)</sup>

Reduktion der Anthrachinon- $\alpha$ -arsinsäure mit Hydrosulfit zum Arsenoanthrahydrochinon und Regeneration der Arsinsäure durch Luft.

2 g der Arsinsäure werden in 10 ccm n-Natronlauge und 80 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer filtrierten Lösung von 40 g Hydronit (Cassella) in 150 ccm Wasser vermischt; man wärmt langsam auf 50° an und hält eine Stunde lang bei dieser Temperatur; es entsteht ein dunkelbraunroter Niederschlag. Man erhitzt dann noch

<sup>1)</sup> Vgl. Einleitung.

#### 84 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

2 $\frac{1}{2}$  Stunden lang auf 60°, saugt ab und wäscht gut mit Wasser aus.

Der braune Rückstand, der in 2 n-Soda unlöslich, in Alkohol und Äther mit gelber, in n-Lauge außerordentlich leicht mit blutroter Farbe löslich ist, stellt die Arsenverbindung des Anthrahydrochinons dar. Die Alkalilöslichkeit verdankt er den reduzierten CO-Gruppen des Anthrachinonrestes.

Er wird nun in 20 ccm n-Lauge und 30 ccm Wasser gelöst, die rote Lösung bis zur Entfärbung gerührt und dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert; es fallen sofort weiße Nadeln aus. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (1,4 g = 70%). Die Verbindung erweist sich nach Eigenschaften und Analyse als Anthrachinon- $\alpha$ -arsinsäure, womit erwiesen ist, daß die Arsenverbindung im Gegensatz zu den bisher bekannten Arsenverbindungen durch bloße Einwirkung von Luftsauerstoff bis zur Arsinsäure oxydiert wird.

0,1654 g gaben 0,3063 g CO<sub>2</sub> und 0,0426 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> As:		Gefunden:
C	50,61	50,51 %
H	2,71	2,88 „

#### Einwirkung von Natriumamalgam auf Anthrachinon- $\alpha$ -arsinsäure. Abspaltung des Arsinsäurerestes.

2 g Arsinsäure werden in 40 ccm n-Lauge gelöst und mit 50 g 4prozent. Natriumamalgam verrührt; es tritt starkes Schäumen ein, die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend rotbraun, dann wird beim Rühren an der Luft die Masse grünlich und allmählich entsteht ein dicker, graugrüner Brei. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbad wird mit viel Wasser verdünnt, vom Quecksilber getrennt, das graue, in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche Pulver abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 0,75 g, entsprechend 60% der Theorie (auf Anthrachinon bezogen). Durch Sublimation erhält man feine Nadeln von reinem Anthrachinon.

Bei der alkalischen Reduktion ist also — im Gegensatz zu dem Verhalten der Benzolarsinsäuren — der Arsenrest ab-

Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. 85

gespalten worden.<sup>1)</sup> Die Spaltung erfolgt jedoch nicht glatt, auch dann nicht, wenn man einen großen Überschuß von Natriumamalgam anwendet.<sup>2)</sup>

Versuche, die Anthrachinonarsinsäure durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak in Anthracenarsinsäure umzuwandeln<sup>3)</sup>, blieben erfolglos, was wohl durch die oben nachgewiesene geringe Haftfestigkeit des Arsenrestes zu erklären ist.

#### Überführung von Anthrachinon- $\alpha$ -arsinsäure in Erythrooxyanthrachinon.

4 g Arsinsäure wurden im Sandbad bis zur Zersetzung erhitzt; es entwich Wasser und es sublimierten feine, gelbe Nadeln, vermischt mit einer orangeroten amorphen Substanz. Beim Extrahieren des gesamten Sublimates (1,8 g) mit heißem Alkohol blieb arsenige Säure zurück; aus der gelben alkoholischen Lösung krystallisierten goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 193° (unkorr.), die sich beim Kochen mit n-Natronlauge mit roter Farbe lösten und aus Erythrooxyanthrachinon bestanden.

0,2016 g gaben 0,5522 g CO<sub>2</sub> und 0,0694 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	75,00	74,74 %
H	3,57	3,80 „

Der Rückstand von der Sublimation — eine braune, glasige Masse — wurde nicht näher untersucht.

#### Anthrachinon- $\alpha$ -arsinoxyd.

2 g Arsinsäure werden in 10 ccm n-Lauge und 80 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer filtrierten, vollkommen klaren (und während

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Fußnote 1, S. 78.

<sup>2)</sup> Aus dem alkalischen Filtrat lassen sich durch Ansäuern 0,75 g oder 37% der angewendeten Menge Arsinsäure abscheiden.

<sup>3)</sup> Analog der von Graebe und Blumenfeld [Ber. 30, 1118 (1897)] beschriebenen Darstellung von Anthracencarbonsäure und der von Robert E. Schmidt [Ber. 37, 70 (1904)] und Liebermann (Ann. Chem. 212, 57) ausgeführten Umwandlung von Anthrachinonsulfonsäuren in Anthracensulfonsäuren.



86 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

des Filtrierens kalt gehaltenen) Lösung von 40 g Hydronit (Cassella) in 150 ccm Wasser vermischt; es entsteht ein vorübergehend orange gefärbter, sich jedoch bald bräunender Niederschlag, der nach kurzer Zeit dunkel schokoladefarben wird; man wärmt langsam auf 60° an, hält etwa 1/2 Stunde lang bei dieser Temperatur und steigert letztere dann auf 65°. Nach einer weiteren Viertelstunde saugt man den Niederschlag<sup>1)</sup> (Arsenoanthrahydrochinon s. o.) ab, wäscht mit Wasser gut aus, bringt das Produkt in eine kleine Porzellanschale, überschichtet mit 100 ccm 2 n-Sodalösung und erhitzt unter beständigem Rühren, bis die braune Färbung in schmutzig Grün gelb übergegangen ist; ein kleiner Teil geht hierbei in Lösung (farblos). Man saugt dann heiß ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und trocknet im Vakuumexsiccator. Ausbeute: 1,1 g = 62% der Theorie. Die Substanz ist analysenrein.

0,1681 g gaben 0,3488 g CO<sub>2</sub> und 0,0414 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2048 g gaben 0,4237 g CO<sub>2</sub> und 0,0540 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2910 g gaben 0,1518 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> As:		Gefunden:	
C	56,37	56,59	56,42%
H	2,35	2,76	2,9 "
As	25,17		25,23 %.

<sup>1)</sup> Dieser braune Niederschlag, der zweifellos das Arsenoanthrahydrochinon darstellt (s. S. 84 und Einleitung), löst sich in Alkohol und merkwürdigerweise auch in Äther fast vollständig auf. Digeriert man ihn in noch feuchtem Zustande kurze Zeit mit Alkohol und saugt dann rasch von Ungelöstem ab, so erhält man eine intensiv gelbe Lösung, aus der sich bei längerem Stehen ein gelber in Alkohol und Äther unlöslicher Niederschlag abscheidet. Er besteht, wie die qualitative Prüfung erwies, aus einem Gemisch von Anthrachinonarsinoxyd und -arsinsäure. Ein so erhaltenes Präparat hatte nach der Analyse die — quantitativ natürlich rein zufällige — Zusammensetzung von 2 Mol. Arsinoxyd + 1 Mol. Arsinsäure:

0,1638 g gaben 0,3250 g CO<sub>2</sub> und 0,0410 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2751 g gaben 0,1382 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>11</sub> As <sub>3</sub> :		Gefunden:	
C	54,31	54,11	%
H	2,48	2,80	"
As	24,25	24,00	"

## Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. 87

Das Produkt eines zweiten Ausatzes ergab:

0,8055 g gaben 0,1582 g  $As_2S_3$ .

	Berechnet:	Gefunden:
As	25,17	25,06%

Aus dem Filtrat fallen beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure weiße Krystalle von Arsinsäure ( $0,3\text{ g} = 15\%$  der Theorie).

Anthrachinon- $\alpha$ -arsinoxyd bildet ein schmutzig gelbes Pulver, das sich in den gebräuchlichen Solventien nicht oder nur spurenweise löst. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit bräunlich gelber Farbe aufgenommen, beim Verdünnen mit Eiswasser fallen gelbe Flocken aus. In Alkalien ist die Verbindung kaum löslich; fügt man aber zu der Suspension des Arsinoxyds in n-Lauge in der Hitze Wasserstoffsperoxyd, so entsteht eine farblose Lösung, aus der durch Salzsäure Anthrachinonarsinsäure abgeschieden wird; setzt man an Stelle von Wasserstoffsperoxyd Natriumhydrosulfit hinzu, so erhält man eine braunrote — das Arsenhydrochinon enthaltende — Lösung, die sich beim Stehen an der Luft entfärbt und nun die Arsinsäure enthält (s. o.).

Während also für die direkte Überführung des Arsinoxyds in die Arsinsäure ein starkes Oxydationsmittel erforderlich ist, erfolgt die indirekte, zu dem gleichen Oxydationsprodukt führende Umwandlung — ohne ein solches — durch Reduktion und nachfolgende Luftoxydation in ätzalkalischer Lösung.

### Anthrachinon- $\beta$ -arsinsäure.

22 g  $\beta$ -Aminoanthrachinon werden in 220 ccm Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé gelöst und durch rasches Zugabe von 60 g Nitrose (47% Nitrosylschwefelsäure enthaltend) bei gewöhnlicher Temperatur diazotiert. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen rührt man in 750 g Eis ein, saugt die Diazoverbindung ab und wäscht sie mit wenig Wasser. Dann schlämmt man sie mit kaltem Wasser an und rührt sie in eine Lösung von 25 g Natriumarsenit in 300 ccm 2 n-Soda und 250 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein; unter sehr starkem Schäumen geht die Umwandlung in die Arsinsäure vor sich; man rührt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, wärmt dann mit Dampf an, bis keine Diazo-

## 88 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

verbindung mehr nachweisbar ist und saugt heiß ab. Der Rückstand wiegt nach dem Auswaschen und Trocknen 14 g. Er ist vollkommen unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren; beim trocknen Erhitzen liefert er ein Sublimat von gelben Nadelchen, die aus Anthrachinon bestehen. Das Filtrat ist rotbraun gefärbt, auf Zusatz von 65 ccm 10 n-Salzsäure fällt die Anthrachinon- $\beta$ -arsinsäure als gelblicher, amorpher Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht gut aus und trocknet. Ausbeute 7,5 g = 23% der Theorie.

Zur Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt zunächst aus der 40fachen Menge Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um: das so erhaltene Produkt ist noch ziemlich stark gelblich gefärbt und löst sich in n-Lauge mit roter Farbe. Zur weiteren Reinigung werden 20 g (aus verschiedenen Ansätzen) in 100 ccm 2 n-Soda und 500 ccm Wasser gelöst, die rote Lösung mit 15 g Tierkohle 20 Minuten lang gekocht und die nun hellrosa gefärbte Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt; der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet: 11 g. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus der 40fachen Menge Eisessig erhält man schwach gelblich gefärbte Nadeln, die sich zwar immer noch mit rosa Farbe<sup>1)</sup> in Soda lösen, die aber analysenrein sind.

Die Anthrachinon- $\beta$ -arsinsäure bildet, aus siedendem Eisessig krystallisiert, Nadelchen, die im Schmelzröhrchen bei 270° sich noch nicht verändern. In kochendem Wasser ist sie etwas, in Alkohol in der Hitze ziemlich leicht löslich; von 2 n-Soda, n-Natronlauge und Ammoniak wird sie bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgenommen. Magnesiamixtur zur ammoniakalischen Lösung gefügt, gibt schon in der Kälte einen amorphen, Chlorcalcium einen krystallinischen Niederschlag. Alkohol fällt aus der alkalischen Lösung filzige Nadel-

<sup>1)</sup> Diese Rosafärbung kann nur von einer Verunreinigung herrühren; denn die Anthrachinon- $\beta$ -arsinsäure als solche kann nicht, ebensowenig wie die  $\alpha$ -Arsinsäure und wie die entsprechenden Sulfosäuren, rote Alkalisalze bilden; die Verunreinigung, die der  $\beta$ -Arsinsäure so sehr zähe anhaftet, und die nicht etwa mit  $\beta$ -Oxyanthrachinon identisch ist, kann nur durch oftmaliges abwechselndes Behandeln der alkalischen und der eisessigsäuren Lösung mit viel Tierkohle bis auf ganz geringe Spuren entfernt werden.

chen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fallen farblose Flocken. Natriumacetatlösung nimmt die Substanz ziemlich leicht auf, doch scheiden sich sehr rasch farblose Nadelchen ab; setzt man zu dieser Suspension überschüssiges Natriumhydrosulfit, so entsteht nach vorübergehender olivgrüner Färbung eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen orange wird und sich mit Natronlauge rot färbt, die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft. Die Lösung der Arsinsäure in Natronlauge färbt sich auf Zusatz von Hydrosulfit tiefrot, auch hier tritt durch Luftsauerstoff bald Entfärbung ein.

0,1548 g gaben 0,2900 g  $\text{CO}_2$  und 0,0411 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,2956 g gaben 0,1422 g  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{As}$ :		Gefunden:
C	50,61	51,09 %
H	2,71	2,97 „
As	22,60	23,10 „

#### Einwirkung von Natriumamalgam auf Anthrachinon- $\beta$ -arsinsäure.

2 g  $\beta$ -Arsinsäure werden in 60 ccm n-Natronlauge gelöst und mit 100 g 4prozent. Natriumamalgam zunächst bei  $50^\circ$ , dann  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang auf dem Wasserbad digeriert; hierauf wird mit Wasser verdünnt und die rotbraune Mischung in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt. Der Niederschlag wird nach 12stündigem Stehen abgesaugt. Das Filtrat liefert beim Ansäuern 0,4 g unveränderte (bzw. aus der intermediär entstandenen Anthrahydrochinon- $\beta$ -arsinsäure durch die Einwirkung der Luft zurückgebildete) Anthrachinon- $\beta$ -arsinsäure. Der Rückstand löst sich bis auf Spuren in Wasser; er besteht im wesentlichen aus dem Natriumsalz der Anthrachinon- $\beta$ -arsinsäure. Durch Ansäuern der filtrierten Lösung erhält man 1,2 g der freien Säure.

Aus den 2 g der angewendeten Säure wurden also zurückgewonnen 1,6 g = 80%. Der geringe wasser- und alkalilösliche Rückstand gibt beim Sublimieren gelbliche Nadeln von Anthrachinon.

Im Gegensatz zur  $\alpha$ -Säure ist der Arsinsäurerest in der  $\beta$ -Säure verhältnismäßig sehr fest gebunden

90 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

gegenüber der Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln. Die Giftigkeit der  $\beta$ -Arsinsäure beträgt — vielleicht aus diesem Grunde<sup>1)</sup> — nur etwa  $\frac{1}{5}$  derjenigen der  $\alpha$ -Säure.

4-Amino-anthrachinon-1-arsinsäure  
(„Arsanilsäure“ der Anthrachinonreihe).

40 g 1,4-Diaminoanthrachinon werden in 320 ccm Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und dann langsam unter Kühlung und fortwährendem Rühren mit 640 g Eis verdünnt. Es entsteht ein roter Niederschlag.<sup>2)</sup> Man kühlt nun bis 0° ab und diazotiert durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von 32 g Natriumnitrit (großer Überschuß) in 90 ccm Wasser bei 0° während  $1\frac{1}{2}$  Stunden, dann läßt man, unter andauerndem Rühren, die Temperatur auf 16—18° steigen und hält sie noch 2 Stunden lang auf dieser Höhe.

Hierauf wird von der braunroten Diazoverbindung abgesaugt und diese mit 700 ccm Wasser angeschlämmt. Die Suspension wird rasch in eine Lösung von 160 g Natriumarsenit in 2400 ccm Wasser eingerührt und 100 ccm 2 n-Soda zugefügt. Unter Schäumen geht allmählich fast alles in Lösung; nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Rühren wird durch Einleiten von Dampf die Umsetzung vervollständigt. Sodann werden weitere 100 ccm 2 n-Soda zugesetzt, die braunrote Flüssigkeit heiß filtriert und 2 Tage lang stehen gelassen. Das Natriumsalz der Aminoanthrachinonarsinsäure krystallisiert allmählich in roten Nadeln aus. Man saugt ab und trocknet auf Ton. Ausbeute an rohem Natriumsalz lufttrocken 23 g, wasserbadtrocken 19 g. Aus der Mutterlauge können durch Ansäuern noch etwa 6 g der freien Säure abgeschieden werden.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Soda, kann das Natriumsalz gereinigt werden; man erhält so ziegelrote, krystallwasserhaltige Nadeln, die im Exsiccator teilweise verwittern.

0,9975 g verloren bei 120° 0,1560 g.

0,2474 g der wasserfreien Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 3,5 ccm  $\frac{1}{5}$  n-Säure.

<sup>1)</sup> Vgl. Einleitung.

<sup>2)</sup> Vgl. Gattermann, Ann. Chem. 393, 158 ff. (1912).

Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. 91

Berechnet für $C_{14}H_9O_5NaAsNa + 4H_2O$ :		Gefunden:
$H_2O$	15,04	16,8 %

Berechnet für $C_{14}H_9O_5NaAsNa$ :		
N	3,79	3,96 „

Zur Darstellung der freien Säure löst man obiges Natriumsalz in viel heißem Wasser und fällt mit Salzsäure. Der entstehende rote Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus der 500fachen Menge kochendem Eisessig ist die Verbindung analysenrein.

0,1717 g (bei 120° getr.) gaben 0,3037 g  $CO_2$  und 0,0507  $H_2O$ .  
 0,2981 g (bei 120° getr.) gaben 0,1322 g  $As_2S_3$ .

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5NaAs$ :		Gefunden:
C	48,41	48,24 %
H	2,9	3,3 „
As	21,61	21,79 „

Zinnoberrotes, krystallinisches Pulver, das in siedendem Wasser nur spurenweise löslich, in Methyl- oder Äthylalkohol ganz unlöslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; auch von 5 n-Salzsäure wird die Substanz beim Kochen ziemlich leicht aufgenommen, beim Erkalten fällt ein Chlorhydrat in rötlich grauen Krystallen aus, die durch viel Wasser (Dissoziation) wieder rot werden. 2 n-Natriumacetat löst in der Hitze mit orange Farbe; 2 n-Soda, n-Lauge, konzentriertes  $NH_3$  lösen leicht mit orangegelber Farbe. Die Diazotierung, die man am besten in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrose vornimmt, gibt eine kaum gefärbte, mit R-Salz rot und mit Resorcin gelborange kuppelnde Diazoverbindung. Magnesia-mixtur, zu der ammoniakalischen Lösung der Arsinsäure gesetzt, gibt schon in der Kälte eine rote Fällung. Barytwasser liefert einen feurig roten Niederschlag. Diese Lacke sind sehr gut licht-, wasser- und kalkecht. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, verändert sich die Säure bei 270° noch nicht; bei 278° (unscharf) erfolgt Zersetzung.

Die 4-Aminoanthrachinon-1-arsinsäure ist um ein Vielfaches giftiger, als die Arsanilsäure, die 4-Aminobenzol-1-arsinsäure.

## 4-Oxy-anthrachinon-1-arsinsäure.

24 g 1,4-Aminoxyanthrachinon werden bei gewöhnlicher Temperatur in 400 ccm Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und dann mit 40 g einer Nitrose, die etwa 47% Nitrosylschwefelsäure enthält (großer Überschuß), unter Rühren diazotiert.<sup>1)</sup> Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde rührt man in 1,12 Liter Eiswasser ein, wobei die Diazoverbindung zum größten Teil ausfällt; man läßt 1 Stunde lang unter Kühlung stehen und saugt dann ab. Den Rückstand schlämmt man mit Wasser an und setzt 190 ccm 2 n-Acetat zu, bis die Suspension auf Kongopapier nicht mehr sauer reagiert; dabei gehen die goldglänzenden, bräunlichen Krystalle in dunkelrote Nadeln über. Aus dem Filtrat erhält man durch vorsichtiges Abstumpfen (Eiskühlung) der Schwefelsäure mit 660 ccm Natronlauge mit 40° Bé und sofortiges Absaugen eine weitere Menge der Diazoverbindung in Form von roten Nadeln.

Man rührt nun den Diazokörper in eine Lösung von 200 g Natriumarsenit in 1600 ccm Wasser ein und hält die Mischung unter beständigem Rühren zunächst kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur. Dann wird auf etwa 60° angewärmt, wobei starkes Schäumen eintritt und allmählich fast alles in Lösung geht; es wird noch mehrere Stunden lang gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird mit Dampf aufgeköcht, von wenig Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat mit festem Kochsalz auf 24° Bé gebracht; dabei fällt das Natriumsalz der Oxyanthrachinonarsinsäure in krystallinischer Form aus. Man saugt ab, rührt den Rückstand mit etwa 200 ccm Wasser an, um anhaftendes Arsenit zu entfernen und saugt von neuem ab. Nach dem Trocknen wiegt das so erhaltene rohe Natriumsalz 34,5 g. Aus dem Waschwasser wird durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure etwa 1 g freie Arsinsäure als gelbes Pulver abgeschieden.

<sup>1)</sup> Steht kein Aminoxyanthrachinon zur Verfügung, so kann man das 1-Diazo-4-oxyanthrachinon auch nach D.R.P. 161954 durch Erhitzen von Anthrachinon mit Natriumnitrit, Borsäure und Merkursulfat in konzentrierter Schwefelsäure herstellen.

## Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. 93

Das rohe Natriumsalz wird in heißem Wasser gelöst; auf Zusatz von Salzsäure fällt 4-Oxyanthrachinon-1-arsinsäure als gelbes Krystallpulver oder in feinen Nadelchen aus. Diese werden abgesaugt, gewaschen und getrocknet; Ausbeute 24 g, entsprechend 70% der Theorie.<sup>1)</sup> Für die Analyse kann das Rohprodukt folgendermaßen gereinigt werden:

23 g freie Arsinsäure werden in 270 ccm Wasser und 86 ccm n-Natronlauge in der Wärme gelöst; aus der klaren, roten Lösung scheiden sich beim Erkalten braungelbe, dünne Nadeln des Mononatriumsalzes ab. Diese lösen sich in warmem Wasser mit Orangefarbe und aus ihrer Lösung wird mit verdünnter Salzsäure die freie Arsinsäure in gelben Nadeln gefällt. Man saugt ab, wäscht, trocknet und krystallisiert aus der 25 fachen Menge kochenden Eisessigs um.

Rein gelbe, filzige Nadeln. Etwas löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bei Siedehitze, leicht in kochendem Eisessig. 2 n-Soda und n-Lauge lösen leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit blutroter Farbe; aus der heiß bereiteten konzentrierten, natronalkalischen roten Lösung krystallisiert beim Erkalten das gelbe Mononatriumsalz in glänzenden Nadelchen aus, die beim Trocknen auf dem Wasserbade eine bräunlichgelbe Farbe annehmen. Natriumacetat löst in der Hitze mit orangegelber Farbe, beim Erkalten fallen gelbe Nadeln aus. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit intensiv gelber Farbe aufgenommen.

Löst man die freie Säure in 2 Mol. Lauge und fällt mit Alkohol, so erhält man rote Flocken. Aus einer Lösung der Säure in 3 Mol. Lauge dagegen scheidet Alkohol eine braunviolette Salz ab, das mit Wasser dissoziiert. Magnesiamixtur gibt schon in der Kälte einen braunroten Niederschlag.

4-Oxyanthrachinonarsinsäure, aus Eisessig umkrystallisiert, zersetzt sich über 200°; doch besitzt sie keinen scharfen Zersetzungspunkt. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0,1669 g gaben 0,2969 g CO<sub>2</sub> und 0,0450 g H<sub>2</sub>O.  
0,3052 g gaben 0,1358 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

<sup>1)</sup> Aus dem ersten Filtrate, der Mutterlauge des Natriumsalzes, können durch Ansäuern weitere Mengen der freien Arsinsäure gewonnen werden, die aber mit arseniger Säure verunreinigt sind.



94 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

Berechnet für $C_{14}H_8O_6As$ :		Gefunden:
C	48,27	48,50 %
H	2,58	2,71 "
As	21,55	21,51 " .

3-Nitro-4-oxy-anthrachinon-1-arsinsäure.<sup>1)</sup>

14 g Oxyanthrachinonarsinsäure werden bei gewöhnlicher Temperatur in 80 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst; dann wird auf 0° abgekühlt und bei 0—5° innerhalb 10 Minuten 7 ccm Mischsäure (von der 100 ccm = 77,3 g  $HNO_3$ ) unter Rühren tropfenweise zugefügt. Man läßt innerhalb 20 Minuten die Temperatur auf 10°, nach weiteren 15 Minuten auf 20° steigen und rührt eine Stunde lang bei dieser Temperatur. Beim Verdünnen mit 400 g Eis entsteht ein eigelber Niederschlag, der, abgesaugt, gut ausgewaschen und getrocknet, 14 g wiegt (89% der Theorie). Das Rohprodukt ist bereits annähernd rein; denn 5 g davon liefern beim Umkrystallisieren aus 1 Liter kochendem Eisessig 4,5 g oder 90% analysenreine Substanz.

0,1652 g gaben 0,2574 g  $CO_2$  und 0,0343 g  $H_2O$ .  
 0,1790 g gaben 2,5 ccm n/5-Säure (Kjeldahl).

Berechnet für $C_{14}H_8O_6NAs$ :		Gefunden:
C	42,74	42,49 %
H	2,03	2,30 "
N	3,56	3,91 " .

Wendet man statt 7 ccm (2 Mol.) Mischsäure 9—10 ccm (3 Mol.) an, so erhält man in gleich guter Ausbeute (90% der Theorie) ebenfalls Mononitrooxyanthrachinonarsinsäure; ein so dargestelltes Produkt ergab:

0,1634 g gaben 4,65 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	3,56	3,23 % .

Eigelbe Nadelchen, die sich schon in Berührung mit Spuren von Alkalien oberflächlich etwas rot färben (z. B. beim Aufbewahren in Gefäßen aus schlechtem Glas). Im Schmelzpunkts-

<sup>1)</sup> Die Nitrierung von Oxyanthrachinonarsinsäure erfolgt nur dann vollständig, wenn man einen Überschuß von Mischsäure anwendet; es entsteht — selbst bei einem Verhältnis von 3 Mol. Mischsäure zu 1 Mol. Arsinsäure — nur das Mononitroprodukt.



96 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

8 g Nitrooxyanthrachinonarsinsäure werden in 400 ccm heißem Wasser und 10 ccm 10 n-Lauge gelöst, die rote Lösung auf 0° abgekühlt und mit 1200 ccm Wasser und 60 ccm 10 n-Lauge vermischt. Man läßt nun unter beständigem Rühren bei 0° tropfenweise im Laufe von 1½ Stunden 400 ccm einer sauren Eisenchlorürlösung (von 4 Vol.-% Fe) zufließen. Hierauf wird mit Dampf angewärmt, heiß abgesaugt und der Eisenschlamm noch zweimal mit je 2 Liter Wasser + 5 ccm 10 n-Natronlauge ausgezogen. Die vereinigten, violett gefärbten Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein brauner Niederschlag abgeschieden wird. Man saugt ab, wäscht gut aus und trocknet: 3,6 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit kochendem Alkohol extrahiert; man erhält eine rote Lösung, aus der sich braunrote, seidenglänzende Nadeln abscheiden. Ihre Bruttoformel entspricht der eines Aminoxyanthrachinons (der AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Rest ist also — im Gegensatz zu dem Verhalten der früher beschriebenen Nitrobenzolarsinsäuren — bei der alkoholischen Reduktion eliminiert worden).

0,1841 g gaben 0,3476 g CO<sub>2</sub> und 0,0502 g H<sub>2</sub>O.  
0,1879 g verbrauchten 2,8 ccm 1/6 n-Säure (Kjeldahl).

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N:		Gefunden:
C	70,29	70,69 %
H	3,76	4,14 „
N	5,86	5,69 „

Die Verbindung zeigt zwar nicht genau die von v. Perger<sup>1)</sup> für 1-Oxy-2-aminoanthrachinon angegebenen Eigenschaften. Sie löst sich in Alkohol nicht mit rotbrauner, sondern mit rein roter (rosa auf Papier) Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist nicht braungelb, sondern sehr rein orange gefärbt. Ferner gibt v. Perger für sein Präparat einen Sublimationspunkt von 150—153° an; von einem Schmelzpunkt erwähnt er nichts. Obiges Produkt schmilzt dagegen (unscharf) bei etwa 250°, ohne daß ich eine Sublimation bei 150° beobachten konnte. Trotzdem kann die von mir erhaltene Substanz nichts anderes sein, als 2-Amino-1-oxyanthrachinon, da die OH-Gruppe — wie oben bereits erörtert — in α-Stellung stehen muß und andererseits das Produkt beim Erhitzen mit Salzsäure unter

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 18, 189 (1878).

Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. 97

Druck Alizarin liefert; die Aminogruppe steht demnach in  $\beta$ - und zwar in ortho-Stellung zum Hydroxyl.<sup>1)</sup>

0,5 g des aus der Arsinsäure erhaltenen Aminooxyanthrachinons wurden mit 50 g reiner Salzsäure von 1,185 spez. Gew. fein verrührt und im Rohr 7 Stunden lang auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr lange, feine, dunkelrote, durchscheinende Nadeln, die mit einer geringen Menge einer dunkel gefärbten Verunreinigung durchsetzt waren; sie wurden von der Flüssigkeit (die mit Lauge Ammoniak entwickelte) getrennt und getrocknet: 0,89 g. Beim Sublimieren lieferten sie feurig orangerote Nadeln, die sich als reines Alizarin erwiesen.

4-Oxy-3-amino-anthrachinon-1-arsinsäure.

Wenn man Nitrooxyanthrachinon-1-arsinsäure in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Eisenchlorür reduziert, so erhält man, wie oben gezeigt wurde, im wesentlichen das arsenfreie Aminooxyanthrachinon; verwendet man aber nur etwa die Hälfte der oben angegebenen Menge Ferrosalz, so entsteht hauptsächlich Aminooxyanthrachinonarsinsäure. Bequemer ist die Benutzung von Natriumamalgam; doch führt auch bei diesem Reduktionsmittel ein größerer Überschuß zur Bildung von Aminooxyanthrachinon. Das Reaktionsgemisch enthält stets die beiden Produkte nebeneinander.

12 g Nitrooxyanthrachinonarsinsäure werden in 90 ccm n-Lauge und 250 ccm Wasser gelöst. In die rote Lösung werden bei 65° unter starkem Rühren 150 g 4prozentiges Natriumamalgam eingetragen; die Temperatur steigt dabei bis auf 78°. Man hält unter andauerndem Rühren etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunde auf dieser Temperatur, gießt dann die tiefviolette Lösung vom Quecksilber ab und säuert mit Salzsäure an. Der braunviolette Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 9,9 g oder 90% der Theorie.

Um die Substanz zu reinigen, wurden 5 g in 200 ccm Wasser und 25 ccm 2 n-Soda gelöst und filtriert; ein Teil

<sup>1)</sup> Die Literaturangaben über 2-Amino-1-oxyanthrachinon sind dementsprechend abzuändern.

98 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

bleibt ungelöst [Aminooxyanthrachinon<sup>1)</sup>], das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und dann zweimal aus Natriumacetatlösung umkrystallisiert; das erste Mal aus 225 ccm 2 n-Acetat und 150 ccm Wasser, das zweite Mal aus 200 ccm 2 n-Acetat und 50 ccm Wasser. Das auskrystallisierte Mononatriumsalz der Aminooxyarsinsäure wird nun in heißem Wasser gelöst und die durch ein gehärtetes Filter filtrierte Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert; die so in feinen, violetten Kryställchen abgeschiedene Arsinsäure wird sukzessive mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

0,1598 g gaben 0,2741 g CO<sub>2</sub> und 0,0438 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2281 g verbrauchten 3,25 ccm  $\frac{1}{8}$  n-Säure (Kjeldahl).  
 0,2982 g gaben 0,1267 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> NAs:		Gefunden:
C	46,28	46,78 %
H	2,75	3,08 „
N	3,86	3,99 „
As	20,66	20,53 „ . <sup>2)</sup>

4-Oxy-3-aminoanthrachinon-1-arsinsäure bildet violette, seidenglänzende Kryställchen. Schmp. unscharf etwa 265° (unkorr.). Die Substanz ist in Wasser und Alkohol selbst in der Siedehitze kaum löslich; sie wird auch von Eisessig nur sehr schwer aufgenommen. Ammoniak und 2 n-Soda lösen leicht mit violetter, n-Natronlauge mit rotvioletter Farbe; 2 n-Acetat löst beim Kochen mit roter Farbe, beim Erkalten krystallisiert ein rotes Salz aus. Fügt man Alkohol zu der natronalkalischen Lösung, so scheidet sich ein blauviolettes Natriumsalz ab, das sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe löst. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die freie Säure mit bräunlichgelber Farbe gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser als violettes, krystallinisches Pulver wieder aus. In n-Salzsäure ist die Arsinsäure, selbst beim Kochen, fast unlöslich; in 5 n-Salzsäure löst sie sich in der Hitze mit roter Farbe und fällt beim Erkalten als Chlorhydrat aus; beim Verdünnen mit

<sup>1)</sup> Auch wenn man in sodaalkalischer Lösung reduziert, bildet sich dieses Nebenprodukt.

<sup>2)</sup> Die Untersuchung der der oben beschriebenen Arsinsäure entsprechenden Arsenverbindung (des „Salvarsans der Anthrachinonreihe“) ist noch nicht beendet.

Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.



Wasser dissoziiert letzteres unter Rückbildung der violetten Arsinsäure. Magnesiamixtur gibt mit der ammoniakalischen Lösung sofort einen rotvioletten Niederschlag.

Löst man die Arsensäure in n-Lauge, fügt Natriumnitrit hinzu und gießt dann in überschüssige Salzsäure, so entsteht eine orange gefärbte Lösung, aus der sich bald feurig orange-rote, glänzende Nadelchen der Diazoverbindung abscheiden. Diese kuppelt mit sodaalkalischem R-Salz langsam violett, mit stark sodaalkalischem Resorcin momentan blau.

Setzt man zu der alkalischen violetten Lösung der Arsinsäure in der Kälte Natriumhydrosulfit, so entsteht eine orange gefärbte Küpe, die, auf Filtrierpapier gebracht, sofort wieder violett wird.

#### 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure (Anthrarufindiarsinsäure).

27 g 1,5-Diaminoanthrarufin werden bei gewöhnlicher Temperatur in 510 g Schwefelsäure (66° B<sub>é</sub>) gelöst und nach dem Abkühlen auf + 5° 15 g festes Natriumnitrit unter beständigem Rühren in kleinen Portionen eingetragen; die Temperatur soll dabei nicht über 10° steigen. Nun wird noch etwa 1½ Stunde lang bei 10—15° gerührt und hierauf die olive bis braungüne Lösung auf 1600 g Eis ausgegossen. Die Tetrazoverbindung fällt in hell schokoladebraunen, feinen Kryställchen aus; man läßt 1 Stunde lang stehen, saugt dann scharf ab und rührt in eine Lösung von 150 g Natriumarsenit in 400 ccm Wasser und 100 ccm 2 n-Soda ein. Die Suspension wird durch Einleiten von Dampf auf 60—70° angewärmt, bei welcher Temperatur unter stürmischer Stickstoffentwicklung die Bildung der Arsinsäure erfolgt. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet. Die entstandene rote Lösung wird nach kurzem Aufkochen heiß filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch die neue Verbindung als gelbbrauner Niederschlag abgeschieden wird. Man saugt ab und wäscht gut aus. Das feuchte Rohprodukt wird mit 2 Liter Wasser aufgekocht und mit 1½ Liter heißer 2 n-Natriumacetatlösung vermischt. Es tritt vorübergehend Lösung ein, bald aber fallen braune, kupferglänzende Nadeln aus. Diese werden nach

100 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

12stündigem Stehen abgesaugt, in 2 Liter kochenden Wassers gelöst, mit etwas Tierkohle versetzt und dann die Lösung durch ein gehärtetes Filter abgesaugt.<sup>1)</sup> Das klare Filtrat wird mit Salzsäure gefällt, der gelbe, mikrokristallinische Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute an analysenreinem Produkt: 31 g.

0,1615 g gaben 0,2054 g CO<sub>2</sub> und 0,0832 g H<sub>2</sub>O.  
0,2933 g gaben 0,1815 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>10</sub> As <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	34,43	34,69 %
H	2,06	2,30 "
As	30,74	30,97 " .

Bisweilen ist die Verbindung nicht reingelb, sondern ocker- bis braungelb gefärbt, ohne indes quantitativ oder qualitativ in ihrer Zusammensetzung sich von den gelben Präparaten zu unterscheiden. Ein derartiges bräunliches Produkt ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1663 g (bei 120° getr.) gaben 0,2102 g CO<sub>2</sub> und 0,0838 g H<sub>2</sub>O.  
0,2981 g (bei 120° getr.) gaben 0,1917 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>10</sub> As <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	34,43	34,47 %
H	2,06	2,27 "
As	30,74	31,10 " .

Die Anthrarufindiarsinsäure, 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure, bildet ein ei- bis braungelbes mikrokristallinisches Pulver. Sie ist in heißem Wasser spurenweise löslich, in Holzgeist, Alkohol, 50prozent. Essigsäure und Eisessig, sowie in n-Salzsäure unlöslich. 10 n-Salzsäure löst mit gelber, konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

Die Lösung in n-Natronlauge ist orange gefärbt, ein Tropfen davon, auf Filtrierpapier gebracht, gibt einen roten „Auslauf“. 2 n-Soda löst mit rötlicher Nuance als n-Natronlauge. Versetzt man die gelbgefärbte, wäßrige Suspension der freien Arsinsäure mit heißer 2 n-Acetatlösung, so entsteht eine

<sup>1)</sup> Das Rohprodukt enthält stets ganz geringe Mengen einer feinkristallinen, dunkel gefärbten Verunreinigung, die von gewöhnlichen Filtern nicht zurückgehalten wird.

Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. 101

rote Flüssigkeit, die, auf Filtrierpapier gegossen, dieses augenblicklich blauviolett färbt; betupft man diese blauviolette Färbung mit n-Salzsäure, so wird sie gelb, um auf Zusatz von n-Lauge nach Orange umzuschlagen. Salzwasser, in der Hitze zu der rein roten Lösung der Arsinsäure in Natriumacetat zugefügt, gibt einen tiefvioletten Niederschlag, der auf Zusatz von n-Lauge mit oranger Farbe in Lösung geht, mit Säure dagegen in gelbe Nadelchen verwandelt wird. Nach diesen Reaktionen ist das Dinatriumsalz — in dem nur die beiden Arsinsäurereste abgesättigt sind, violett, während das mit Natronlauge entstehende (Tetra-?)Natriumsalz orange gefärbt ist.

Auf Zusatz von überschüssigem Natriumhydrosulfit zu der sehr verdünnten Lösung der Arsinsäure in Natriumacetat entsteht eine braunschwarze Fällung, die nur zum Teil in verdünnter Natronlauge löslich ist.

Einen scharfen Schmelz- oder Zersetzungspunkt besitzt die 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure nicht; auf höhere Temperatur erhitzt, beginnt sie bei etwa 270° sich violett zu färben.

Nitrierung von 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure.

Mischsäure, selbst in großem Überschuß (4 Mol. HNO<sub>3</sub> auf 1 Mol. Arsinsäure), wirkt auf die Arsinsäure bei 30° überhaupt nicht ein.

5 g Dioxyanthrachinondiarsinsäure wurden in 30 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und bei 20° allmählich unter Rühren mit 3,6 ccm einer Mischsäure, von der 100 ccm 77,3 g HNO<sub>3</sub> enthielten, vermischt. Dann wurde bis 30° angewärmt und während einer Stunde bei dieser Temperatur geführt. Beim Eingießen in 500 g Eis fiel ein bräunlich gelber Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther getrocknet wurde: 4,9 g. Das Rohprodukt erwies sich als stickstofffrei und nach seinen Reaktionen, sowie der Analyse als unveränderte Dioxyanthrachinondiarsinsäure.

0,1645 g gaben bei 0,2058 g CO<sub>2</sub> und 0,0829 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>As<sub>2</sub>:

C 84,48  
H 2,08

Gefunden:

84,12%  
2,24 „



102 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

Die Nitrierung gelang dann durch Einwirkung überschüssiger Mischsäure bei 80°; dabei entsteht direkt eine Dinitroverbindung, die

4,8-Dioxy-3,7-dinitro-anthrachinon-1,5-diarsinsäure.

5 g = ca.  $\frac{1}{100}$  M. der rohen Dioxyanthrachinondiarsinsäure werden in 30 ccm Monohydrat gelöst und bei 16—20° langsam mit 3,6 ccm Mischsäure, von der 81,5 ccm 1 Mol HNO<sub>3</sub> enthalten, vermischt. Dann wird langsam unter beständigem Rühren auf 25—30° erwärmt, 4 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und hierauf bis 80° erhitzt. Nach weiterem 1stündigem Rühren verdünnt man mit 500 g Eis, saugt den schmutzig grünlichgelben Niederschlag ab, wäscht zunächst mit n-Salzsäure, dann einige Male mit Wasser gut aus (das Waschwasser färbt sich rot) und trocknet. Erhalten: 5 g d. h. 85% der Theorie. Für die Analyse wird das Produkt folgendermaßen gereinigt:

2 g werden in 60 ccm heißem Wasser fein suspendiert und dann mit 40 ccm heißer 2 n-Acetatlösung vermischt. Es bildet sich sofort ein dicker, rotvioletter Niederschlag; man erhitzt einige Zeit unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad und saugt dann ab. Der Rückstand wird in 300 ccm Wasser heiß gelöst und die kirschrote Lösung filtriert; nach längerem Stehen wird nochmals durch ein Filter gegossen und das Filtrat mit n-Salzsäure angesäuert. Der gelbe mikrokristallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit n-Salzsäure, in der er unlöslich ist, dann mit wenig Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,1636 g (bei 120° getr.) gaben 0,1789 g CO<sub>2</sub> und 0,0260 g H<sub>2</sub>O.  
0,2295 g (bei 120° getr.) verbr. 3,95 ccm  $\frac{1}{6}$  n-Säure (Kjeldahl).  
0,2966 g gaben 0,1618 g As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub> As <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	29,06	28,99 %
H	1,38	1,76 „
N	4,84	4,82 „
As	25,97	26,27 „

Geht man von reiner Anthrarufindiarsinsäure aus, so erhält man direkt ohne besondere Reinigung analysenreines Dinitroprodukt in vorzüglicher Ausbeute.

Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe. 103

10 g reine Säure werden in 60 ccm Monohydrat gelöst. In die Lösung läßt man bei 16—20° innerhalb 20 Minuten unter Rühren 7,2 ccm Mischsäure, von der 100 ccm 77,8 g HNO<sub>3</sub> enthalten (sehr großer Überschuß), zutropfen. Beim Eingießen in Eiswasser (1000 g Eis und 500 ccm Wasser) fällt das Nitroprodukt aus, das nach dem Absaugen, Waschen mit n-Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther analysenrein ist. Ausbeute: 10,8 g, entsprechend 91,5% der Theorie.

0,1600 g gaben 0,1714 g CO<sub>2</sub> und 0,0228 g H<sub>2</sub>O.

0,2935 g gaben 0,1587 g As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub> As <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	29,06	29,22 %
H	1,38	1,58 „
As	25,97	26,16 „

Die Dinitroanthrarufindiarsinsäure bildet ein schmutzig grünlich-gelbes, mikrokristallinisches Pulver. Sie löst sich schwer in Wasser mit roter Farbe, die beim Kochen etwas bläulich wird; auf Zusatz von n-Salzsäure geht die rote Farbe nur langsam in Gelb über unter Abscheidung der gelben Arsinsäure in kristallinischer Form. In n-Salzsäure ist sie vollkommen unlöslich; konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv zitronengelber Farbe; Methyl- und Äthylalkohol lösen schwer beim Kochen mit blauroter Farbe. n-Natronlauge sowie 2 n-Soda lösen mit leuchtend gelbroter Farbe, auf Zusatz von n-Salzsäure schlägt die Farbe zunächst nach Violettrot um; nur allmählich entfärbt sich die Lösung, um dann die gelbe freie Arsinsäure abzuscheiden. Setzt man zu der gelbroten alkalischen Lösung an Stelle von Salzsäure 50proz. Essigsäure, so wird sie blaurot, ohne daß eine Abscheidung stattfindet. In Eisessig ist die Arsinsäure selbst in der Siedehitze fast unlöslich.

2 n-Natriumacetat löst beim Kochen mit blauroter Farbe, beim Erkalten fallen violette Flocken; n-Natronlauge, zu der Acetatlösung gesetzt, bewirkt ein Farbenumschlag nach Gelbrot. Versetzt man die heiße wäßrige, bläulich rote Lösung der freien Arsinsäure mit festem Kochsalz, so fallen filzige, violette Nadelchen aus; offenbar verdrängt die Arsinsäure in der Wärme die Salzsäure aus dem Kochsalz unter Bildung eines

104 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

violetten Natriumsalzes. Ein violettes Dinatriumsalz konnte auf folgende Weise isoliert werden:

2 g der freien Säure wurden in 20 ccm n-Lauge und 30 ccm Wasser gelöst; die scharlachrote Lösung wurde mit 30 ccm Eisessig versetzt, wodurch ein kupferglänzender, violetter Niederschlag entstand. Nach dem Absaugen wurde er mit Eisessig, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen (1,7 g). Das bei 120° getrocknete Produkt, das beim Erhitzen in trockenem Reagenzglas unter Verpuffung einen außerordentlich starken Arsenspiegel lieferte, ergab bei der Analyse die Zusammensetzung eines Dinatriumsalzes der Dinitroanthrarufindiarsinsäure.

0,1738 g verbrauchten 2,8 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Säure (Kjeldahl).

0,2774 g gaben 0,1860 g  $As_2S_5$ .

0,1876 g gaben 0,0417 g  $Na_2SO_4$ .

Berechnet für $C_{14}H_6O_{14}N_2As_2Na_2$ :		Gefunden:
N	4,52	4,51 %
As	24,11	23,72 „
Na	7,39	7,20 „

Das Dinatriumsalz bildet ein violettes Pulver, das sich in Wasser mit safraninroter Farbe löst, die beim Kochen etwas bläulich wird; auf Zusatz von n-Salzsäure tritt nur allmählich Entfärbung und Abscheidung der gelben Diarsinsäure ein. In Alkohol und Holzgeist ist das Dinatriumsalz unlöslich. In 50prozent. Essigsäure löst es sich in der Kälte mit violetter Farbe unverändert auf, bei längerem Kochen trübt sich die Lösung unter allmählicher Abscheidung der freien Säure. Das violette Dinatriumsalz löst sich in n-Lauge mit gelbroter Farbe; auf Zusatz von Alkohol fällt ein prächtig bläulich rotes (Tetranatrium?) Salz aus. Die wäßrige Lösung des Dinatriumsalzes gibt mit Barytwasser und Baryumchlorid einen lebhaft violetten, alkalibeständigen Lack.

Fügt man zu der ätzalkalischen gelbroten Lösung der Dinitroanthrarufindiarsinsäure Natriumamalgam, so färbt sie sich unter Bildung der Diaminoverbindung (s. u.) tiefviolett. Hydrosulfit zu der heißen Lösung der Säure in Natriumacetat gesetzt, fällt einen braunvioletten Niederschlag, der sich in Lauge mit blauer Farbe löst. Die ätzalkalische Lösung gibt

mit Hydrosulfit eine rote Küpe, die sich an der Luft leuchtend blau färbt.

4,8-Dioxy-3,7-diamino-anthrachinon-  
1,5-diarsinsäure.

4 g der obigen Dinitroverbindung werden in 40 ccm n-Lauge und 80 ccm Wasser bei 80° gelöst, die Lösung auf 55° abgekühlt und unter starkem Rühren mit 100 g 4prozent. Natriumamalgam versetzt. Die Temperatur steigt bis 78°. Man rührt, bis sich die stark schäumende Mischung auf 55° abgekühlt hat (1/4 Stunde lang) und gießt dann die kirschrote Flüssigkeit vom Quecksilber ab. Durch Zusatz von 220 ccm n-Salzsäure wird lackmussauer gestellt, wobei die neue Säure in rotvioletten Flocken sich abscheidet. Ohne zu filtrieren, macht man nun sodaalkalisch, indem man 200 ccm 2 n-Sodalösung zugibt; der Niederschlag geht bis auf geringe Mengen in Lösung, jedoch scheidet sich das Natriumsalz sehr rasch ab. Man wärmt daher mit Dampf an und filtriert rasch durch ein gewöhnliches Filter. Dann wird einige Stunden lang bei Zimmertemperatur gerührt. Das Natriumsalz der Diamino-anthrarufindiarsinsäure fällt in kupferglänzenden Kryställchen aus. Man saugt ab, löst in etwa 700 ccm kochendem Wasser, filtriert die violette Lösung durch ein gehärtetes Filter und fällt durch Zusatz von 200 ccm n-Salzsäure die freie Arsinsäure als amorphem, rotvioletten Niederschlag, der nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen 2,7 g wiegt; die Substanz ist analysenrein.<sup>1)</sup>

0,1627 g gaben 0,1950 g CO<sub>2</sub> und 0,0386 g H<sub>2</sub>O.  
0,2281 g verbrauchten 4,8 ccm 1/6 n-Säure (Kjeldahl).

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub> As <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	82,48	82,69 %
H	2,82	2,65 „
N	5,40	5,40 „

<sup>1)</sup> Arbeitet man mit weniger Natriumamalgam, so enthält das Endprodukt etwas unveränderte Nitroverbindung, die nur schwer zu entfernen ist. Aber auch ein größerer Überschuß an Reduktionsmittel muß vermieden werden, damit nicht, wie bei der 4-Oxy-8-nitroanthrachinon-1-arsinsäure, der Arsinsäurerest zum Teil abgespalten wird.

106 Benda: Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe.

4,8-Dioxy-3,7-diaminoanthrachinon-1,5-diarsinsäure bildet ein dunkelbraun- bis schwatzviolettes Pulver mit metallischem Reflex. Sie ist in kochendem Wasser und Eisessig fast, in Methyl- und Äthylalkohol völlig unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe, die beim sukzessiven Verdünnen mit Wasser zuerst grün, dann blau wird; bei starkem Wasserzusatz fallen rotviolette Flocken aus. Fügt man zu dieser Suspension etwas Natriumnitrit, so entsteht allmählich eine weinrote, klare Lösung; die darin enthaltene Diazoverbindung kuppelt mit sodaalkalischer Resorcinslösung grün. In Ammoniak löst sich die Arsinsäure mit fuchsinroter Farbe; Magnesiamixtur fällt aus dieser Lösung einen blauvioletten, Calciumchlorid einen blauen Niederschlag. In 2 n-Sodalösung ist die Säure besonders in der Wärme leicht löslich, mit rotvioletter Farbe. Von n-Natronlauge wird sie mit leuchtend roter Farbe aufgenommen; ein Tropfen dieser Lösung, auf Filtrierpapier gebracht, färbt sich am Rand rein blau; Kochsalz fällt aus der reinroten Lösung einen blauen Niederschlag, Alkohol rotviolette Flocken, die, auf Filtrierpapier gebracht, sich nach dem Verdunsten des Alkohols blau färben.

Natriumhydrosulfit, zur ätzalkalischen Lösung gebracht, gibt in der Wärme eine orangegelbe Küpe, die sich an der Luft rotviolett färbt.

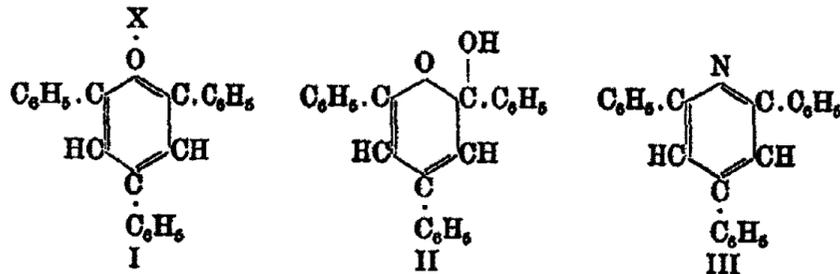
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Erlangen.

Über Pyryliumverbindungen. II;

von

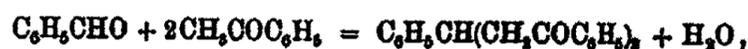
Walther Dilthey.

Vor kurzem<sup>1)</sup> konnte ich zeigen, daß durch Einwirkung von Eisenchlorid auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetophenon in Essigsäureanhydrid-Eisessiglösung das Eisenchloriddoppelsalz des Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorids entsteht, aus welchem das zugrunde liegende Carbinol leicht mittels schwacher Alkalien erhalten wird. Den Salzen gab ich die Formel I, der zugrunde liegenden farblosen Pseudobase, dem Triphenyl-



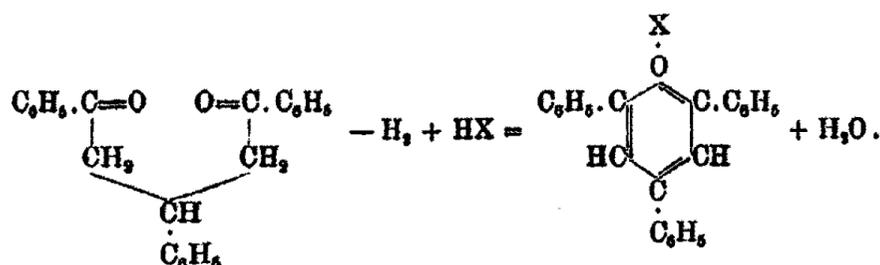
2,4,6-pyranol die Formel II, denn mit Ammoniak ließen sich beide Verbindungen, Salz sowohl wie Carbinol, leicht in das isologe Triphenyl-2,4,6-pyridin (Formel III) überführen.

Was die Bildungsweise dieser Körper betrifft, so wurde die Annahme gemacht, daß unter dem wasserentziehenden Einfluß des Essigsäureanhydrids sich zunächst Benzaldiacetophenon bildet:



welches alsdann unter der oxydierenden Wirkung des Eisenchlorids zwei Wasserstoffatome verliert und durch Essigsäureanhydrid gleichzeitig zum Pyrylring kondensiert bzw. umgelagert wird:

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 94, 53 (1916).



Einen gewissen Anhaltspunkt für diese Auffassung bot die Beobachtung von v. Kostanecki und Rossbach<sup>1)</sup>, daß nach längerem Stehen einer Lösung von Benzaldiacetophenon in konzentrierter Schwefelsäure eine vorher nicht vorhandene lebhaft grünliche Fluoreszenz auftritt, die ihre Ursache in der Entstehung von Triphenylpyrylsulfat haben konnte. Daß diese Ansicht richtig war, lehrte der Versuch. Die oben genannten Forscher hätten die nach einigen Tagen erhaltene, blaugrün fluoreszierende, schwefelsaure Lösung nur in natriumacetathaltiges Wasser zu gießen brauchen, um das Triphenylpyranol nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in reiner Form zu erhalten. Bei größeren Mengen dauert die Umwandlung zwar wochenlang, sie bildet jedoch, wenn man Zeit hat, die bequemste Darstellung des Triphenylpyranols.<sup>2)</sup> Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt also hier sowohl oxydierend als kondensierend, wie sie dies bei manchen Pyridin- bzw. Chinolinsynthesen ja auch tut. Versuche, die Reaktionsdauer durch Erwärmen<sup>3)</sup> oder Zusatz oxydierender Mittel zu beschränken, ergaben jedoch keine Verbesserung.

Auch mit Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid kann aus Benzaldiacetophenon leicht Triphenylpyrylsalz erhalten werden. Da hierzu jedoch Erwärmen nötig ist, treten gern Nebenreaktionen auf, die die Ausbeute beeinträchtigen (aus 1,6 g Benzaldiacetophenon konnten 1,8 g Eisensalz erhalten werden), so daß es vorteilhafter ist und rascher zum Ziele führt, von Benzaldehyd und Acetophenon direkt auszugehen.

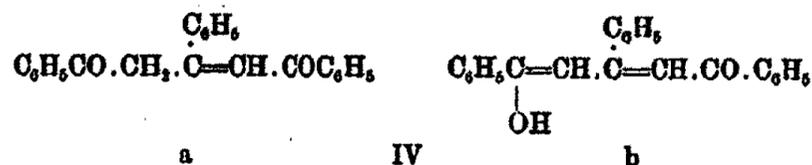
Das Eisenchlorid kann auch durch Chromsäure ersetzt

<sup>1)</sup> Ber. 29, 1493 (1896).

<sup>2)</sup> Hierbei können durch Sulfurierung erhebliche Verluste entstehen. Beim Eingießen in Wasser fällt dann wenig oder nichts mehr aus; da die Lösungen mit Alkalien braunrote Färbung annehmen, die nach einiger Zeit verschwindet, dürften sie Sulfosäuren des Triphenylpyrylsulfats enthalten.

werden, die schon bei gelinder Wärme zum Pyranol führt. Natriumpersulfat wirkt jedoch erst beim Kochen, während Wasserstoffsperoxyd, Blei- und Mangansperoxyd ohne Wirkung sind.

Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es nicht möglich ist, die Pyrylverbindung aus Benzaldiacetophenon mit Essigsäureanhydrid allein zu erhalten, ebensowenig wie Eisenchlorid in Eisessiglösung bei Abwesenheit von Anhydrid zum Pyrylsalz führt. Letzteres wäre zu erwarten gewesen, wenn dem Triphenylpyranol die ebenfalls zur Diskussion stehende, offene Diketonformel IVa oder b zukäme:



Die Tatsache, daß zur Bildung der Pyrylverbindung ein Kondensationsmittel — Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure — notwendig ist, spricht jedenfalls zugunsten der Ringformulierung. Endgültig wird die Frage wohl erst durch Isolierung des  $\Delta^3$ -Triphenyl-1,3,5-pentendions-1,5 (Formel IV) entschieden werden können.

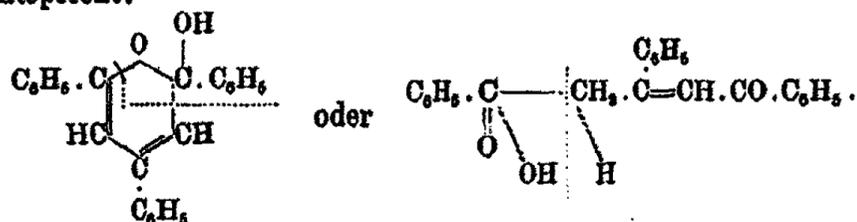
#### Reaktionen des Triphenylpyranols und ihre Beziehungen zur Formulierung.

Schon in der ersten Mitteilung habe ich darauf hingewiesen, daß Triphenylpyranol amphoterer Charakter zeigt, indem es sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien gefärbte Salze zu liefern imstande ist. Es ist zwar in wäßrigen, kohlen-sauren oder kaustischen Alkalien unlöslich und färbt sich beim Kochen mit letzteren nur oberflächlich gelblich, mit alkoholischem Alkali oder Baryhydrat geht es jedoch sofort in tief gelbrote Lösung, aus welcher es durch Wasser wieder unverändert abgeschieden wird, wenn man die Ausfällung sofort vornimmt. Damit ist die Anwesenheit einer ganz schwach sauren Hydroxylgruppe erwiesen, obwohl die Isolierung eines roten Salzes nicht gelingt. Läßt man jedoch die Lösung in alkoholischem Kali längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich fast ganz unter Abscheidung von benzoesaurem Kalium, und zwar wurde aus



110 Dilthey: Über Piryliumverbindungen. II.

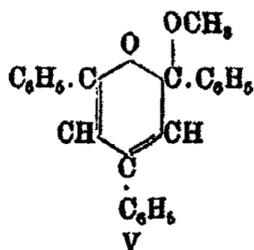
2 g Pyranol 1 g Kaliumbenzoat erhalten, so daß die Menge der Benzoesäure etwa einer Spaltung in folgendem Sinne entspricht:



In letztgenanntem Fall müßte das mit Wasser aus der Mutterlauge gefällte Öl Dypnon (oder dessen Spaltungsprodukte) sein. Da es jedoch weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid reagiert, auch kein Brom aufnimmt, noch sonst ein festes Derivat liefert, ist seine Natur noch ganz ungewiß.

Ganz analog reagiert Triphenylpyranol beim Äthylierungsversuch mit Jodäthyl und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung. Hierbei wird nämlich gar kein Äthyläther erhalten, da sich derselbe sogleich in Benzoesäureäthylester und ein Öl spaltet. Dieser Reaktionsverlauf zeigt so recht die schwache Stelle des phenylierten Piryliumsystems und schließt eine Formulierung, welche das Hydroxyl in 4-Stellung annimmt, vollständig aus.

Der Beweis für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Triphenylpyranol kann jedoch dadurch als erbracht gelten, daß es gelang, den Methyläther zu fassen, dank dem Umstande, daß die Methylierung bei niedrigerer Temperatur vor sich geht als die Äthylierung. Zwar ließ sich hierbei die Bildung von Benzoesäuremethylester nicht vermeiden, doch konnte das Methylierungsprodukt, wenn auch in schlechter Ausbeute, isoliert werden und zeigte folgende Eigenschaften: 1. Es ist unlöslich in alkoholischem Kali bzw. löst sich in demselben nur nach Maßgabe seiner Löslichkeit in Alkohol und gänzlich farblos, 2. es reagiert nicht mehr mit Semicarbazid. Aus diesen beiden Tatsachen folgt 1., daß ein Sauerstoffäther vorliegen muß, und 2., daß durch die Methylierung nicht nur ein — es tritt nur ein Methyl ein — sondern beide Sauerstoffatome fixiert sind. Wäre letzteres nicht der Fall, so müßte mit Semicarbazid Reaktion eintreten. Für den Methyläther ergibt sich daher unzweideutig die folgende Formel V:

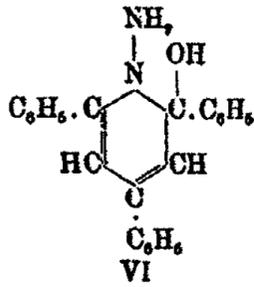


Dieser Methyläther ist leider der einzige Beweis für die Gegenwart der Hydroxylgruppe geblieben. So gelang es weder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, noch mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte, noch in Pyridinlösung ein Acetyl-derivat zu erhalten. Auch Benzoylierungsversuche nach Schotten-Baumann verliefen ohne Ergebnis. Das Pyranol bleibt entweder unverändert oder zersetzt sich bei kräftigerem Eingriff. Dieses Verhalten überraschte einigermaßen, da Bülow und v. Sicherer<sup>1)</sup> bei ihren Oxybenzopyranolen leicht Diacetyl- und Dibenzoylderivate erhalten haben. Da diese jedoch als lebhaft rot gefärbte Verbindungen beschrieben werden, können sie wohl kaum als die einfachen Acyl-derivate der acylierten Oxybenzopyranole aufgefaßt werden.

Phenylmagnesiumbromid in großem Überschuß hat anscheinend keine phenylierende Wirkung auf Triphenylpyranol, es liefert damit, ohne Erwärmung hervorzurufen, einen rotgelben Niederschlag, der vermutlich ein Additionsprodukt darstellt. Nach längerem Kochen geht dieser teilweise in Lösung, teilweise verharzt er, nach der Aufarbeitung konnten jedoch in dem erhaltenen Harz noch erhebliche Mengen unveränderten Pyranols nachgewiesen werden.

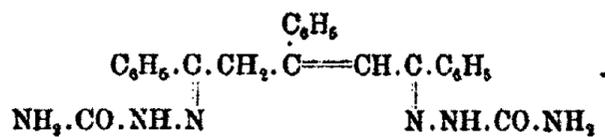
Mit den meisten stickstoffhaltigen Ketonreagentien reagiert Triphenylpyranol leicht, so mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, die Reaktionsprodukte konnten jedoch wegen ihrer Unbeständigkeit bisher nicht gereinigt werden. Hydrazin führt zu einem gegen Wärme empfindlichen Körper, dessen Analyse auf ein Monohydrizon des offenen Diketons stimmt. Da dasselbe jedoch mit Semicarbazid nicht weiter reagiert, kommt ihm vielleicht die folgende Ringformel VI zu:

<sup>1)</sup> Ber. 34, 2368 (1901).



zumal es beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Triphenylpyridin übergeht, beim Erwärmen mit Säuren das Pyranol nicht regeneriert und aus ätherischer Lösung mit Pikrinsäure ein dunkelbraunes Pikrat fallen läßt. Von der von v. Baeyer und Piccard<sup>1)</sup> beschriebenen Hydrazinverbindung des Methyl-4-heptandions-1,5 unterscheidet sich obiger Körper mutatis mutandis durch seinen Sauerstoffgehalt.

Die Einwirkung von Semicarbazid auf Triphenylpyranol führt, wie schon in der ersten Mitteilung gezeigt, bereits in der Kälte zu einem Disemicarbazon des  $\Delta^3$ -Triphenyl-1,3,5-pentendions-1,5 von folgender Formel:



Nachzutragen ist, daß diese Verbindung beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Triphenylpyridin übergeht, und daß sie mit Benzaldiacetophenondisemicarbazon nicht identisch ist.

Triphenylpyranol läßt sich mit Zinkstaub und Eisessig bei Wasserbadtemperatur sehr leicht reduzieren. Es entsteht hierbei eine beständige, farblose, amorphe Verbindung, die auf keine Weise in krystallisierten Zustand übergeführt werden konnte. Es ist dies derselbe Übelstand, welchem Bülow und v. Sicherer<sup>2)</sup> bei der Reduktion ihres Oxybenzopyranols begegnet sind. Eine Analyse dieser unscharf schmelzenden Verbindung ergab C 87,0%, H 6,1%, während das dem Pyranol entsprechende Triphenyl-2,4,6-pyran C 89,0% und H 5,8% verlangen würde. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 407, 345 (1915). Die dort angegebene Formel enthält infolge Druckfehlers ein Wasserstoffatom zu viel.

<sup>2)</sup> Ber. 34, 3889 (1901).

der Körper schmutzig rot ohne jede Fluorescenz und zeigt somit keinerlei Ähnlichkeit mit den von J. Wislicenus und Frank H. Newmann<sup>1)</sup> beschriebenen Reduktionsverbindungen des Benzaldiacetophenons mit Zinkstaub und Eisessig.

#### Anisylpyryliumverbindungen.

Nach den Erfahrungen, die man bei der Einführung von Methoxygruppen in den Phenylkern in der Dibenzalaceton- und Triphenylmethanreihe gemacht hat, war zu erwarten, daß diese auch bei vorliegenden Pyridinverbindungen die Basizität erhöhen würde. Dies ist auch der Fall. Der Trianisylpyrylkomplex z. B. ist so stark basisch, daß aus seinen Salzen in wäßriger Lösung die zugehörige Pseudobase zwar durch verdünnte Sodalösung, nicht aber durch Natriumacetat abgeschieden werden kann. Dementsprechend wird die Pseudobase einer ätherischen Lösung bereits durch ca. 33 prozentige Essigsäure entzogen! Als Pseudobase wird in diesem Falle nicht das Pyranol, sondern das aus 2 Mol. durch Wasseraustritt entstehende Pyranoxyd isoliert, welches aus Pyridin und Wasser in ganz farblosen Prismen erhalten wird, die durch Säuredämpfe gelb gefärbt werden. Bemerkenswert ist, daß es hauptsächlich die Substituenten in 2- und 6-Stellung zu sein scheinen, die dem Pyrylsystem Halochromie und Basizität verleihen, während die Substituenten in 4-Stellung zur Stabilität des ganzen Moleküls beitragen. So ist die Fluorescenz von 2,6-Diphenyl-4-methylpyrylsalzen und die von 2,4,6-Triphenylpyrylsalzen bläulichgrün (in jenem Falle blauer, in diesem grüner), während die von Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylsalzen und Trianisyl-2,4,6-pyrylsalzen kräftig grüngelb erscheint. Besonders die Fluorescenzart und -farbe der beiden letztgenannten Salze ist fast kaum zu unterscheiden.

Was die Tragweite der Pyrylkondensation betrifft, so ist auffällig, daß Benzamaron, welches nach Knoevenagel<sup>2)</sup> leicht in Pentaphenylpyridin übergeht, kein Pyrylsalz liefert, während aus Desoxybenzoin-benzylidenacetophenon<sup>3)</sup> ein solches entsteht.

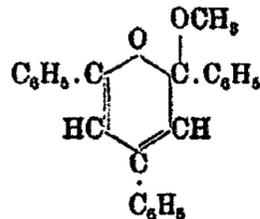
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 302, 286 (1898).

<sup>2)</sup> Ber. 26, 440 (1893).

<sup>3)</sup> Knoevenagel, Ann. Chem. 281, 49 (1894).

## Experimentelles.

## Triphenyl-2,4,6-pyranol-2-methyläther,



1,1 g Triphenyl-2,4,6-pyranol werden in 10 ccm Methylalkohol suspendiert und mit 2 ccm einer Lösung von 0,5 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol versetzt, wobei alles in rotgelbe Lösung geht. Nach Zugabe von 0,8 g Jodmethyl wird unter leichtem Druck rückfließend erwärmt. Die tief gefärbte Lösung wird alsbald blässer und ist nach 20—30 Minuten fast farblos und nicht mehr alkalisch. Man erwärmt nun offen noch kurze Zeit zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls und fällt alsbald mit Wasser. Die ölige Abscheidung wird in Benzol aufgenommen und dieses nach dem Trocknen mit Petroläther versetzt, wobei langsam tafelförmige, dicke Kristalle sich abscheiden. Aus Benzol und Gasolin zweimal umkristallisiert, werden 0,3 g derbe, flache Prismen vom Schmp. 142—143° (korr.) erhalten. Dieselben lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe ohne jede Fluoreszenz. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Wasser. Mit Jodwasserstoffsäure wird auch beim Kochen kein Pyranol zurückerhalten, sondern es tritt anderweitige Zersetzung ein. Mit Semicarbazid reagiert der Äther nicht, auch nicht beim Erwärmen. Er spaltet jedoch leicht Benzoesäuremethylester ab, welcher bei der Darstellung hauptsächlich entsteht und die Isolierung sehr erschwert.

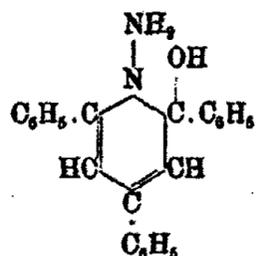
I. 9,592 mg gaben 29,846 mg CO<sub>2</sub> und 5,064 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup>  
 II. 6,417 mg gaben 19,894 mg CO<sub>2</sub> und 3,592 mg H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> :		I.	II.
C	84,7	84,86	84,55 %	
H	5,9	5,91	6,26 "	

<sup>1)</sup> Mikroanalysen nach Pregl.

Der Äthylierungsversuch mit Jodäthyl verlief ganz analog, nur konnte kein Pyranoläthyläther gefaßt werden, da die Abspaltung von benzoesaurem Äthyl vorherrschte, welches durch Wasserdampfdestillation isoliert wurde.

Triphenyl-2,4,6-pyranol und Hydrazinhydrat,



1 g Triphenyl-2,4,6-pyranol wurde in kaltem Pyridin gelöst und einige Tropfen Hydrazinhydrat (Überschuß) hinzugegeben, wobei sich die Flüssigkeit ganz leicht erwärmte. Nach zweistündigem Stehen wurde mit Wasser versetzt und die ausgeschiedene Krystallmasse, 1 g, aus Pyridin mit Wasser in der Kälte umgefällt. Feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 123 bis 125° (unter Zersetzung, Braunfärbung und Gasentwicklung, Bad auf 115° vorgewärmt). Sehr empfindlich gegen höhere Temperatur, aber in trockenem Zustande gut haltbar. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Triphenyl-2,4,6-pyridin. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

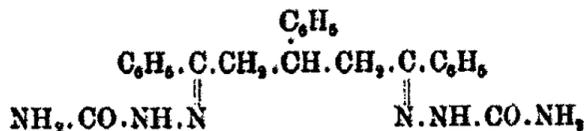
- I. 6,458 mg gaben 19,148 mg CO<sub>2</sub> und 3,58 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 5,34 mg gaben 0,897 ccm N bei 15,5° und 733 mm.<sup>1)</sup>

	Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> ON <sub>2</sub> :	Gefunden:	
		I.	II.
C	81,2	80,9	— %
H	5,9	6,2	— „
N	8,2	—	8,8 „

Mit Pikrinsäure läßt das Hydrazinderivat aus ätherischer Lösung nach einiger Zeit in geringer Menge ein dunkelbraunes Pikrat vom Schmp. 166° (korr.) fallen, welches nicht weiter untersucht wurde.

<sup>1)</sup> Bei allen Mikrostickstoffbestimmungen dieser Arbeit sind die vorgeschriebenen 2% abgezogen.

## Benzal-diacetophenon-disemicarbazon,

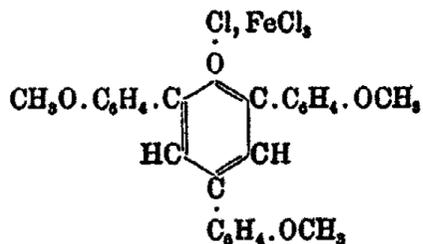


1 g Benzaldiacetophenon wird in Pyridin gelöst und mit einer wasserhaltigen Pyridinlösung von 0,9 g salzsaurem Semicarbazid versetzt. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und mit Essigsäure, Alkohol und Wasser gewaschen. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Aus Alkohol klare, stark lichtbrechende Prismen vom Schmp. 232—233° (korr.), die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe ohne Fluorescenz lösen. Die Substanz ist nicht identisch mit dem Disemicarbazon des ungesättigten Diketons  $\Delta^2$ -Triphenyl-1,3,5-pentendion-1,5, welches aus Triphenyl-2,4,6-pyranol erhalten wurde<sup>1)</sup> und bei 225° (korr.) schmilzt. Eine Mischprobe beider Semicarbazone, welche allerdings durch recht inniges Verreiben im Achatmörser hergestellt sein muß, schmilzt bereits bei 200—205°, wenn man längere Zeit bei dieser Temperatur verweilt, während die reinen Verbindungen unter den gleichen Bedingungen die oben genannten Schmelzpunkte aufweisen.

5,664 mg gaben 0,961 ccm N bei 18° und 735 mm.

Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6$ :	Gefunden:
N            19,0	18,9 % .

## Trianisyl-2,4,6-pyrylchlorid-Eisenchloriddoppelsalz,



Diese Verbindung erhält man nicht analog der Darstellung des Triphenyl-2,4,6-pyranols aus 2 Mol. p-Methoxyacetophenon und 1 Mol. Anisaldehyd mit Essigsäureanhydrid. Man ist daher

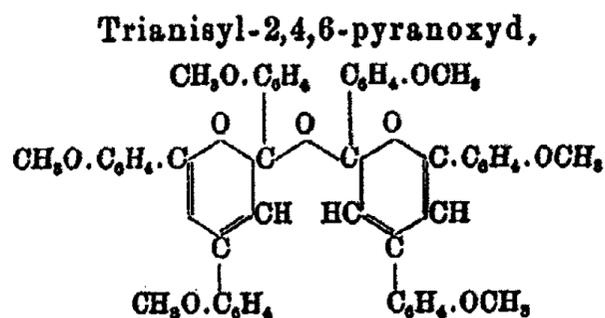
<sup>1)</sup> Vgl. die erste Mitteilung.

genötigt, die Kondensation zum 1,5-Diketon zuerst in alkalischer Lösung vorzunehmen.

Zu diesem Zweck werden 7 g Anisaldehyd und 20 g p-Methoxyacetophenon in 70 g Alkohol gelöst und mit 19 g 40proz. Natronlauge  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht. Da das nach dem Erkalten mit Wasser ausgefällte Öl nicht fest wurde, wurde die Isolierung des Diketons für später zurückgestellt und das Öl nach dem Trocknen mit 100 ccm Eisessig und 50 g Eisenchloridhydrat auf dem Wasserbad unter allmählicher Zugabe von 50 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang erhitzt. Hiernach läßt man abkühlen, filtriert vom ausgeschiedenen Eisensalz ab und erhitzt die Mutterlauge weitere 4 Stunden lang mit 25 g frischem Essigsäureanhydrid. Dies wird so oft wiederholt, bis sich kein Eisensalz mehr abscheidet. Die Ausbeute ist gering, da nur die ersten Krystallisationen rein, die späteren jedoch stark verunreinigt sind. Aus Aceton und Benzol umkrystallisiert, erhält man das Eisensalz in schönen, braunroten Prismen mit grünem Oberflächenschimmer oder in feinen, braungelben Nadelchen, die beide bei 271 bis 272° (korr.) schmelzen. Auch die Mischprobe beider Formen schmilzt bei derselben Temperatur. Das Salz ist sehr beständig und auch in wäßriger Lösung beim Erwärmen einige Zeit lang haltbar. Es löst sich in Aceton oder Wasser bedeutend leichter als das entsprechende Tripheuylpyrylsalz. Seine Lösung in Eisessig, Alkohol und Pyridin zeigt prächtige grüngelbe Fluorescenz.

0,114 g verbrauchten 7,7 ccm  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung und gaben 0,0157 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Fe:		Gefunden:
Cl	28,8	28,9 %
Fe	9,4	9,6 „





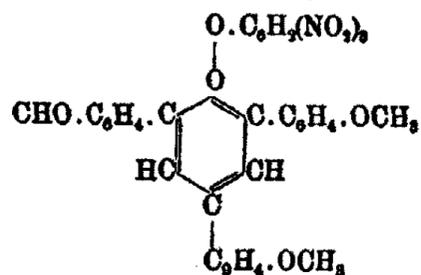
118 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. II.

Trianisyl-2,4,6-pyrylchlorideisensalz wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Sodalösung Eisen und Pseudobase ausgefällt. Den Niederschlag sammelt man auf einem großen Faltenfilter und entzieht ihm die organische Substanz mit Pyridin. Aus dieser Lösung wird zunächst mit Wasser etwas Harz gefällt, filtriert und nun mit viel Wasser versetzt. Aus der milchig getrübbten Flüssigkeit scheiden sich nach einigem Stehen feine, noch etwas gelblich gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nadelchen ab, die nach mehrmaligem Umfällen aus Pyridin und Wasser gänzlich farblos werden und den Schmp. 84° (korr.) zeigen. Sie färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure oberflächlich rotgelb und gehen dann in gelbe, kräftig grün-gelb fluoreszierende Lösung. Schwer löslich in Äther, Petrol-äther, leicht in Benzol.

- I. 6,007 mg gaben 16,858 mg CO<sub>2</sub> und 3,12 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 6,416 mg gaben 17,982 mg CO<sub>2</sub> und 3,424 mg H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>9</sub> :	Gefunden:	
		I.	II.
C	76,66	76,53	76,44 %
H	5,65	5,81	5,97 „

Trianisyl-2,4,6-pyrylpikrat,



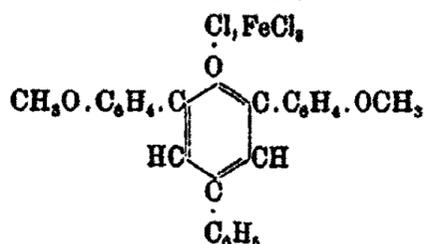
Wird durch Zusammengeben der ätherischen Lösungen von Trianisylpyranoxyd und Pikrinsäure als roter Niederschlag erhalten, welcher in Alkohol, Eisessig, Aceton usw. sehr schwer löslich ist und in verdünnten Lösungen prachtvolle Fluorescenz zeigt. Schmp. 278—279° (korr.).

5,712 mg gaben 0,372 ccm N bei 17° und 719 mm.

N	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> O <sub>11</sub> N <sub>3</sub> :	Gefunden:	
		7,1 %.	
	6,7		

Ein saures Pikrat konnte nicht erhalten werden.

Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylchlorid-  
Eisenchloriddoppelsalz,

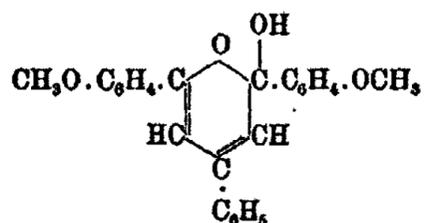


Gleich dem entsprechenden Triphenylpyrylsalz konnte auch diese Verbindung nicht durch Zusammengeben von 2 Mol. p-Methoxyacetophenon und 1 Mol. Benzaldehyd mit Eisenchlorid in heißem Essigsäureanhydrid erhalten werden. Zur Darstellung wurde daher genau so verfahren, wie oben beim Trianisylpyrylsalz angegeben. Das Salz krystallisiert aus Aceton-Benzol in braunroten, geraden Prismen mit grünem Glanz vom Schmp. 265—266° (korr.). Es löst sich leicht in Wasser und ist in dieser Lösung ziemlich beständig. Die Lösungen zeigen gelbe Fluorescenz.

0,1048 g verbrauchten 7,4 ccm  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung und gaben 0,015 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Fe:	Gefunden:
Cl            25,05	25,15 %
Fe            9,88	10,06 „

Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyranol,



Entsteht durch Fällen der wäßrigen Lösung obigen Eisensalzes mit verdünnter Sodalösung und Ausziehen des Niederschlages mit kaltem Pyridin. Aus dieser Lösung wird das Carbinol durch Wasser teils bald erstarrend ölig, teils in schwach gelblichen, verfilzten Nadeln gefällt. Mehrmals aus Methylalkohol, dem man einige Tropfen Pyridin zusetzt, umkrystallisiert, erhält man fast farblose Nadeln vom Schmp. 106°

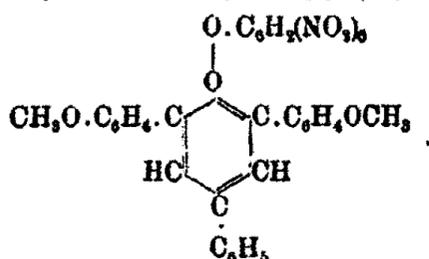
120 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. II.

(korr.), die sich mit konzentrierter Schwefelsäure röten und dann in gelbe, stark gelbgrün fluorescierende Lösung gehen. In Äther schwer, in Benzol leicht löslich.

- I. 5,6 mg gaben 15,943 mg CO<sub>2</sub> und 2,909 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 6,209 mg gaben 17,665 mg CO<sub>2</sub> und 3,281 mg H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> :		I.	II.
C	77,7		77,64	77,6 %
H	5,7		5,81	5,82 „

Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylpikrat,



Dieses Salz wird als roter Niederschlag beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen von Pyranol und Pikrinsäure erhalten. Aus Benzoesäureäthylester umkrystallisiert, bildet es kurze, rote Prismen vom Schmp. 272—273° (korr.).

5,762 mg gaben 0,373 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> O <sub>10</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:
N	7,4	7,41 %

Ein gelbes, saures Pikrat konnte nicht erhalten werden. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## Über Valenzzentren. II;

von

O. Hinsberg.

Ich habe in zwei früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> zu zeigen versucht, daß sich eine Reihe von Verbindungen der Elemente der 5—7. Gruppe des periodischen Systems in ihrer Eigenart gut erklären lassen, wenn man in den Atomen dieser Elemente zwei bzw. drei Valenzzentren annimmt.

Die experimentellen Untersuchungen über die radioaktiven Elemente und deren theoretische Weiterentwicklung hat neuerdings zu folgendem Ergebnis geführt. Die Atome sämtlicher Elemente enthalten einen positiv geladenen Kern, dessen Ausdehnung im Vergleich zu der des Atoms sehr klein ist (der Durchmesser des Kerns beträgt etwa  $10^{-13}$ , der eines Atoms ca.  $10^{-8}$ . Die lineare Ausdehnung des Kerns ist also nur ca.  $\frac{1}{100\,000}$  von der des Atoms). Dieser elektropositive Kern ist umgeben von einem oder mehreren Ringen von negativen Elektronen, von denen die zunächst der Oberfläche des Atoms gelegenen die Verbindung der Atome mit anderen Atomen zum Molekül vermitteln, insofern sie auf Grund dieser Außenlage befähigt sind, von dem positiven Kern eines in der Nähe befindlichen Atoms angezogen zu werden. Die Zahl der Valenzelektronen im Atom bestimmt die Wertigkeit eines Elementes.

Eine Annahme über die physikalische Natur der Valenzzentren ist bisher von mir nicht gemacht worden; sie waren als Punkte innerhalb des Atoms gedacht, von denen die Valenzlinien ausgingen. Es liegt nun nahe, sie mit den Atomkernen zu identifizieren, was sehr wohl angeht, insofern diese im Vergleich zum Atom sehr klein sind und daher als nahezu punktförmig angenommen werden können.

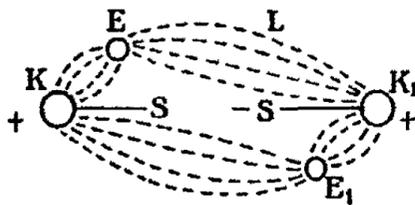
Der Satz von den mehrfachen Valenzzentren wäre dann dahin zu modifizieren: Die Atome der Elemente der 5—7. Gruppe

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 302; 94, 179 (1916).

des periodischen Systems enthalten zwei oder mehr räumlich getrennte positiv geladene Kerne. Es muß dabei zunächst dahingestellt bleiben, durch welche Kräfte diese Kerne verbunden sind.

Wie mir scheint, ergibt der Satz in dieser Form einige neue Gesichtspunkte bei der Klassifikation der Elemente und einige neue Erklärungsmöglichkeiten für die Eigenart der Verbindungen namentlich bei den Elementen der 5—7. Gruppe. Es sei der Versuch gemacht, dies hier näher auszuführen.

Zunächst aber noch einige Worte über die Valenz. Vom Standpunkt der Valenzelektronenhypothese aus verlaufen, wie u. a. J. Stark<sup>1)</sup> auseinandergesetzt hat, die elektrischen Kraftlinien zwischen den Atomen eines Moleküls nicht geradlinig. Unter der Annahme, daß die Valenzzentren (Kerne) die alleinigen Träger der positiven Elektrizität im Atom sind, würde sich eine einfache Bindung zwischen zwei Atomen, der Verlauf der Kräfte, wie sie aus der Anziehung zwischen Valenzelektronen und Kernen der beiden Atome resultieren, etwa wie folgt darstellen:<sup>2)</sup>



$K K_1$  positive Kerne.  $E E_1$  Valenzelektronen.  $L$  Kraftlinien.  
 $S$  Valenzlinien.

Es ist daher zweckmäßig, den Valenzstrichen oder Linien, welche namentlich bei den Formeln der organischen Chemie (z. B. den van't Hoff'schen Raumformeln) gebräuchlich sind und welche auch in meinen früheren Abhandlungen benutzt wurden, eine rein geometrische Bedeutung zu geben<sup>3)</sup> und sie als die Richtungen zu bezeichnen, nach welchen sich —

<sup>1)</sup> Prinzipien der Atomdynamik III.

<sup>2)</sup> Vgl. J. Stark, a. a. O. S. 52.

<sup>3)</sup> J. Stark, a. a. O. S. 51. Dort ist noch der Begriff der Valenzpunkte, d. i. der Punkte an der Atomoberfläche, in denen sich die Atome im Molekül am nächsten zu treten suchen, eingeführt.

unter dem Einfluß der Valenzkraft — die Atome eines Moleküls zusammenlegen oder zusammenzulegen suchen.

Die Valenzlinien gehen, wie früher auseinandergesetzt wurde, stets von einem Valenzzentrum (positiver Kern) aus.

**Die Gruppen I—IV des periodischen Systems.  
Elemente mit einem Atomkern.**

**Gruppe I.** Die Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems — es sind speziell die Alkalimetalle gemeint — sind in der Regel einwertig, enthalten also ein Valenzelektron im Atom. Da sie innerhalb ihrer Reihe das höchste Atomvolumen haben, so ist dies Valenzelektron relativ weit von seinem Kern entfernt und deshalb leicht abtrennbar;<sup>1)</sup> daher die Tendenz zur Ionenbildung. Die Einwertigkeit der Elemente der ersten Gruppe ist aber durchaus nicht streng gewahrt. Vom ersten Element der Gruppe, dem Lithium, ist nur bekannt, daß es außer dem Oxyd  $\text{Li}_2\text{O}$  höhere Oxyde von bisher unbekannter Zusammensetzung bilden kann. Beim Natrium ist ein Superoxyd von der Zusammensetzung  $\text{NaO}$  beschrieben worden. Da es bei hoher Temperatur beständig ist, darf man wohl annehmen, daß es nicht nach der Art des Wasserstoffsuperoxyds, also gemäß der Formel  $\text{NaO—ONa}$ , konstituiert ist, daß vielmehr das Metall zweiwertig mit dem Sauerstoff verbunden ist.

Die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Kaliums mit Sauerstoff ist das Dioxyd  $\text{KO}_2$ . Da es bei Rotglut beständig ist, darf wohl eine direkte Bindung des in diesem Falle vierwertigen Kaliumatoms mit den beiden O-Atomen angenommen werden. Die Metalle der ersten Gruppe sind also in der Regel einwertig, ausnahmsweise zwei- und vierwertig, d. h. sie können maximal vier Valenzelektronen im Atom enthalten.

**Gruppe II.** Die Elemente dieser Gruppe sind in der Regel zweiwertig, als Ausnahme dem Sauerstoff gegenüber vierwertig, so das Calcium in  $\text{Ca(OH)}_2$  und das Barium im Bariumsuperoxyd  $\text{BaO}_2$ , welches zwar in Berührung mit verdünnten Säuren Wasserstoffsuperoxyd entstehen läßt, in welchem aber trotzdem, auf Grund seiner Wärmebeständigkeit, direkte Bindung zwischen Ba und  $\text{O}_2$  angenommen werden darf. Also

<sup>1)</sup> Vgl. J. Stark, a. a. O. S. 69.

auch die Elemente der Gruppe II können höchstens vier Valenzelektronen pro Atom enthalten.

Gruppe III. Das Bor ist negativen Elementen, wie O und Cl, gegenüber dreiwertig. Dagegen ist es in seinen Wasserstoffverbindungen  $B_2H_6$  und  $B_4H_{10}$ , wie Stock<sup>1)</sup> in einer interessanten Untersuchung festgestellt hat, ohne Zweifel vierwertig. Die übrigen Elemente der Gruppe sind in ihren Verbindungen höchstens dreiwertig. Auch hier tritt also, allerdings nur ausnahmsweise, die Zahl 4 als Maximalvalenzzahl auf.

Gruppe IV. Das erste Element der vierten Gruppe, der Kohlenstoff, tritt, mit wenigen Ausnahmen, vierwertig auf. Das Bindungsvermögen des C-Atoms für die Atome anderer Elemente ist groß. Vielleicht steht dies in Zusammenhang mit dem kleinen Atomvolumen des Kohlenstoffs: Die Valenzelektronen befinden sich relativ nahe am positiven Kern und werden infolgedessen, ebenso wie die Valenzelektronen von Liganden<sup>2)</sup> kräftig festgehalten. Die auf den Kohlenstoff folgenden Elemente der vierten Gruppe Si und Ti sind gleichfalls in ihren Verbindungen fast ausnahmslos vierwertig, die später folgenden Elemente treten außer vierwertig auch drei- und zweiwertig auf.

Charakteristik der Gruppen I—IV.<sup>3)</sup> Die Verbindungstypen der Elemente der Gruppen I—IV sind einfacher, wie die der sich anschließenden Gruppen V—VII. Es fehlen die dort auftretenden Oniumverbindungen, und es fehlt die

<sup>1)</sup> Ber. 47, 3115 (1914).

<sup>2)</sup> Die Bezeichnung Liganden ist von Stock eingeführt; Ber. 50, 170 (1917).

<sup>3)</sup> Die Elemente der acht Gruppen des periodischen Systems zeigen bekanntlich keine regelmäßige Änderung der Eigenschaften, wenn man innerhalb einer Gruppe von Elementen mit niederem zu solchen mit höherem Atomgewicht fortschreitet. So befindet sich in Gruppe VII das Metall Mangan zwischen den Metalloiden Cl und Br. Man hat sich zur Erklärung dieser Anomalien mit der Unterscheidung von Haupt- und Nebengruppen oder von großen und kleinen Perioden beholfen; Unterscheidungen, denen jedoch die innere Begründung fehlt. Das hier über die einzelnen Gruppen des periodischen Systems Ausgeführte leidet an denselben Unvollkommenheiten, an denen das periodische System selbst leidet. Mit diesem Vorbehalt mögen die Ausführungen dieser Abhandlung hingenommen werden.

dort vorhandene Fähigkeit einzelner Elemente, Oxydationsstufen von ganz verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu bilden (wie  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ ;  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ ).

Die Theorie bringt dies mit der Annahme von nur einem Valenzzentrum (Kern) in den Atomen der Elemente von Gruppe I—IV zum Ausdruck.

Das Atomvolumen nimmt in der ersten Horizontalreihe von Li bis C stetig ab und ebenso in den darauf folgenden Horizontalreihen, wenn man von links nach rechts fortschreitet. Damit zusammenhängend wächst umgekehrt die Wertigkeit, d. i. die Zahl der Valenzelektronen und die Kraft, mit welcher sie festgehalten werden. Li gibt sein einziges Valenzelektron beim Übergang in den Ionenzustand ab, C hält seine vier Valenzelektronen außerordentlich fest.

Aber auch die Elemente der Gruppen I—III zeigen sich gelegentlich vierwertig. Höhere Wertigkeiten werden nicht beobachtet und man kann daraus vielleicht den Schluß ziehen, daß ein Atomkern maximal vier Valenzelektronen festhalten kann.

Dies würde dann erklären, weshalb die Kohlenstoffverbindungen nicht ionisierbar sind<sup>1)</sup>; ebensowenig wie das C-Atom seine durch den Kern sehr festgehaltenen vier Valenzelektronen abgibt, kann es fremde Valenzelektronen in seinen Verband aufnehmen, da seine Aufnahmefähigkeit für Elektronen durch die Zahl 4 begrenzt ist.

#### Die Gruppen V—VII des periodischen Systems. Elemente mit zwei bzw. drei Kernen.

Die Verbindungstypen der Elemente dieser Gruppen sind, wie bereits erwähnt, mannigfaltiger, wie die der vorhergehenden Gruppen. Die Theorie erklärt dies durch das Vorhandensein von zwei Valenzzentren (positiven Kernen) in den Atomen der Elemente von Gruppe V und VI, von vielleicht drei solcher Zentren in den Atomen der Gruppe VII. Ihre Maximalwertig-

<sup>1)</sup> Ausnahmen bilden vielleicht Triphenylmethylchlorid und ähnliche Verbindungen; ebenso Acetylen.



keit zeigen diese Elemente dem Sauerstoff gegenüber; sie nimmt in den aufeinander folgenden Gruppen mit deren Ordnungszahl von 5 bis 7 zu. Keines der Elemente tritt 8-wertig (bzw. 12-wertig in Gruppe VII) auf, wie zu erwarten wäre, wenn nach dem Vorhergehenden jedes Valenzzentrum vier Valenzelektronen festhalten kann. Es ist jedoch zu beachten, daß in den Gruppen I—III des periodischen Systems die Vierwertigkeit nur als Ausnahme vorkommt.

Ebenso scharf bestimmt wie gegen den Sauerstoff ist die Wertigkeit der Elemente der Gruppen V—VII gegenüber den positiven Elementen (H und die Elemente der Gruppen I—IV). Sie beträgt in den drei aufeinander folgenden Gruppen 3, 2 und 1.

Die Summe der gegen O (Kontravalenz) und gegen H (Normalvalenz) beteiligten Valenzen ist in jeder der drei Gruppen gleich 8.<sup>1)</sup>

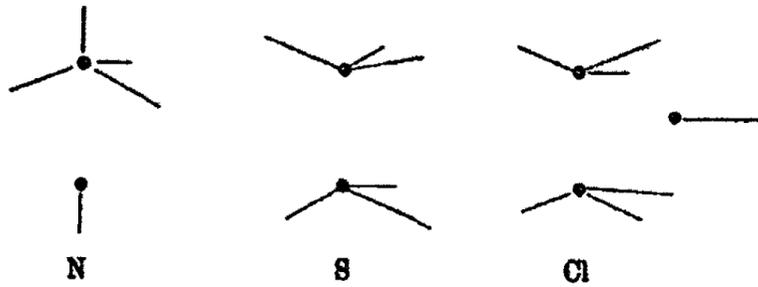
Man hat dies vom Standpunkt der Valenzelektronentheorie dahin interpretiert, daß die Elemente der Gruppen V—VII das Bestreben haben, als Anionen vom Kation so viel Valenzelektronen zu übernehmen, bis der Sättigungszustand mit der Ansammlung von 8 Elektronen im Atom des Anions erreicht ist.<sup>2)</sup>

Gegenüber dieser Auffassung, gegen welche sich geltend machen läßt, daß die Elemente der Gruppen V—VII auch in ihren Verbindungen mit dem Kohlenstoff die Normalvalenzen betätigen, obschon diese Verbindungen ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  usw.) nicht ionisierbar sind, möge der folgende Erklärungsversuch für die durch die Begriffe Normalvalenz—Kontravalenz umschriebene Tatsachengruppe gegeben werden. Dabei ist als Beispiel je ein typisches Element aus jeder der drei Gruppen herausgenommen, nämlich die Elemente N, S und Cl.

Die Anordnung der Valenzzentren und Linien in den Atomen dieser Elemente ist, wie aus meinen früheren Abhandlungen hervorgeht, wie folgt zu denken:

<sup>1)</sup> Vgl. Kossel, Ann. d. Physik 49, 229 (1916).

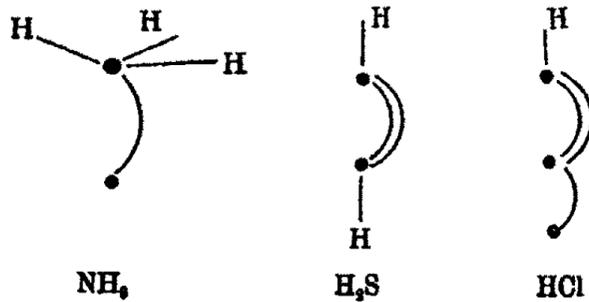
<sup>2)</sup> Vgl. Abegg, Z. f. anorg. Chem. 39, 33 (1904).



Dem Sauerstoff gegenüber, dessen Affinität zu positiven, wie negativen Valenzen stark ist, können diese Atome die sämtlichen Valenzen ihrer zwei bzw. drei Kerne betätigen.<sup>1)</sup>

Anders den positiven Elementen (H, Metall, Kohlenstoff) gegenüber. Hier tritt neben die Affinität des positiven Elements konkurrierend die Anziehung, welche das eine Valenzzentrum im Atom auf die Valenzelektronen des anderen ausübt; derart, daß eine Bindung des N-, S- oder Cl-Atoms mit dem positiven Element erst eintritt, wenn ein teilweiser Ausgleich der Valenzkräfte innerhalb des Atoms erfolgt ist.

Zur Erläuterung seien die Formelbilder für die Wasserstoffverbindungen von N, S und Cl vorgeführt.<sup>2)</sup> Der sichelförmige Bindestrich, der von einem Valenzzentrum zum anderen führt, soll andeuten, daß je ein Valenzelektron eines oberen und unteren Kerns eine innere Bindung vermittelt haben.



Die Zahl der inneren Bindungen beträgt bei  $\text{NH}_3$  eins, bei  $\text{H}_2\text{S}$  zwei, bei  $\text{HCl}$  drei. Da bei jeder inneren Bindung

<sup>1)</sup> Hierbei wird angenommen, daß die (im Bilde) unten befindlichen Systeme positiver fungieren, wie die oberen und zwar wahrscheinlich infolge ungleicher Kernladung der unteren und oberen Kerne.

<sup>2)</sup> Im nicht dissoziierten Zustand.

zwei Valenzelektronen in bezug auf Außenwirkung ausgeschaltet werden, nimmt die Wertigkeit bei jeder inneren Bindung um zwei ab. Daher ist sowohl Summe wie Differenz von Kontravalenz und Normalvalenz stets eine gerade Zahl.

Eine derartige Regelmäßigkeit zeigt sich bei den Elementen der Gruppen I—IV nicht, weil dort, da nur ein Kern im Atom vorhanden ist, eine innere Bindung unmöglich ist. Inwieweit der hier angenommene kompliziertere Aufbau der Elementaratome bei den Gruppen V—VII imstande ist, die Eigenart ihrer Verbindungen zu erklären, möge noch an folgenden Beispielen kurz gezeigt werden.

#### Das Stickstoffatom.

Wie die Versuche von Moseley über die Röntgenspektren der Elemente ergeben, und wie auch aus den für die radioaktiven Elemente geltenden Verschiebungssätzen von Fajans, Hevesy und Soddy<sup>1)</sup> hervorzugehen scheint, nimmt die Kernladung im Atom der Elemente, deren lineare Anordnung nach dem Atomgewicht vorausgesetzt, mit steigendem Atomgewicht von Element zu Element um eine konstante Größe (eine positive Ladungseinheit) zu.

Die Kernladungen im Kohlenstoff- und Stickstoffatom müssen sich hiernach um eine positive Ladungseinheit unterscheiden.

Nach der hier vertretenen Theorie ist das C-Atom einkernig, das N-Atom zweikernig; man kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der eine Kern dem des C-Atoms entspricht, während der andere die neu hinzugekommene Ladung, also eine + Ladungseinheit, enthält. Er müßte demnach befähigt sein, ein Valenzelektron festzuhalten, was mit der früher

---

<sup>1)</sup> Durch Ausstoßung eines (zwei positive Ladungseinheiten enthaltenden)  $\alpha$ -Teilchens wird ein Radioelement in ein anderes übergeführt, das der übernächsten Gruppe des periodischen Systems in der Richtung abnehmenden Atomgewichts angehört. Ausstoßung eines negativen Elektrons ( $\beta$ -Teilchens) führt in ein Element der nächsten Gruppe in der Richtung zunehmender Atomgröße über. Vgl. Hönigschmidt, Ber. 49, 1835 (1916).

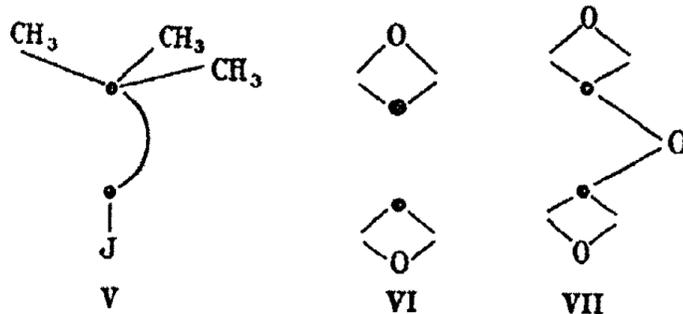


eine OH-Gruppe festgehalten wird, an die Vorliebe der Alkalimetalle für diese Gruppe erinnert, oder im Stickstofftetroxyd, welches in flüssigem Zustande die Formel  $N_2O_4$  hat, aber beim Verdampfen in ungesättigte Moleküle  $NO_2$  übergeht (IV). Das entspricht dem Zerfall der Natriummoleküle im Natrium-atome beim Verdampfen.

#### Das Schwefelatom.

Über die Anordnung der Valenzzentren und Valenzachsen im S-Atom ist bereits früher das Wesentliche mitgeteilt worden.<sup>1)</sup> Hier sei einiges über die Auffassung der einfachsten Schwefelverbindungen im Lichte der neuen Theorie nachgetragen.

Die Sulfoniumverbindungen. Das S-Atom ist in den Sulfoniumverbindungen vierwertig. Wie aus meinen früheren Abhandlungen hervorgeht<sup>1)</sup>, ist in ihnen ein dreiwertiges Valenzzentrum, das mit drei Kohlenwasserstoffresten, und ein einwertiges Zentrum, welches mit einem negativen Atom oder Radikal verbunden ist, vorhanden (V).



Auch hier scheidet offenbar das dreiwertige System infolge seiner Bindung mit drei Kohlenwasserstoffresten (z. B. Methylgruppen) bezüglich seiner Einwirkung auf das zweite, einwertige System aus; dieses verhält sich nun wie ein isoliertes einwertiges Valenzzentrum, es funktioniert metallähnlich. Die Sulfoniumverbindungen enthalten, wie das Formelbild andeutet, wahrscheinlich eine innere Bindung (V).

Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Den beiden wichtigsten Oxyden des Schwefels kommt wahrscheinlich die Konfiguration VI und VII zu. Man ersieht aus den Formeln,

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 302; 94, 179 (1916).

daß in  $\text{SO}_2$  die beiden O-Atome gleichartig gebunden sind, während in  $\text{SO}_3$  eines der O-Atome mit einer Art Anhydridbindung den beiden anderen doppelt gebundenen Atomen gegenübersteht. Die Formel erklärt bis zu einem gewissen Grade das chemische Verhalten der beiden Oxyde, vor allem die starke Tendenz von  $\text{SO}_3$ , Wasser aufzunehmen; sie ist der eigenartigen Bindung des dritten O-Atoms zuzuschreiben.

#### Das Chloratom.

Es sind, wie ich früher dargelegt habe, Anzeichen dafür vorhanden, daß die Elemente der Gruppe VII des periodischen Systems, oder wenigstens die Halogene Cl, Br und J, drei Valenzzentren im Atom enthalten.

Ein irgendwie bindender Beweis für diese Auffassung konnte aber bisher nicht geliefert werden.

Einige Tatsachen aus der Chemie des Chlors erinnern indes an die des Stickstoffs. So die Form der Sauerstoffsäuren, welche, wie diejenige des N, nur eine OH-Gruppe enthalten, ferner die Existenz eines ungesättigten Oxyds  $\text{ClO}_2$  — das Analogon zu  $\text{NO}_2$ . Diese Fakta deuten auf ein einwertiges Valenzzentrum im Chlor hin, und dies entspricht der früher von mir ausgesprochenen Ansicht, nach welcher das Cl-Atom (ebenso wie das Br- und J-Atom) zwei dreiwertige und ein einwertiges Valenzzentrum umfaßt.

Freiburg i/B.

---

## Über die Kohlenhydrate der Flechten;

von

**B. Tollens.**

In den Abhandlungen, welche infolge der Bestrebungen C. Jacobs, die Flechten, besonders das isländische Moos und die Rentierflechte, als Nahrungsmittel zu benutzen, in der letzten Zeit erschienen sind, ist mehrfach als Quelle einer früheren Untersuchung über diese Flechten die Dissertation meines Mitarbeiters A. Ulander zitiert worden.

Ich möchte hierzu bemerken, daß mir richtiger erscheint, statt der im allgemeinen schwerer zu erlangenden Dissertation die Abhandlung von A. Ulander und B. Tollens [Ber. 39, 401 (1906)] anzuführen, welche leicht zu erreichen ist und alles wesentliche enthält.

---

### Berichtigung.

In dem kürzlich veröffentlichten Nachrufe auf E. v. Meyer habe ich leider versäumt, anzugeben, daß auf die Bedeutung des Isatosäureanhydrids als eines Zwischenproduktes bei der technischen Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid (vgl. S. 33 dieses Bandes) zuerst J. Bredt und H. Hof [Ber. 33, 21 (1900)] hingewiesen haben; vgl. hierzu die D.R.P. der Elberfelder Farbenfabriken Nr. 102068: Chem. Centr. 1899, I, S. 1260; Nr. 112976: Chem. Centr. 1900, II, S. 794; Nr. 113762: Chem. Centr. 1900, II, S. 794; ferner Friedländer VI (1900 bis 1902), S. 154.

Ernst Mohr.

---

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der  
Technischen Hochschule Aachen.

Über das  $\beta$ -Pericycloamphanon,  
ein Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des Camphenons  
Angelis (Schiffscher Dehydrocampher);

von

J. Bredt und Wilhelm Holz.<sup>1)</sup>

Zusammenfassende Darstellung des experimentellen  
Teiles und theoretische Betrachtungen.

Im Jahre 1881 gelang es Robert Schiff<sup>2)</sup>, durch Diazotieren des Aminocamphers ein stickstoffhaltiges Produkt, das sich als echter Diazokörper erwies und deshalb Diazocampher genannt wurde, zu erhalten. Beim Erhitzen auf  $140^{\circ}$  spaltete sich Stickstoff ab, der entstandene Campher besaß die Molekularformel  $C_{10}H_{14}O$ , unterschied sich also vom Japancampher durch den Mindergehalt zweier Wasserstoffe. Daher benannte ihn Schiff „Dehydrocampher“. Denselben Stoff stellte dann im Jahre 1893 A. Angeli<sup>3)</sup> in gleicher Weise dar. Er nimmt darin eine Äthylenbindung wie im Camphen an und nennt die Verbindung nach der von Bayerschen Nomenklatur „Camphenon“ (II).

Auf Grund der Bredtschen Campherformel gab er für die Entstehung dieser Verbindung aus dem Diazocampher (I) folgende Erklärung:

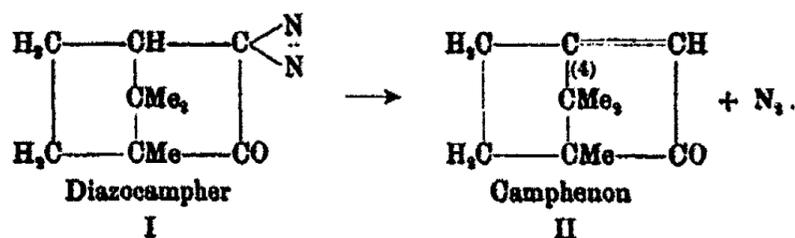
<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mitteilung wurde von meinem Mitarbeiter und damaligen Privatassistenten Dr.-Ing. Holz am 16. Juni 1914 auf der Versammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn gemacht. Vgl. Z. f. angew. Chem. 27, 347 (1914). Bredt.

<sup>2)</sup> Ber. 14, 1373 (1881).

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 24, II, 44, 317 (1894); Ber. 28, 819 (1898).



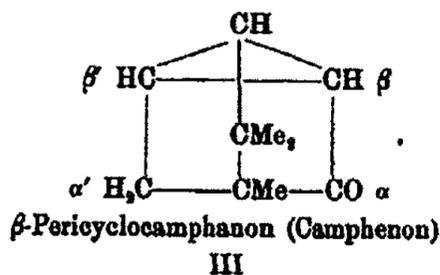
134 Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon.



Angeli beruft sich hier auf die Umwandlung des Diazobernsteinsäureesters in Fumarsäureester:



Dazu war er infolge der tatsächlichen äußeren Analogie damals berechtigt, doch liegen in dem geschlossenen Ringsystem des Campher-moleküls ganz andere Bedingungen vor, als in der offenen Bernsteinsäurekette, worauf wir am Schluß des theoretischen Teiles zurückkommen werden. Die stereochemischen Verhältnisse erschweren hier ebenso wie bei der Anhydridbildung aus der Bredtschen Dehydrocamphersäure<sup>1)</sup> das Zustandekommen einer Doppelbindung an dem tertiären Kohlenstoff (4) in Formel II, welches zwei Ringen gemeinsam ist. Es mußte daher im vorliegenden Falle das Auftreten eines Trimethylenringes in Frage kommen. Da die Annahme des Dreieringes durch unsere Versuche bestätigt wurde, ist Angelis Bezeichnung „Camphenon“, die eine Doppelbindung im Molekül voraussetzt, hinfällig geworden. Dem Camphenon kommt die folgende Konstitution zu:

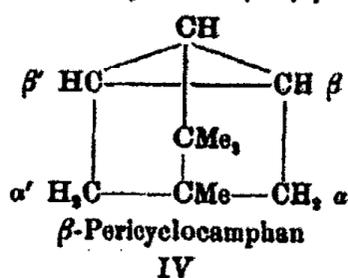


Es gelang auch, den entsprechenden Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  darzustellen, auf den wir später näher eingehen werden.

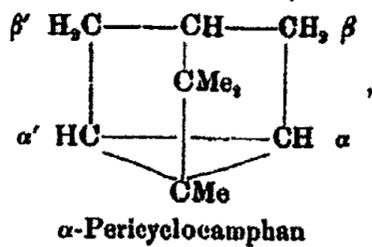
<sup>1)</sup> Ber. 35, 1286 (1902); Ann. Chem. 395, 29 (1913).

Dieser gesättigte, optisch inaktive Grundkohlenwasserstoff unterscheidet sich von Camphan dadurch, daß er zwei Wasserstoffe weniger und dafür eine Ringbildung mehr enthält.

Diese Verbindung (IV) soll  $\beta$ -Pericyclocamphan genannt werden und Angelis Camphanon (III)  $\beta$ -Pericyclocamphanon.

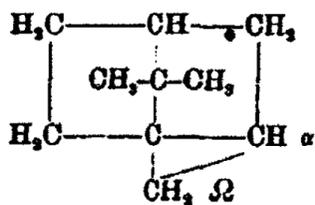


Die Bezeichnung „Pericyclo“ haben wir hier für den Trimethylenring gewählt, weil die Eckkohlenstoffe  $\beta - \beta'$ , deren Vereinigung den Ring schließt, ebenso wie  $\alpha - \alpha'$  zueinander in ähnlicher Beziehung stehen wie die Perikohlenstoffe im Hydronaphtalin. Das isomere  $\alpha$ -Pericyclocamphan:



ist das schon bekannte Tricyclen<sup>1)</sup>, auch Tricycloheptan<sup>2)</sup> genannt. Da aber diese Verbindung von anderer Seite als tetracyclisch angesprochen und als Tetracyclohexan bezeichnet wird<sup>3)</sup>, so ziehen wir obigen Trivialnamen „Pericyclocamphan“ hier vor.

Der dem Forsterschen Hydroxycamphen<sup>4)</sup> zugrunde liegende isomere Kohlenwasserstoff:



<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1897, I, S. 1055.

<sup>2)</sup> Buchner u. Weigand, Ber. 46, 2113 (1913).

<sup>3)</sup> Grignard, Chem. Centr. 1912, I, S. 911.

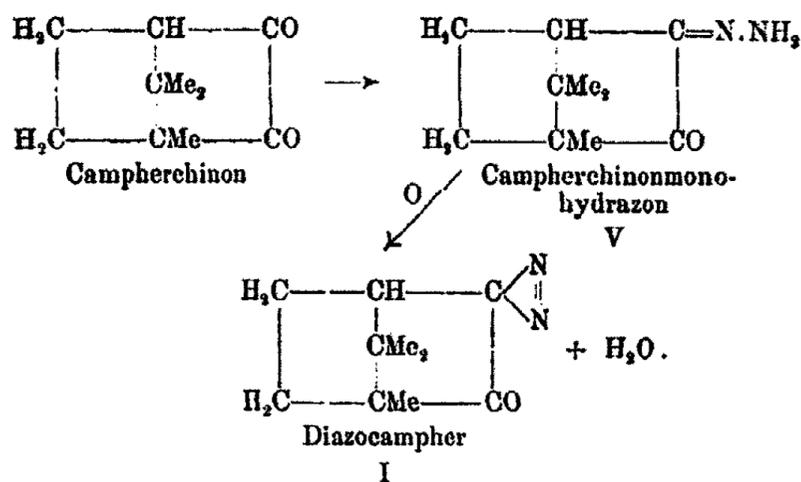
<sup>4)</sup> Chem. Centr. 1902, I, S. 809.

136 Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon.

würde dementsprechend als  $\alpha - \Omega$  Cyclocamphan zu bezeichnen sein. Der Ringschluß erfolgt hier nicht in der „Peristellung“.

Um das  $\beta$ -Pericyclocamphanon (III) darzustellen, sind wir nicht, wie Schiff und Angeli, von dem schwer rein zu gewinnenden Aminocampher ausgegangen, sondern von dem Campherchinonmonohydrason. Nach Curtius und Thun<sup>1)</sup> lassen sich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone die Ketonsauerstoffe sukzessive durch die Gruppe  $N_2H_2$  ersetzen. Weiterhin untersuchten diese Autoren das interessante Verhalten solcher Hydrazone gegen Quecksilberoxyd, durch welches die beiden Wasserstoffatome am Stickstoff glatt oxydiert wurden und echte Diazokörper entstanden.

Diese beiden Reaktionen haben wir in vorliegendem Falle beim Campherchinon angewandt.<sup>2)</sup> Es entstanden zwei Hydrazone, ein farbloses vom Schmp. 189° und ein gelbes vom Schmp. 102°. Beide Hydrazone ergeben bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd einen Diazocampher, der sich als identisch mit dem von Angeli erwies:



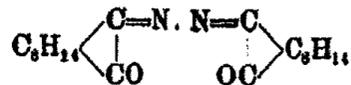
Nach Angeli erhält man das  $\beta$ -Pericyclocamphanon durch Erhitzen von Diazocampher im Ölbad auf 140°. Bei dieser Temperatur spaltet sich der Stickstoff teilweise ab, und das Cyclocamphanon sublimiert aus dem Kolben in die Vorlage. Als Nebenprodukt bildet sich in beträchtlicher Menge ein stick-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 44, 168 (1893).

<sup>2)</sup> Vgl. Forster u. Zimmerli, Journ. Chem. Soc. 97, 2151 (1910).

Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon. 137

stoffhaltiger, bimolekularer Körper vom Schmp. 222°. Angeli gab ihm die Formel:



und nannte ihn „Azocamphanon“, doch müßte ein Körper von dieser Konstitution richtiger „Dicamphanonazin“ heißen. Aus dem Rückstand wurde noch eine zweite, von Angeli nicht weiter untersuchte Verbindung erhalten.

Zur Vermeidung dieser lästigen Nebenprodukte, deren Bildung auf einer unvollkommenen Stickstoffabspaltung beruht, wurde eine möglichst weitgehende Entfernung des Stickstoffs angestrebt. Angesichts der schönen Versuche von A. Loose<sup>1)</sup> beim Diazoessigester konnte von der Gegenwart der Kupferbronze (Naturkupfer C von Kahlbaum) als Kontaktmittel eine Reaktionserleichterung erwartet werden.

Beim Erwärmen des mit Kupferbronze innig vermischten Diazocamphers erhielten wir gute Ausbeute an  $\beta$ -Pericyclocamphanon, ohne nennenswerte Beimengungen höher siedender Produkte.

Nach unseren Versuchen wurde im Gegensatz zu Angelis Beobachtung<sup>2)</sup> reines, aus dem Semicarbazon zurückgewonnenes  $\beta$ -Pericyclocamphanon von 2 Prozent. Permanganatlösung nicht entfärbt.

Bei mehrtägiger Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung addiert das Cyclocamphanon Bromwasserstoff unter Bildung eines neuen Bromcamphers. Dieser isomere Monobromcampher schmilzt bei 114°, während gewöhnlicher Bromcampher den Schmp. 76° hat. Diese Tatsache bildet keinen Beweis für die Gegenwart einer Äthylenbindung, wie Angeli annimmt. Auch Trimethylenringe addieren bekanntlich unter Aufspaltung Bromwasserstoff.<sup>3)</sup>

Trotz mehrfacher Versuche gelang es uns bisher nicht, das Brom gegen andere Substituenten auszutauschen und dadurch seine Stellung zu ermitteln. Da jedoch bei der Reduktion

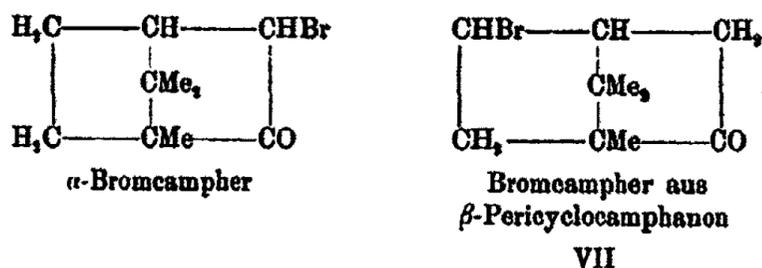
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 507 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. 28, 819 (1895).

<sup>3)</sup> Vgl. die Vinaconsäure von Fittig u. Röder, Ann. Chem. 227, 18 (1885).

138 Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon.

mit Zinkstaub und Eisessig gewöhnlicher Campher entsteht, ist im Hinblick auf die Stellung des Broms im  $\alpha$ -Bromcampher folgende Formulierung wahrscheinlich:

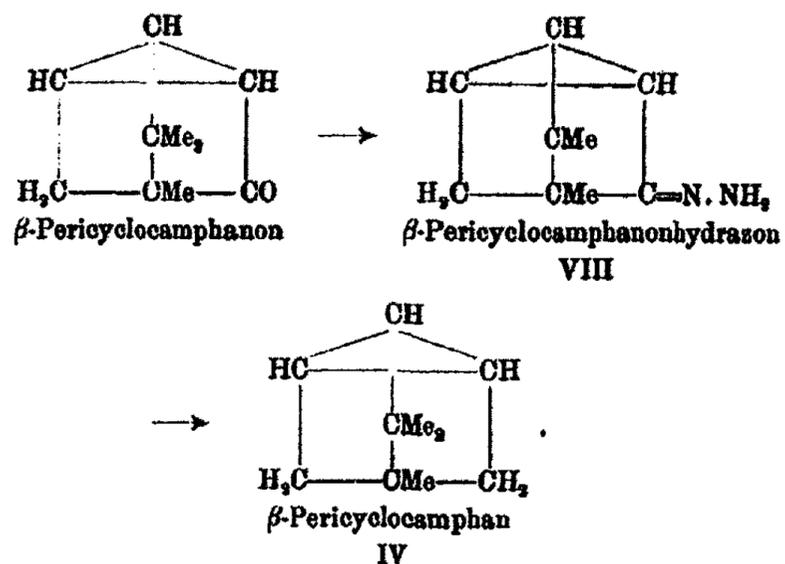


Ferner soll nach Angelis Angaben das  $\beta$ -Pericyclocamphanon direkt 1 Mol. Brom addieren und ein neuer Dibromcampher entstehen. Nach unserer Beobachtung addiert reines, aus dem Semicarbazon zurückgewonnenes  $\beta$ -Pericyclocamphanon weder in Schwefelkohlenstoff, noch in Chloroformlösung Brom. Auch hier bleibt nur die Möglichkeit, daß Substitution eingetreten ist und darauf unter Sprengung des Dreieringes Bromwasserstoff addiert wird. Bei Ausführung der Reaktion im direkten Sonnenlicht konnte entstandener Bromwasserstoff nachgewiesen und ein Produkt isoliert werden, das mit dem Angelischen Dibromcampher identisch war. Die Konstitution dieses neuen Dibromcamphers lassen wir unentschieden. Einen weiteren Beweis für die gesättigte Natur des  $\beta$ -Pericyclocamphanons bildet die Existenz des bereits oben kurz erwähnten Grundkohlenwasserstoffs,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , des  $\beta$ -Pericyclocamphans (Formel IV).

Nach der Methode von Kishner<sup>1)</sup> bzw. Wolff<sup>2)</sup> haben wir den Ketonsauerstoff des Pericyclocamphanons durch Wasserstoff ersetzen können. Die Methode beruht auf der katalytischen Zersetzung von Alkyliidenhydrazinen, wobei Kishner als Kontaktmittel festes Kalihydrat, Wolff dagegen Natriumalkoholat nimmt. Nach letzterem Verfahren, das durch Wolff bei der Camphandarstellung erprobt war, konnten größere Mengen von Pericyclocamphan mühelos dargestellt werden. Das Schema für den Vorgang ist folgendes:

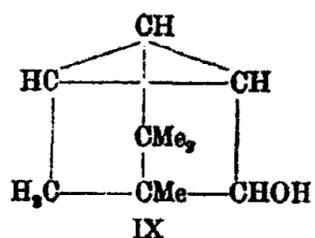
<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1911, II, S. 868 Ref.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 394, 94 (1912).



Das  $\beta$ -Pericyclocamphan ist optisch völlig inaktiv. Möglicherweise ist es identisch mit Wagners<sup>1)</sup>  $\beta$ -Bornylen (Isocyclen), welches von Eijkman<sup>2)</sup> refraktometrisch untersucht und als gesättigte tricyclische Verbindung erkannt wurde. Eijkman fand den Schmp. 117,5° ( $\beta$ -Pericyclocamphan 117 bis 118°), nimmt aber eine andere Konstitutionsformel an, als die von uns experimentell festgestellte.

Angeli<sup>3)</sup> will durch Reduktion seines Camphenons mit Natrium und Alkohol gewöhnlichen Campher erhalten haben. Dieses ist an sich wenig wahrscheinlich, da der Campher zum mindesten teilweise durch Natrium und Alkohol zu Borneol reduziert worden wäre. In Wirklichkeit erhält man als Reduktionsprodukt ein neues Borneol  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , das  $\beta$ -Pericyclocamphanol vom Schmp. 174—176°



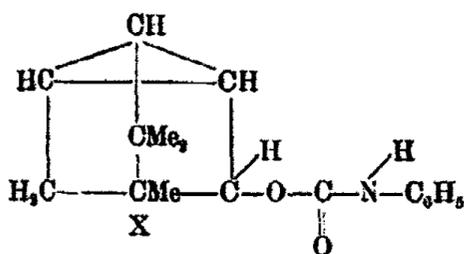
<sup>1)</sup> Prot. d. russ. phys.-chem. Ges. 8./21. Mai 1903 Ref. Chem.-Ztg. 1903, S. 721.

<sup>2)</sup> Chem. Centr. 1907, II, S. 1205.

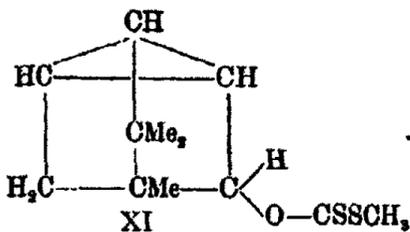
<sup>3)</sup> Gazz. chim. 24, II, 323 (1894).

140 Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon.

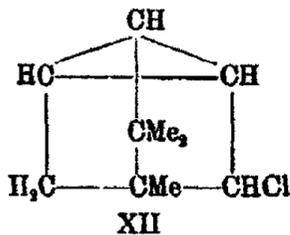
Mit Phenylisocyanat bildet das  $\beta$ -Pericyclocamphanol ein gut krystallisierendes Phenylurethan:



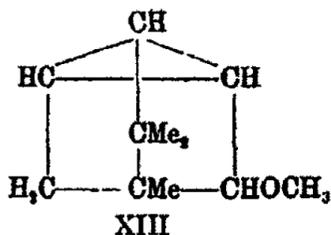
wodurch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe als bewiesen gelten kann. Die Natriumverbindung des  $\beta$ -Pericyclocamphanols bildet mit Schwefelkohlenstoff ein xanthogensaures Salz, aus dem durch Alkylieren mit Jodmethyl der Xanthogensäuremethylester des  $\beta$ -Pericyclocamphanols dargestellt wurde:



Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht aus dem  $\beta$ -Pericyclocamphanol das Chlorid:



Zum Zwecke der refraktometrischen Untersuchung wurde der Methyläther des  $\beta$ -Pericyclocamphanols



dargestellt.

Das  $\beta$ -Pericyclocamphanol erwies sich den Methylierungsversuchen gegenüber viel widerstandsfähiger als Borneol. Jodmethyl reagierte bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln nur ganz schwach. Mit Diazomethan<sup>1)</sup> wurden keine Erfolge erzielt. Erst vermittelt Dimethylsulfat gelang die Alkylierung nach einem Verfahren, das vorher mit Borneol ausprobiert wurde. Der zur Reinigung über Natrium destillierte Methyläther des  $\beta$ -Pericyclocamphanols siedet bei 189—190° (Siedep. des Bornylmethyläthers 193—194°). Die bei der Molekularrefraktion gefundene Differenz des berechneten und ermittelten Wertes von  $M_D$  ergab, daß keine Äthylenbindung (Inkrement +1,733) im Molekül enthalten ist, dagegen zeugte eine Exaltation von +0,77 für das Vorhandensein eines Dreieringes. Wenn auch der genaue empirische Wert für das Inkrement des Dreieringes noch nicht feststeht — so fand Oestling<sup>2)</sup>, der das bis dahin vorliegende Material neu bearbeitete und durch eigene Untersuchungen ergänzte, +0,71, während Auwers<sup>3)</sup> beim Äthylester der Tricyclencarbonsäure im Mittel +0,83 feststellte — so ist doch aus obiger Differenz von 0,77 die Existenz des Trimethylenringes im  $\beta$ -Pericyclocamphanonmolekül ziemlich sicher bewiesen.

Einen entscheidenden Beweis für die tricyclische Natur des  $\beta$ -Pericyclocamphanons bildet der systematische Abbau des Oxims, wie er beim Campher schon früher durchgeführt worden war.<sup>4)</sup>

Aus dem Campheroxim entsteht über das hypothetische Iminolacton<sup>5)</sup> Campholensäurenitril. Das Campholensäurenitril läßt sich zur  $\alpha$ -Campholensäure<sup>6)</sup> verseifen und diese wird zur Isocamphoronsäure<sup>6)</sup> oxydiert:

<sup>1)</sup> Nach v. Pechmann, Ber. 28, 865 (1895).

<sup>2)</sup> Spektrochem. und thermochem. Studien in der Cyclopropan- und Cyclobutanreihe. Helsingfors 1911.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 387, 248 (1912).

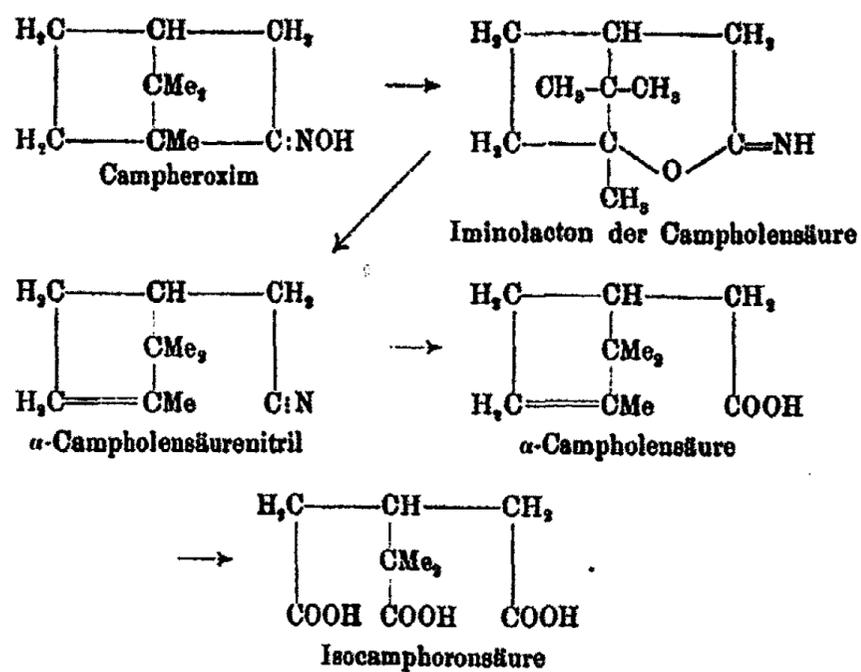
<sup>4)</sup> Vgl. Ann. Chem. 314, 395 (1900).

<sup>5)</sup> J. Bredt, Ann. Chem. 289, 16 (1895).

<sup>6)</sup> J. Bredt, Ber. 26, 3056 (1893); hier finden sich zuerst die richtigen Konstitutionsformeln für  $\alpha$ -Campholensäure und Isocamphoronsäure. Auch der Name Isocamphoronsäure rührt von Bredt her.



142 Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon.

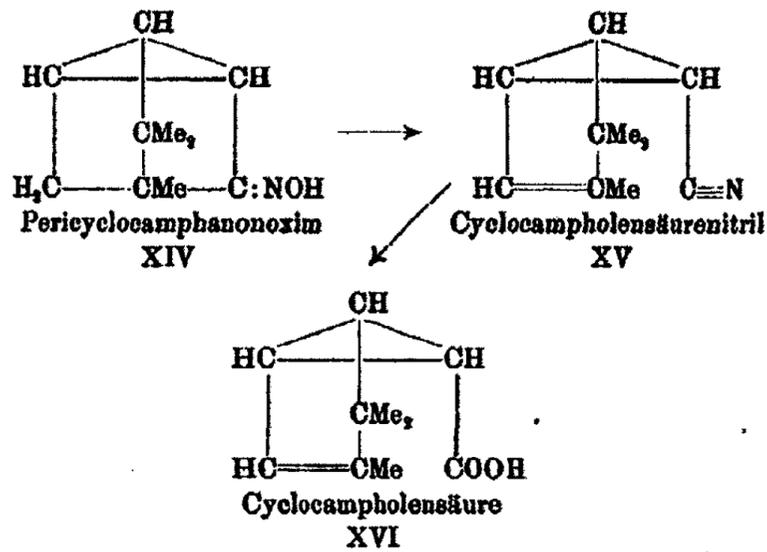


Im vorliegenden Falle ließ sich durch die Oxydation entscheiden, ob im  $\beta$ -Pericyclocamphanon eine Äthylenbindung enthalten war oder nicht, da bei deren Vorhandensein das Molekül durch Oxydation vollkommen zerfallen mußte. Wie vorauszusehen, trat dies im Einklang mit den schon vorher gewonnenen Beweisen für den tricyclischen Bau des  $\beta$ -Pericyclocamphanons nicht ein.

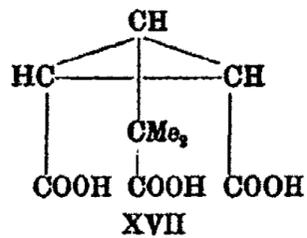
Angeli erhielt beim Behandeln des  $\beta$ -Pericyclocamphanons mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmp.  $132^\circ$ . Das von uns dargestellte Produkt zeigte dagegen ein merkwürdiges Verhalten; vollständig analysenrein schmolz es zwischen  $80-127^\circ$ . Offenbar handelt es sich um Gemenge stereoisomerer Oxime.

Aus dem Oxim gewinnt man durch Wasserabspaltung das Cyclocampholensäurenitril. Dieses Nitril ist im Gegensatz zum Campholensäurenitril fest. Es verseift sich mit alkoholischer Kalilauge zu der Cyclocampholensäure nach folgendem Schema (XIV—XVI).

Bei der Oxydation der Cyclocampholensäure mit Permanganat war das Endprodukt ein fester weißer Körper, der sich wie Camphoronsäure aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 umkrystallisieren ließ.



Die Analyse ergab die Molekularformel  $C_9H_{12}O_6$  und die Titration, daß die Säure dreibasisch ist. Es kann sich hier nur um die Cycloisocamphoronsäure:



handeln, da die Entstehung einer anderen dreibasischen gesättigten Säure jeder Wahrscheinlichkeit entbehrt.

Damit ist die Konstitution des Camphenons von Angeli als  $\beta$ -Pericyclocamphanon endgültig bewiesen. Wäre das Camphenon ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton, so hätte es nach Harries und Matfus<sup>1)</sup> mit 2 Mol. Hydroxylamin ein Oxaminoxim bilden müssen. Daß die Reaktion ausbleibt, erscheint jetzt selbstverständlich.

Im Diazocampher (Formel I) werden durch die Stickstoffabspaltung plötzlich 2 Valenzen frei. Wie Fig. 1 erkennen läßt, gibt die von Angeli angenommene Doppelbindung dem Kohlenstoffatom II eine derart starre Lage, daß die Vereinigung einer der beiden freien Valenzen (durch Pfeile bezeichnet)

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1340 (1899).

144 Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon.  
mit der freien Valenz des Kohlenstoffatoms I zum Ringschluß  
nur gezwungen zustande kommen könnte.

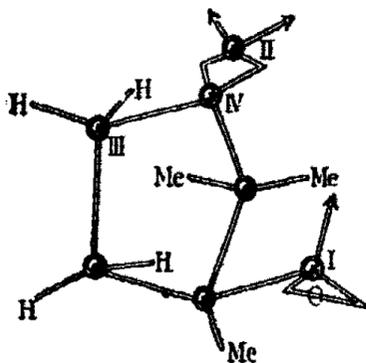


Fig. 1. Camphenon (Angeli).

Nach der v. Baeyerschen Spannungstheorie war anzunehmen, daß die Absättigung der freien Valenzen I und II nicht durch Vermittlung einer Äthylenbildung zwischen II und IV, bei welcher der Ablenkungswinkel am größten und daher auch die Spannung am höchsten ist, erfolgen würde.

Es konnte daher in vorliegendem Falle nur noch das Auftreten eines Trimethylenringes, der eine viel geringere Spannung besitzt, in Frage kommen. Die Betrachtung der Fig. 2 zeigt, daß hiermit alle Schwierigkeiten einer Vereinigung

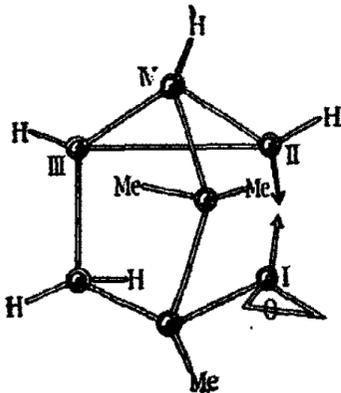


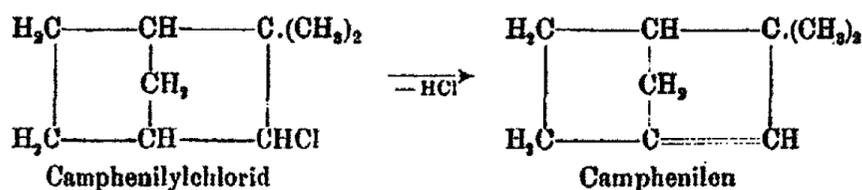
Fig. 2.  $\beta$ -Pericyclocamphanon.

der betreffenden Valenzen zum Ringschluß behoben sind. Durch die Verbindung der Kohlenstoffe II, III und IV zum Trimethylenring hat auch das Molekül einen viel höheren Grad

an Stabilität erlangt. Die Verbindung der Kohlenstoffe I und II erfolgt zwanglos und die Absättigung der zweiten freien Valenz von II wird durch Wanderung eines Wasserstoffs von III nach II bewirkt.

Aus den angeführten Beispielen geht offensichtlich hervor, daß im Campher-molekül an Kohlenstoffen, die zwei Ringen gemeinsam sind, das Auftreten einer Äthylenbindung behindert ist. Auch Wagner<sup>1)</sup> sprach für das  $\beta$ -Bornylen (Isocyclen) die Vermutung aus, daß der Kohlenwasserstoff tricyclisch sei; er zieht die Parallele zwischen der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs und dem Übergang der Camphenylsäure (Camphenilolsäure) in Dehydrocamphenylsäure (Tricyclencarbonsäure). Auch er schreibt wie Bredt<sup>2)</sup> die Bildung dieser tricyclischen Verbindung stereochemischen Gründen zu, die der Entstehung einer Doppelbindung an Kohlenstoffen, die zwei Pentamethylenringen gemeinsam sind, hinderlich im Wege stehen.

Ob diese sterische Hemmung eine unbedingte ist, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Das von Jagelki<sup>3)</sup> entdeckte Camphenilen machte scheinbar eine Ausnahme. Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch Erhitzen von Camphenylchlorid mit Anilin erhalten. Nach Hintikka und Komppa<sup>4)</sup>, welche die Versuche von Jagelki wiederholten, findet die Salzsäureabspaltung in folgender Weise statt:



Dasselbe Camphenilen scheinen Moycho und Zienkowsky<sup>5)</sup> beim Destillieren der Camphenilolsäure (Camphenil-säure) neben der Tricyclencarbonsäure erhalten zu haben. Es wäre also neben der normalen tricyclischen Verbindung ein

<sup>1)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1903, S. 721; vgl. auch Moycho u. Zienkowsky, Ann. Chem. 340, 26, 50 (1905).

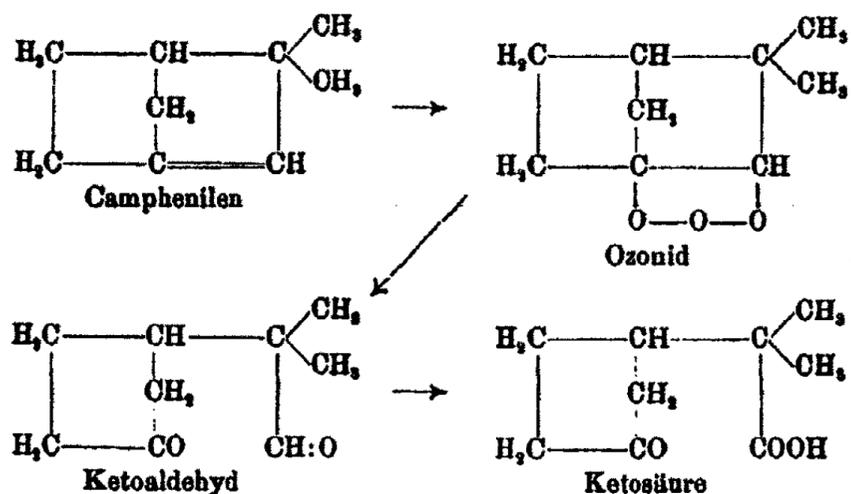
<sup>2)</sup> Ber. 35, 1286 (1902); Ann. Chem. 395, 29 (1913).

<sup>3)</sup> Ber. 32, 1502 (1899).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 387, 293 (1912).

<sup>5)</sup> Ann. Chem. 340, 53 (1905).

ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden mit einer Äthylenbindung an einer sterisch behinderten Stelle. Hintikka und Komppa sehen die Konstitution des Camphenilens als bewiesen an. Die genannten Autoren erhielten durch Ozonisieren einen Ketoaldehyd,  $C_9H_{14}O_2$ , der durch weitere Oxydation mit Ozon in eine Ketonsäure,  $C_9H_{14}O_3$ , überging:



Schon im Jahre 1908 äußerten sich Semmler und Bartelt<sup>1)</sup> dahin, daß Jagelkis Camphenilen mit Santen identisch sei, jedenfalls sei die Ähnlichkeit eine außerordentlich große. In demselben Sinne spricht sich auch Meerwein<sup>2)</sup> aus. Damit stimmen die neueren Versuche von Komppa und Hintikka<sup>3)</sup> insofern überein, als das Camphenilen nicht mehr als einheitlich, sondern als Gemisch von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen angesprochen wird, von denen das Hauptprodukt mit dem natürlichen Santen identisch ist. Santen besitzt aber nach der von Semmler angenommenen Konstitution die Äthylenbindung an sterisch einwandfreier Stelle. Durch Pinakolinumlagerung hat sich das Camphenilen in diese zwanglose Atomgruppierung des Bornylentypus verwandelt. Das von Aschan<sup>4)</sup> als Begleiter des Cyclofenchens beobachtete  $\alpha$ -Pinolen ist mit dem Camphenilen von Jagelki homolog und

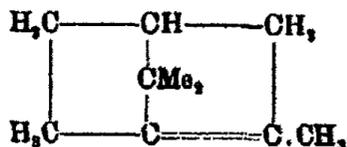
<sup>1)</sup> Ber. 41, 129 (1908).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 405, 134 (1914).

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 1917, I, S. 640.

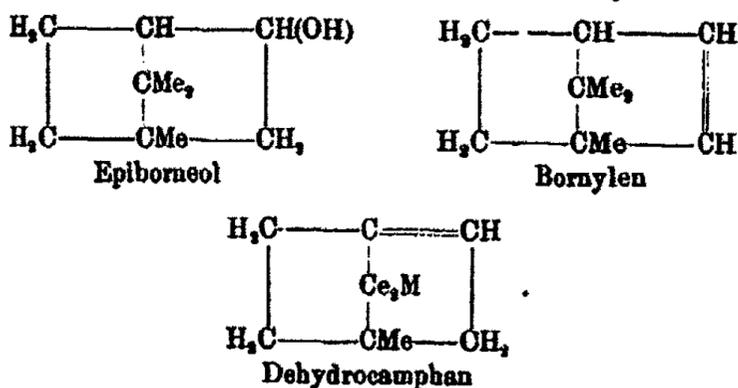
<sup>4)</sup> Ann. Chem. 387, 39 (1912).

stellungsisomer, es soll die gleiche Konstitution bezüglich Lage der Doppelbindung haben.



Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs kann jedoch, wie Aschan selbst hervorhebt, noch nicht als bewiesen gelten.

Es sei daran erinnert, daß aus Epiborneol<sup>1)</sup> durch Abspaltung von Wasser über den Xanthogensäureester nur Bornylen entsteht, aber kein isomeres Dehydrocamphan:



### Experimenteller Teil.

#### I. Darstellung des $\beta$ -Pericyclocamphanons (Formel III).

##### A. Campherchinonhydrazon (Formel V).

Man löst 100 g reines Campherchinon in möglichst wenig Alkohol (ca. 150 g), erhitzt zum Sieden und gibt vorsichtig wegen der stürmischen Reaktion 45 g Hydrazinhydrat hinzu. Man kocht noch einige Minuten lang und läßt erkalten. Das  $\alpha$ -Hydrazon fällt sofort aus und wird abgenutscht. Aus dem Filtrat erhält man durch Einengen der Lösung noch größere Mengen, meist ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazon. Wünscht man reines  $\beta$ -Hydrazon, so verfähre man nach Forster.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 89, 255 (1914).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 97, 2156 (1910).

## 148 Bredt u. Holz: Über das $\beta$ -Pericyclocamphanon.

Beide Hydrazone sind unlöslich in Wasser und schwer löslich in Äther und Ligroin. Aus absolutem Alkohol erscheinen sie in glitzernden Nadeln. Das reine  $\alpha$ -Hydrazon ist farblos und schmilzt bei  $198^\circ$  unter Zersetzung, das  $\beta$ -Hydrazon ist strohgelb (Schmp.  $103^\circ$ ). Ausbeute 98 g = 37%.

0,1700, 0,1465 g gaben 0,4155, 0,3567 g  $\text{CO}_2$  und 0,1457, 0,218 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1839 g gaben 25,3 ccm N bei  $17^\circ$  und 736 mm, 0,1965 g gaben 27,1 ccm N bei  $18,5^\circ$  und 736 mm und 0,1858 g gaben 25,6 ccm N bei  $18^\circ$  und 736 mm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ . Gef. f. C (66,58) +0,07, -0,18%; f. H (8,96) +0,68, +0,37%; f. N (15,58) +0,1, +0,06, +0,05%.

B. Diazocampher (Formel VI) entsteht aus beiden Hydrazone durch Oxydation mit Quecksilberoxyd; 30 g Hydrazon werden, in 200 ccm Benzol gelöst, mit 45 g Quecksilberoxyd 8 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach Beendigung des Prozesses ist das Benzol hochgelb gefärbt und das Quecksilberoxyd zum Teil zu metallischem Quecksilber reduziert. Nach dem Absitzen filtriert man und vertreibt das Benzol im Vakuum. Der Diazocampher hinterbleibt in großen strahligen, hochgelben Krystallen, die aus Petroläther umkrystallisiert den Schmp.  $74-75^\circ$  zeigten. Ausbeute ca. 24 g Rohprodukt.

0,1629 g gaben 22,8 ccm N bei  $17^\circ$  und 728 mm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Gef. f. N (15,75) +0,03%.

### C. $\beta$ -Pericyclocamphanon (Formel III).

10 g feingepulverter Diazocampher werden mit 15 g bei  $100^\circ$  getrockneter Kupferbronze (Naturkupfer C) innig vermischt und dann in kleinen Portionen in eine tubulierte Retorte gebracht. Diese steckt man in eine ebenfalls tubulierte Kugelvorgabe, auf deren Tubus ein langes Zweikugelrohr aufgesetzt wird. Mit fächernder Flamme erhitzt man vorsichtig die Retorte. Das Cyclocamphanon sublimiert und setzt sich teilweise in prächtigen Dendriten im Retortenhalse fest. Die rückständige Bronze beseitigt man jedesmal aus der Retorte und sammelt sie. Sind die 10 g Diazocampher zersetzt, dann entfernt man das Cyclocamphanon mit einem Glasstabe aus dem Retortenhalse und der Vorgabe, und bringt es in einen Kolben

mit angeschmolzener Vorlage, um später größere Mengen davon zu destillieren. Retorte, Vorlage und Kugelrohr spült man mit Äther aus und extrahiert mit demselben Äther die gebrauchte Kupferbronze im Soxhlet. Das hierdurch gewonnene Pericyclocamphanon wird mit dem übrigen destilliert. Die gebrauchte Kupferbronze kann, mit neuer vermischt, wieder benutzt werden. Die Ausbeute an Pericyclocamphanon ist wechselnd. Siedep. 205—207°; Schmp. 166—168° nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther.

0,171 g gaben 0,5001 g CO<sub>2</sub> und 0,1492 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Gef. f. C (79,92), -0,16%; f. H (9,42), +0,34%.

## II. Abkömmlinge des $\beta$ -Pericyclocamphanons.

### 1. Semicarbazon des $\beta$ -Pericyclocamphanons.

3,5 g Pericyclocamphanon, in 15 g Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 2,6 g Semicarbazidchlorhydrat und 2,3 g Kaliumacetat in Wasser vermischt und durch Zugabe von Wasser bzw. Alkohol eine klare Lösung herbeigeführt. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler war am anderen Tage die größte Menge des Semicarbazons auskrystallisiert. Der Rest, mit Wasser ausgefällt, wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Das Semicarbazon bildet feine Nadelchen vom Schmp. 243—244° bei schnellem Erhitzen.

0,1007 g gaben 18,2 ccm N bei 16° und 738 mm.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Gef. f. N<sub>3</sub> (20,28) +0,35%.

Durch Spaltung des Semicarbazons gewinnt man das  $\beta$ -Pericyclocamphanon zurück. Man löst das Semicarbazon in verdünnter Salzsäure und destilliert mit Wasserdampf. Das Produkt wurde in Äther getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Es besitzt einen milden Camphergeruch und schmilzt, wie das Ausgangsprodukt, bei 166—167°.

### 2. $\beta$ -Pericyclocamphanon-hydrobromid (Formel VII).

Man löst  $\beta$ -Pericyclocamphanon in einer Druckflasche in einem Überschuß von Eisessig-Bromwasserstoffsäure und läßt 2 Tage lang stehen. Dann gießt man auf Eis, wodurch sofort ein Niederschlag ausfällt, der nach dem Schmelzen des Eises



### 150 Bredt u. Holz: Über das $\beta$ -Pericyclocamphanon.

abgenutzt und mit Wasser gewaschen wird. Das Hydrobromid ist unlöslich in Wasser, dagegen spielend leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünnter Essigsäure krystallisiert es in weißen Dendriten vom Schmelzpunkt 113—114°.

0,1973 g gaben 0,8819 g AgBr.

$C_{10}H_{16}OBr$ . Gef. f. Br (61,54) -0,56%.

Im 1 dcm-Rohr dreht das Hydrobromid in Benzollösung bei  $p = 11,95$  und  $d_4^{16} = 0,9278$   $\alpha_D = +1,5^\circ$ . Daraus berechnet  $[\alpha]_D^{16} = +18,23^\circ$ .

Bei der Reduktion des Hydrobromids mit Eisessig und Zinkstaub erhält man ein nach Campher riechendes Rohprodukt, das bei 168—171° schmilzt. Das hieraus erhaltene Semicarbazon zeigte am gleichen Thermometer denselben Schmelzpunkt wie Camphersemicarbazon, nämlich 246—248°. Eine Mischprobe ergab keine Depression, ein Beweis, daß bei der Reduktion Campher entstanden war.

### 3. Dibromid aus $\beta$ -Pericyclocamphanon, $C_{10}H_{14}Br_2O$ .

Dieser Körper soll nach Angeli<sup>1)</sup> durch Addition von Brom an das vermeintlich ungesättigte Camphenon entstehen. Nach der Angelischen Vorschrift haben wir aber unverändertes Cyclocamphanon zurückerhalten. Aus den im theoretischen Teil angeführten Gründen ist anzunehmen, daß die Verbindung durch Substitution entstanden ist. Zum Beweise wurde Cyclocamphanon, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 1 Mol. Brom im geschlossenen Rohr mehrere Wochen lang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Beim Öffnen entwich Bromwasserstoff. Das nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende Produkt zeigte vollkommen die Eigenschaften, die Angeli seinem Dibromid zuschreibt. Die harzige Masse wurde in wenig Petroläther gelöst. Nachdem dieser verdunstet war, erschienen kleine Kryställchen, die durch Abpressen auf Ton von braunem Öl befreit wurden. Aus Ligroin umkrystallisiert bildete das Dibromid farblose Nadeln vom Schmp. 56—58°. (Angeli gibt für sein Dibromid den Schmp. 58—59° an.)

<sup>1)</sup> Gazz. Chim. 26, II, 49 (1896).

III. Darstellung des  $\beta$ -Pericyclocamphans.

A.  $\beta$ -Pericyclocamphanonhydrazon (Formel VIII).

15 g über das Semicarbazon gereinigtes  $\beta$ -Pericyclocamphanon wurden mit 8 g Hydrazinhydrat 8 Stunden lang im Bombenrohr auf  $190^\circ$  erhitzt. Die obere Schicht wurde in Äther aufgenommen, gewaschen und über Pottasche scharf getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers läßt sich das Hydrazon im Vakuum unzersetzt destillieren. Siedep.  $143$  bis  $148^\circ$  bei 33 mm. Schmelzpunkt um  $45^\circ$ . Das Hydrazon ist eine farblose, wachsartige Masse, die an der Luft zerfließt. Ausbeute ca. 14 g.

0,2955 g gaben 44,4 ccm N bei  $21^\circ$  und 747 mm.

$C_{10}H_{16}N_2$ . Gef. f. N (17,07)  $-0,24\%$ .

B. Pericyclocamphan (Formel IV).

8 g des vollständig trockenen Hydrazons wurden mit 0,8 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre 18 Stunden lang auf  $190^\circ$  erhitzt. Darauf wurde in  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser gegossen, worauf sich das Cyclocamphan in Flocken abschied. Nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Kohlenwasserstoff nach dem Verjagen des Äthers über Natrium destilliert. Der abgedunstete Äther ist infolge der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs vollkommen mit Pericyclocamphan gesättigt. Ausbeute 6 g. Siedep.  $150$  bis  $152^\circ$ . Schmp.  $117-118^\circ$ .

0,2158, 0,1908 g gaben 0,6949, 0,6180 g  $CO_2$ , u. 0,2997, 0,2036 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}$ . Gef. f. C (88,14)  $-0,32, +0,29\%$ ; f. H (11,87)  $+0,05, +0,08\%$ .

Dieser außerordentlich leicht zugängliche, optisch inaktive Kohlenwasserstoff ist fast noch flüchtiger als Camphan. In geschlossenem Glase aufbewahrt, sublimiert er an der Wandung in klaren, tetraedrischen Krystallen. In Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst, addiert das Cyclocamphan kein Brom.

IV. Reduktion des  $\beta$ -Pericyclocamphanons zum  $\beta$ -Pericyclocamphanol und Darstellung einiger Abkömmlinge.

1.  $\beta$ -Pericyclocamphanol (Formel IX).

$\beta$ -Pericyclocamphanon wird in der zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst und nach und nach etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge Natrium hinzugefügt. Man erwärmt noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade und schiebt dann einen Dampfstrom hindurch. Das Rohprodukt wird in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers destilliert (Siedep. 205—208°). Aus Ligroin (Siedep. 25—45°) erscheint das Cyclocamphanol in farblosen Dendriten vom Schmp. 174—176°. Es besitzt einen eigentümlich muffigen Geruch.

0,1982 g gaben 0,5581 g CO<sub>2</sub> und 0,189 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Gef. f. C (78,86) - 0,08%; f. H (10,62) - 0,82%.

In 1 dm-Rohr dreht das Cyclocamphanol in Benzollösung bei  $p = 5$  und  $d_4^{20} = 0,8818$  um  $\alpha_D = +1,75^\circ$ . Daraus:

$$[\alpha]_D^{20} = +39,69^\circ.$$

2.  $\beta$ -Pericyclocamphanol-Phenylurethan (Formel X).

$\beta$ -Pericyclocamphanol wurde in wenig Ligroin gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Phenylisocyanat stehen gelassen. Nach einigen Tagen erschien das Urethan in feinen Nadeln. Schmp. 106—108°.

0,1995 g gaben 0,5483 g CO<sub>2</sub> und 0,1428 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Gef. f. C (75,21) - 0,21%; f. H (7,81) + 0,2%.

Verseift man das Urethan mit alkoholischer Kalilauge und schiebt dann Wasserdampf hindurch, so erhält man das Cyclocamphanol zurück. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz letzteres bei 174—176°.

3.  $\beta$ -Pericyclocamphanol-Xanthogensäuremethylester (Formel XI).

2,5 g Pericyclocamphanol wurden in absolut ätherischer Lösung mit 0,4 g Natrium zusammengebracht und der Kolben

mit Natronkalk-Chlorcalciumrohr verschlossen. Die Natriumverbindung bildet sich relativ schwer. Nachdem alles Natrium aufgezehrt war, fiel auf Zusatz von 2,5 g Schwefelkohlenstoff das gelbe Natriumxanthogenat aus. Dasselbe wurde abgenutscht, mit absolutem Äther gewaschen und, sogleich in trockenem Toluol suspendiert, mit 5 g Jodmethyl 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.<sup>1)</sup> Das Toluol wurde dann im Vakuum entfernt. Der Rückstand erschien aus Ligroin in farblosen Nadelchen vom Schmp. 49—51°. Ausbeute: 3 g.

0,2001 g gaben 0,3855 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Gef. f. S (26,14) +0,32%.

#### 4. $\beta$ -Pericyclocamphylchlorid (Formel XII).

5 g Pericyclocamphanol wurden allmählich in einen Kolben eingetragen, in dem 6,8 g Phosphorpentachlorid mit 30 ccm Petroläther (Siedep. 25—45°) übergossen waren. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde die klare Lösung fünfmal mit Wasser gewaschen und über Sulfat getrocknet. Das Ligroin wurde in flacher Schale an der Luft abgedunstet. Das zurückbleibende Chlorid bildet farblose Dendriten, schmilzt unscharf bei 130°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß Umkrystallisieren ausgeschlossen ist. Beim Erhitzen spaltet das Chlorid Salzsäuregas ab.

#### 5. Pericyclocamphanol-Methyläther (Formel XIII).

15 g Pericyclocamphanol wurden mit 2,3 g Natrium in absolutem Äther versetzt. Nach dem Verschwinden des Natriums wurden durch einen aufgesetzten Rückflußkühler 15 g Dimethylsulfat vorsichtig zugesetzt (Abzug!). Es ist zweckmäßig, das Dimethylsulfat mit absolutem Äther zu verdünnen. Es fällt sogleich Natriumsulfat aus und der Äther kommt zum Sieden. Durch ein Wasserbad hält man die Temperatur noch 2 Stunden lang auf ca. 40° und läßt über Nacht stehen. Dann bringt man die ätherische Lösung in einen hohen Standzylinder und schüttelt mit 250 ccm starker wäßriger Kalilauge, bis eine Probe nach dem Verdunsten des Äthers keine Schwefel-

<sup>1)</sup> Vgl. Tschugaeff, Ber. 32, 3332 (1897); Ann. Chem. 388, 290 (1912).

154 Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon.

säurereaktion mehr gibt. Darauf trennt man den Äther von der Kalilauge, wäscht mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Verjagen des Äthers destilliert man den Methyläther des  $\beta$ -Pericyclocamphanols dreimal über Natrium bei gewöhnlichem Druck und zuletzt im Vakuum. Siedep. 189 bis 190° unter gewöhnlichem Druck und 79—80° bei 16 mm. Wasserhelle Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

0,1792 g gaben 0,5068 g CO<sub>2</sub> und 0,1688 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Gef. f. C (79,43) +0,29%; f. H (10,95) -0,05%.

Der Methyläther des  $\beta$ -Pericyclocamphanols dreht im 0,5 dm-Rohr bei  $d_4^{14} = 0,9421$  und 20°.  $\alpha_D = +27,3^\circ$ .

$[\alpha]_D^{20} = +57,957^\circ$ .

Der nach dem gleichen Verfahren dargestellte Methyläther des d-Borneols wurde zur refraktometrischen Bestimmung als Vergleichsobjekt herangezogen. Siedep. 193—194° (760 mm) und 76—77° (14 mm).

0,2 g gaben 0,5772 g CO<sub>2</sub> und 0,2177 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Gef. f. C (78,47) +0,26%; f. H (12,0) +0,18%.

Der Bornylmethyläther dreht im 0,5 dm-Rohr bei  $d_4^{14} = 0,9261$  und 20°.  $\alpha_D = +26,66^\circ$ .

$[\alpha]_D^{20} = +57,57^\circ$ .

Zur Bestimmung der Molekularrefraktion wurde das Refraktometer nach Pulfrich (Neukonstruktion) der Firma Zeiss in Jena benutzt, und zwar mit Prisma Ia ( $N_D = 1,622$ ). Die Bestimmungen sind ausgeführt beim Lichte der Linie D des Spektrums. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperatur wurde durch den Heizapparat ein konstanter Leitungswasserstrom geschickt.

a) Molekularrefraktion des Bornylmethyläthers  
(Siedep. 193—194°).

Temperatur: 14,1°. Abgelesener Winkel: 43° 51'.

Brechungsindex  $n_D$  unkor. = 1,46491.

Temperaturkorrektion (in Einheiten der 5. Dezimale von n): = 1,89.<sup>1)</sup>

$n_D$  kor.: = 1,46479.

<sup>1)</sup> Nach Tabelle in „Roth u. Eisenlohr, Refraktom. Hilfsbuch“.

Gleichung der Molekularrefraktion:

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

M (Molekulargewicht) = 168,16.

$d_4^{14,1}$  (spez. Gew.) = 0,928104.<sup>1)</sup>

$M_{N_a}^{14,1}$  f.  $C_{11}H_{18}O<$ : Gef. 50,18. Ber. 50,24.

Dieser Wert ist mit der Theorie gut übereinstimmend und beweist, daß in diesem Borneolderivat keine Doppelbindung enthalten ist. Brühl<sup>2)</sup> fand seinerzeit für  $M_{N_a}^{14,1} = 50,59$  und berechnete nach den damals gültigen Tabellen 50,81.

b) Molekularrefraktion des  $\beta$ -Pericyclocamphanolmethyläthers.

Temperatur: 14,1°. Abgelesener Winkel: 48° 41'.

$n_D = 1,46561$  unkor.

$n_D = 1,4654$  kor.  $d_4^{14,14} = 0,942078$ .

M = 168,14.

Molekularrefraktion für  $C_{11}H_{18}O<$ : Gef. 48,8156. Ber. 48,041.

Wie schon im theoretischen Teil erörtert ist, deutet diese Abweichung um 0,77 von der Berechnung auf das Vorhandensein eines Dreieringes hin, da dieser nach den bisherigen Messungsergebnissen eine Exaltation von +0,65—0,85 hervorruft.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ermittelt in großem Wasserbade unter Turbinieren bei 14,1° vermittelst eines Sprengelschen Pyknometers.

<sup>2)</sup> Ber. 24, 3704 (1891).

<sup>3)</sup> Herr Kollege v. Auwers hatte die Liebesswürdigkeit, den Pericyclocampholmethyläther einer vollständigen refraktometrischen Untersuchung zu unterziehen. Er fand dabei folgende Daten:

$$d_4^{14,5} = 0,9462.$$

$$n_a = 1,46453, n_D = 1,46453, n_\beta = 1,47290, n_\gamma = 1,47765 \text{ bei } 14,5^\circ.$$

Daraus ergibt sich:

	$N_a$	$M_D$	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. f. $C_{11}H_{18}O<$	47,84	48,04	0,70	1,16
Gef.	48,50	48,70	0,75	1,17
EM.	+0,66	+0,66	+0,05	+0,01
				Bredt.

V. Darstellung und Abbau des  $\beta$ -Pericyclocamphanonoxims.1.  $\beta$ -Pericyclocamphanonoxim (Formel XIV).

Das Oxim wurde nach der beim Campher bewährten Auwersschen Vorschrift<sup>1)</sup> bereitet. 10 Teile des Pericyclocamphanons wurden in der 10–20fachen Menge Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und 17 Teilen Ätznatron in wenig Wasser versetzt. Dann wurde durch Zugabe von Wasser bzw. Alkohol eine klare Lösung geschaffen und mehrere Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Darauf wurde der Alkohol abgedampft, Wasser zugegeben und das Oxim mit Kohlensäure ausgefällt. Aus Ligroin erscheint es in großen rechteckigen Tafeln, die bei 80° teilweise flüssig werden und bei 127° endgültig schmelzen. Durch fraktionierte Krystallisation wurden aus schwach verdünntem Alkohol geringe Mengen feiner Nadelchen erhalten, die um 85° schmolzen. Der Rest erschien in großen Blättern, die aber nicht einheitlich waren, sondern ebenfalls das obige Verhalten zeigten. Offenbar handelt es sich um stereoisomere Gemenge. Das Oxim besitzt den typischen Geruch jener Körperklasse.

0,1944 g gaben 0,5162 g CO<sub>2</sub> und 0,1628 g H<sub>2</sub>O.

0,1894 g gaben 14,8 ccm N bei 12,5° und 733 mm, 0,1765 g gaben 13,6 ccm N bei 19° und 748 mm und 0,1748 g gaben 13,4 ccm N bei 21° und 748 mm.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NO. Gef. f. C (72,64) –0,22%; f. H (9,17) +0,207%;  
f. N (8,498) +0,288, +0,21, +0,12%.

## 2. Cyclocampholensäurenitril (Formel XV).

Statt der Methode von Nägeli<sup>2)</sup> wurde zur Wasserabspaltung das bequemere Verfahren von Tiemann<sup>3)</sup> angewandt, zumal da die Benutzung von Acetylchlorid wegen des Dreieringes nicht ganz unbedenklich erschien.  $\beta$ -Pericyclocamphanonoxim wurde in verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,18) gelöst und sogleich ein Wasserdampfstrom hindurchgeschickt. Das Nitril geht rein weiß über, wird in Äther aufgenommen und

<sup>1)</sup> Ber. 22, 604 (1889).

<sup>2)</sup> Ber. 16, 2981 (1889).

<sup>3)</sup> Ber. 29, 3006 (1896).

Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon. 157

getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers destilliert man im Vakuum (Siedep. 111—111,5° bei 17 mm). Das Nitril ist eine zähe, paraffinartige Masse von nicht unangenehmem Geruch. Schmp. um 78—80°.

0,1785 g gaben 0,5205 g CO<sub>2</sub> und 0,1424 g H<sub>2</sub>O.

0,1921 g gaben 15,9 ccm N bei 17° und 736 mm.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N. Gef. f. C (81,56) +0,26%; f. H (8,92) +0,25%;  
f. N (9,52) +0,17%.

3. Cyclocampholensäure (Formel XVI).

Die Verseifung des Nitrils zur Säure gelingt relativ schwer. Am zweckmäßigsten verteilt man eine größere Menge Nitril auf verschiedene Schießrohre und erhitzt 4—5 Tage lang mit einem Überschuß an 25 Prozent alkoholischer Kalilauge auf 100°. Das etwa unveränderte Nitril und den Alkohol entfernt man aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf. Im Rückstande fällt man die Säure durch schwaches Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bei höchstens 3—4°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol schmilzt die Säure bei 108—110°. Sie erscheint in farblosen, glänzenden Blättern und ist sehr leicht löslich in allen Solventien außer Wasser.

0,144 g brauchten zu ihrer Neutralisation 8,65 ccm n/10-NaOH. Berechnet für eine einbasische Säure C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: 8,69 ccm.

0,1514, 0,1661 g gaben 0,4010, 0,4301 g CO<sub>2</sub> u. 0,1091, 0,1298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Gef. f. C (72,28) +0,0, +0,03%; f. H (8,51) -0,45, +0,025%.

4. Cyclocampholensäureäthylester.

Zum Zwecke der refraktometrischen Bestimmung wurde der Äthylester der Cyclocampholensäure dargestellt. In absolut ätherischer Lösung konnte das Ammoniumsalz der Cyclocampholensäure gefällt und dieses in wäßriger Lösung zum Silbersalz umgesetzt werden. Die Silberbestimmung ergab:

0,8644 g gaben 0,1425 g Ag.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Ag. Gef. f. Ag (39,52) -0,42%.

Das gut getrocknete Silbersalz wurde mit Jodäthyl im Überschuß 4 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Dann wurde mit Äther aufgenommen, vom Jodsilber abfiltriert und



158 Bredt u. Holz: Über das  $\beta$ -Pericyclocamphanon.

die ätherische Lösung mit wäßriger Thiosulfatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und der Äther verjagt. Der Ester ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 111—112° bei 14,5 mm.

0,1864 g gaben 0,5055 g CO<sub>2</sub> und 0,1549 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Gef. f. C (74,17) -0,21%; f. H (9,34) -0,04%.

Der Ester dreht im 0,5 dm-Rohr bei 12° und  $d_4^{11,5} = 0,9794$  um -51,9°. Daraus:

$$[\alpha]_D^{11,5} = -105,98^\circ.$$

Die Molekularrefraktion ergab:

Temperatur: 11,4°.  $n_D$  korr. 1,47876.  $M = 194,14$ .

$d_4^{11,4} = 0,979357$ .

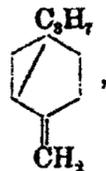
Ber. f. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O<O''	f. M	= 54,401
Gef.		= 55,6864
EM		= 1,285

Herr v. Auwers hatte die Güte, auch diesen Körper einer vollständigen refraktometrischen Untersuchung zu unterziehen:

$d_4^{13,45} = 0,9778$ . —  $n_a = 1,46941$ .  $n_D = 1,47285$ .  $n_\beta = 1,48018$ .  
 $n_\gamma = 1,48675$  bei 13,45°.

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. f. C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O<O''	54,18	54,40	0,92	1,49
Gef.	55,36	55,71	1,09	1,75
EM	+1,28	+1,31	+0,17	+0,26

Hierzu schreibt v. Auwers: „Die hier beobachtete starke Exaltation ist auf Rechnung der Konjugation des Dreieringes mit der Doppelbindung zu setzen. Das stimmt sehr gut zu den Beobachtungen am Sabinen:



wo  $EM_a = +1,33$ ,  $EM_D = +1,36$  und  $EM_\gamma - M_a = +0,23$  oder 19% (statt 17% hier) gefunden worden ist.

Alles in allem kann man sagen, daß das spektrochemische Verhalten des Körpers in vortrefflichem Einklang zu der angenommenen Konstitution steht und ein Argument zu ihren Gunsten ist.“

## 5. Cycloisocamphoronsäure (Formel XVII).

8 g Cycloampholensäure wurden mit Sodalösung neutralisiert und mit 150 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung, die sowohl außen mit Eis gekühlt als auch innen durch eingeworfene Eisstückchen auf  $+3-4^{\circ}$  gehalten wurde, ließ man unter energischem Rühren eine 2 prozent. Permanganatlösung tropfen, bis dieselbe nicht mehr entfärbt wurde. Nach dem Absitzen des Mangansuperoxyds wurde filtriert, mit Kohlensäure abgesättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dann wurde in möglichst wenig Wasser aufgenommen, nochmals filtriert und die klare Lösung nach dem Absättigen mit Ammonsulfat 15—20 mal mit Essigester ausgeschüttelt. (Nach mehrmaligem Ausschütteln dunstet man den Essigester ab und benutzt ihn zu neuen Extraktionen.) Nach dem Verjagen des Essigesters hinterbleibt eine krystalline, aber noch etwas klebrige Masse. — Wurde nur die auf Dihydrodioxy-säure berechnete Menge Permanganatlösung zugegeben, so hinterblieb eine sirupöse Masse, die nicht fest wurde. Der Sirup wurde deshalb in Wasser gelöst und mit Chromsäuregemisch 2 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Absättigen mit Ammonsulfat und dem Extrahieren hinterblieb der gleiche Körper, der oben durch vollständige Permanganat-oxidation direkt erlangt wurde. — Der Körper ließ sich wie eine Camphoronsäure aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 umkrystallisieren. Nach dem Abpressen auf Ton und nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester mit etwas Alkohol wurde der Schmp. auf  $228-230^{\circ}$  festgelegt (bei raschem Erhitzen). Die Säure krystallisiert in feinen farblosen Schüppchen.

0,1269 g brauchten zu ihrer Neutralisierung 17,2 ccm n/10-NaOH. Berechnet für eine dreibasische Säure  $C_9H_{12}O_6$ : 17,55 ccm. In dieser, durch die Titration neutralisierten Lösung wurde mit Silbernitrat das Silbersalz gefällt.

0,2899 g gaben 0,173 g Ag.

$C_9H_9O_6Ag_3$ . Gef. f. Ag (60,3)  $-0,62\%$ .

Die Elementaranalyse ergab:

0,1688, 0,1660 g gaben 0,311, 0,3041 g  $CO_2$  u. 0,0844, 0,084 g  $H_2O$ .  
 $C_9H_{12}O_6$ . Gef. f. C (49,88)  $+0,26, -0,02\%$ ; f. H (5,61)  $+0,01, +0,05\%$ .

Aachen, April 1917.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die Bromierung der beiden Naphtylamine;

von

Hartwig Franzen und Erling Aaslund.

Es ist bekannt, daß bei der Bromierung des Anilins die Wasserstoffatome in den Stellungen 2, 4 und 6 substituiert werden, und daß das 2,4,6-Tribromanilin der weiteren Substitution durch Brom einen erheblichen Widerstand entgegengesetzt. Da die Ermittlung der Substituentenanzahl, die sich leicht in ein Molekül einführen läßt, für die Kenntnis der Affinitätsverteilung eine gewisse Bedeutung besitzt, haben wir untersucht, wieviel Kernwasserstoffatome der beiden Naphtylamine sich auf indirektem Wege durch Brom ersetzen lassen.

Zur Einführung der Bromatome benutzten wir die Methode, welche von dem einen von uns, gemeinsam mit Eidis<sup>1)</sup> und mit Henglein<sup>2)</sup> in Anlehnung an eine Beobachtung von Hantzsch<sup>3)</sup> weiter ausgearbeitet wurde. Die Naphtylamine oder Bromnaphtylamine werden in ihre Benzylidenverbindungen verwandelt, an diese Brom addiert und die Dibromide durch Pyridin oder kochenden Alkohol umgelagert, wobei dann unter Wanderung des am Stickstoff sitzenden Bromatoms kernbromierte Naphtylamine entstehen.

Auf diesem Wege sind von dem einen von uns, gemeinschaftlich mit Eidis, schon zwei Bromatome in das 2-Naphtylamin eingeführt und das 1,6-Dibrom-2-naphtylamin erhalten worden. Seine Benzylidenverbindung gibt ein Dibromid, welches beim Verkochen mit Alkohol aber unverändertes 1,6-Dibrom-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 755 (1913).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 91, 245 (1915).

<sup>3)</sup> Ber. 23, 2774 (1890).

2-naphtylamin zurückliefert; eine Wanderung des Broms in den Kern erfolgt also unter diesen Umständen nicht. Es lassen sich auf diesem Wege aber doch drei Bromatome in das 2-Naphtylamin einführen, wenn man vom Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin ausgeht, Brom anlagert, durch Pyridin umsetzt, wieder Brom anlagert und nun mit Alkohol verkocht; alle Operationen werden in derselben Flüssigkeitsmenge vorgenommen, ohne eines der auftretenden Zwischenprodukte zu isolieren. Es entsteht ein Tribrom-2-naphtylamin, welches mit dem von Claus und Philipson<sup>1)</sup> durch direktes Bromieren von 1-Brom-2-naphtylamin und von 1,6-Dibrom-2-naphtylamin gewonnenen identisch ist. Mit der Konstitution dieses Tribromkörpers beschäftigten sich Claus und Jaeck<sup>2)</sup>, welche zu dem Ergebnis kamen, daß 1,4,6-Tribrom-2-naphtylamin vorläge. Der von diesen beiden Forschern geführte Konstitutionsbeweis ist jedoch in bezug auf das dritte eingeführte Bromatom ganz unsicher; sicher ist nur, daß das zuletzt eingeführte in der 3- oder 4-Stellung sitzt.

Das 1,6,?-Tribrom-2-naphtylamin bildet, ebenso wie das 2,4,6-Tribromanilin, keine Benzylidenverbindung mehr. Zur Gewinnung eines Tetrabrom-2-naphtylamins wurde deshalb vom Benzyliden-2-naphtylamin ausgegangen, Brom angelagert, mit Pyridin umgesetzt und das Verfahren noch zweimal wiederholt; dann wurde nochmals bromiert und schließlich mit Alkohol verkocht. Alle Operationen wurden in derselben Flüssigkeitsmenge ohne Isolierung von Zwischenprodukten vorgenommen. Als Endprodukt wurde anstatt des erwarteten Tetrabromderivates 1,6,?-Tribrom-2-naphtylamin in sehr guter Ausbeute erhalten. Mehr als drei Bromatome lassen sich also nicht mit Leichtigkeit in das 2-Naphtylamin einführen.

Das 2,4-Dibrom-1-naphtylamin, welches schon von Meldola<sup>3)</sup> auf einem anderen Wege gewonnen wurde, läßt sich ausgehend vom Benzyliden-1-naphtylamin nach der weiter oben geschilderten Methode in recht guter Ausbeute erhalten. Der erstere Körper liefert eine Benzylidenverbindung, aus welcher

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 43, 56 (1891).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 58, 18 (1898).

<sup>3)</sup> Ber. 12, 1961 (1879).

sich aber kein reines Dibromid gewinnen ließ. Es wurde nun versucht, in der im experimentellen Teil geschilderten Weise ein Tribrom-1-naphtylamin zu erhalten, aber vergeblich; weiter als bis zum 2,4-Dibrom-1-naphtylamin ließ sich die Bromierung nicht treiben.

Aus der vorliegenden Untersuchung folgt, daß sich in das 1-Naphtylamin mit Leichtigkeit nur zwei und in das 2-Naphtylamin nur drei Bromatome einführen lassen; der weiteren Substitution durch Brom wird ein erheblicher Widerstand entgegengesetzt. Diese Regel dürfte auch für die Einführung anderer Substituenten in die Naphtylamine Geltung haben.

### Experimentelles.

#### Benzylden-1,6-dibrom-2-naphtylamin.

22,6 g 1,6-Dibrom-2-naphtylamin werden mit 9 g Benzaldehyd eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und die Masse nach dem Erkalten aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadeln, die bei 101—103° schmelzen. Ausbeute: 75% der berechneten.

- I. 0,1560 g gaben 0,1510 g AgBr.  
II. 0,2310 g gaben 0,2210 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{11}H_{11}NBr_2$ :		I.	II.
Br	41,12	41,41	40,90 %.

#### Benzylden-1,6-dibrom-2-naphtylamindibromid.

19,5 g (50 MM) Benzylden-1,6-dibrom-2-naphtylamin werden in 200 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung eine Lösung von 8 g Brom (50 MM) in 100 ccm Chloroform unter Rühren hinzugefügt, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Das Ganze erstarrt zu einem dunkelgrauen Brei, der abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wird. Dunkelgraues Pulver. Ausbeute 16 g, entsprechend 57% der berechneten.

0,2068 g gaben 4,6 ccm N bei 16° und 788 mm.  
 0,4920 g gaben 11,2 ccm N bei 16° und 798 mm.  
 0,2815 g gaben 0,8840 g AgBr.  
 0,2770 g gaben 0,8900 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NBr_2$ :		Gefunden:	
N	2,5	2,5	2,6 %
Br	58,81	58,89	58,80 „

Durch Kochen mit Alkohol ließ sich der Körper nicht umlagern. Er verwandelte sich in ein graues Pulver; die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltenen schwach rötlichen Nadeln zeigten den Schmp. 119—120° des 1,6-Dibrom-2-naphtylamins.

1,6,?-Tribrom-2-naphtylamin.

78 g Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin werden in 200 ccm Chloroform gelöst und tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 43,5 g Brom in 100 ccm Chloroform hinzugefügt. Die Temperatur darf dabei nicht über 30° steigen. Der dicke, braungelbe Brei von Benzyliden-1-brom-2-naphtylaminidibromid wird mit 20 g Pyridin versetzt, wobei sich unter schwacher Erwärmung eine braungelbe Lösung bildet. Diese wird nun genau ebenso, wie weiter oben geschildert, wieder mit einer Lösung von 43,5 g Brom in 100 ccm Chloroform versetzt, der dicke Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und mit absolutem Alkohol einige Zeit lang gekocht, wobei er sich in ein dunkelgraues Pulver verwandelt. Dieses wird abgesaugt, unter Zusatz von Ammoniak in viel heißem Alkohol gelöst, die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen und der rötliche, flockige Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Kleine, schwach rötliche Krystallaggregate vom Schmp. 141°. Ausbeute 28 g, entsprechend 32% der Theorie.

I. 0,1840 g gaben 0,2870 g AgBr.  
 II. 0,2680 g gaben 0,8910 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6NBr_3$ .		Gefunden:	
		I.	II.
Br	63,16	62,51	62,72 %

164 Franzen u. Aaslund: Über die Bromierung etc.

Das 1,6,7-Tribrom-2-naphtylamin läßt sich nicht mit Benzaldehyd zu einer Benzylidenverbindung vereinigen.

38 g Tribrom-2-naphtylamin (100 MM) wurden mit 12 g Benzaldehyd (100 MM = 10,6 g) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt; es bildete sich weder eine homogene Schmelze, noch war eine Wasserabspaltung zu bemerken. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schwach rötliche Blättchen erhalten, die bei 143—144° schmolzen. Ausbeute 30 g. Es lag unverändertes Tribrom-2-naphtylamin vor.

38 g Tribrom-2-naphtylamin wurden mit 12 g Benzaldehyd  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 140—150° erhitzt, wobei sich eine homogene, dunkle Schmelze bildete. Die beim Erkalten harzig erstarrende Masse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Rotes, krystallines Pulver, welches bei 100—105° zusammensinterte. Ausbeute 5 g.

- I. 0,1150 g gaben 0,1010 g AgBr.  
II. 0,1295 g gaben 0,1050 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
Br	51,7	37,44	38,60 %.

Versuch zur Gewinnung von Tetrabrom-2-naphtylamin.

231 g Benyliden-2-naphtylamin (1000 MM) wurden in 700 ccm Chloroform gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 160 g Brom (1000 MM) in 100 ccm Chloroform derart zufließen gelassen, daß dabei die Temperatur nicht über 30° stieg. Nach zweistündigem Stehen wurden in den dicken, gelben Brei 79 g Pyridin (1000 MM) eingerührt; unter schwacher Temperaturerhöhung ging alles mit dunkler Farbe in Lösung. Das ganze Verfahren wurde noch zweimal wiederholt. Dann wurden nochmals 160 g Brom eingerührt, wobei sich nur ein ganz geringfügiger Niederschlag abschied. Die Lösung wurde nach Zusatz von 500 ccm Alkohol einige Zeit lang am Rückflußkühler gekocht; am nächsten Tage hatte sich ein dicker Krystallbrei abgeschieden, der abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet wurde. Braunrotes Pulver, welches bei 140—143° schmolz. Ausbeute 320 g. Umkrystallisieren aus Alkohol ergab braune Blättchen, die bei 143° schmolzen.

- I. 0,1600 g gaben 0,2360 g AgBr.  
 II. 0,1580 g gaben 0,2370 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
Br	63,0	63,18	63,00 %.

Wie die Analyse zeigt, liegt Tribrom-2-naphtylamin vor. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 83% der berechneten.

#### 2,4-Dibrom-1-naphtylamin.

231 g Benzyliden-1-naphtylamin (1000 MM) werden in 650 ccm Chloroform gelöst und unter denselben Bedingungen, wie bei den anderen Bromierungen, eine Lösung von 160 g (1000 MM) hinzufießen gelassen. Der dicke, gelbe Brei wird nach zweistündigem Stehen mit 79 g Pyridin (1000 MM) versetzt, in die erhaltene dunkle Lösung wieder 160 g Brom fließen gelassen, nach zweistündigem Stehen mit 300 ccm absolutem Alkohol versetzt und einige Zeit lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Hellgraues Pulver; Ausbeute 180 g. Das Filtrat wird so lange mit Wasserdampf destilliert, bis kein Chloroform und kein Alkohol mehr übergeht, der abgeschiedene dunkle Kuchen in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung in viel Wasser gegossen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Graues Pulver. Ausbeute 30 g. Gesamtausbeute 210 g oder 70% der Theorie. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 113—115°.

- 0,2860 g gaben 13,0 ccm N bei 20° und 754 mm.  
 0,2180 g gaben 10,0 ccm N bei 20° und 754 mm.  
 0,3465 g gaben 0,4300 g AgBr.  
 0,2470 g gaben 0,3065 g AgBr.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NBr <sub>2</sub> :		Gefunden:	
N	4,7	5,1	5,2 %
Br	53,15	53,00	53,20 „

#### Benzyliden-2,4-dibrom-1-naphtylamin.

30,1 g 2,4-Dibrom-1-naphtylamin (100 MM) werden mit 12 g Benzaldehyd 1 Stunde lang auf dem siedenden Wasser-



166 Franzen u. Aaslund: Über die Bromierung etc.

bade erhitzt. Die erhaltene dunkle Schmelze erstarrt beim Stehen in einer Kältemischung allmählich zu einer krystallinen Masse. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene krystalline Masse schmilzt bei 75—76°. Ausbeute 23 g, entsprechend 60% der berechneten.

- I. 0,1870 g gaben 0,1790 g AgBr.  
 II. 0,1720 g gaben 0,1660 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
Br	41,1	41,0	41,38 %.

Versuche zur Darstellung von Tribrom-1-naphtylamin.

20 g (50 MM) Benzyliden-2,4-dibrom-1-naphtylamin wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und 8 g Brom (50 MM), gelöst in 50 ccm Chloroform, langsam unter Kühlung hinzufießen gelassen, wobei sich ein dunkler Niederschlag bildete. Nach einstündigem Stehen wurden 50 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, zwei Stunden lang gekocht und der am nächsten Tage ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7 g. Durch Umlösen aus Alkohol wurden bräunliche Krystallaggregate erhalten, die bei 93—95° schmolzen. Trotzdem der Schmelzpunkt niedriger liegt als der des 2,4-Dibrom-1-naphtylamins (118°), deuten die Brombestimmungen auf diesen Körper hin.

- I. 0,1212 g gaben 0,1470 g AgBr.  
 II. 0,1110 g gaben 0,1355 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
Br	53,15	51,90	52,34 %.

Die Mutterlauge von den ersten 7 g wurde möglichst weit eingedampft, der dunkle Rückstand unter Zusatz von Ammoniak in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; hellbraunes Pulver, welches bei 85—90° schmolz. Auch hier dürfte ein verunreinigtes 2,4-Dibrom-1-naphtylamin vorliegen.

231 g Benzyliden-1-naphtylamin (1000 MM) wurden in der weiter oben geschilderten Weise zweimal mit Brom und Pyridin behandelt. Dann wurden zum dritten Male 160 g Brom

Franzen u. Aslund: Über die Bromierung etc. 167

(1000 MM), gelöst in 50 ccm Chloroform, eingerührt, nach zwei Stunden 50 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt und einige Zeit lang gekocht. Am nächsten Tage hatte sich aus der dunklen Lösung ein dicker Niederschlag abgeschieden; er wurde abgesaugt und getrocknet. Hellgraues Pulver. Ausbeute 90 g. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert, bis kein Chloroform und Alkohol mehr überging, und das zurückbleibende dunkle Harz so lange mit Alkohol ausgekocht, als noch Lösung erfolgte. Die alkoholischen Lösungen wurden in viel Wasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Braunes Pulver; Ausbeute 100 g. Gesamtausbeute 190 g. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 102 bis 105°. Nach der Analyse dürfte ein verunreinigtes 2,4-Dibrom-1-naphtylamin vorliegen.

- I. 0,3745 g gaben 0,4970 g AgBr.  
II. 0,2730 g gaben 0,3220 g AgBr.

Berechnet für  
 $C_{10}H_7NBr_2$ :  
Br 53,15

Gefunden:  
I. II.  
50,0 50,11 %.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

148. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung  
der Carbonsäureazide;

von

Theodor Curtius.

(Fortsetzung.)<sup>1)</sup>

VII. Hydrazide und Azide von Alkylätherglykolsäuren.

[Bearbeitet von Bernhard van der Laan.<sup>2)</sup>]

Äthyl-glykolsäure-äthylester,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$ .

Dieser und die im folgenden beschriebenen Ester von Alkylätherglykolsäuren wurden nach dem Verfahren von Curtius<sup>3)</sup> aus Diazoessigester und den entsprechenden Alkoholen dargestellt. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, die Reaktion durch Zusatz einer Spur Schwefelsäure einzuleiten.

100 g absoluter Alkohol, der vorher über gebrannten Kalk destilliert worden ist, werden mit zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Man entfernt nun das Wasserbad und gießt durch den Kühler 30 g Diazoessigester in kleinen Portionen zu. Es beginnt alsbald eine stürmische Stickstoffentwicklung. Nach einer Viertelstunde erhitzt man das Gemisch auf dem Wasserbade noch so lange, bis es farblos erscheint und die

<sup>1)</sup> Vgl. die erste Mitteilung, dies. Journ. [2] 94, 273—382 (1916).

<sup>2)</sup> Bernhard van der Laan, „Über die Hydrazide und Azide von Alkylglykolsäuren“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von Hörning u. Berkenbusch.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 38, 424 (1888); Curtius und Schwan, dies. Journ. [2] 51, 358 (1895).

Gasentwicklung aufhört. Die ganze Operation nimmt etwa zwei Stunden in Anspruch. Nach Zusatz der der angewandten Schwefelsäure entsprechenden Menge Ätzkalk wird der überschüssige Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei gingen 24 g Äthylglykolsäureäthylester als wasserhelle Flüssigkeit bei 52° unter 12 mm Druck über, entsprechend einer Ausbeute von 69%.

0,1728 g gaben 0,3426 g CO<sub>2</sub> und 0,1388 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (182):		Gefunden:
C	54,54	54,07 %
H	9,09	8,92 „

Mit dem Pulfrichschen Refraktometer wurde bei 18° der Brechungswinkel  $\vartheta = 53^{\circ} 2'$  gefunden, woraus sich der Brechungsindex

$$n = \sqrt{1,6157^2 - \sin 53^{\circ} 2' ^2} = 1,404$$

berechnet. Auf Schreibpapier gibt der Ester einen Fettfleck, welcher an der Luft sehr bald wieder verschwindet. Im übrigen zeigte die Verbindung die schon bekannten Eigenschaften.

Äthylätherglykolsäuren und ihre Ester sind zuerst von Heintz näher untersucht worden. Er gewann aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat die Äthylglykolsäure<sup>1)</sup> und aus deren Natriumsalz durch Einwirkung von Äthyljodid Äthylglykolsäureäthylester.<sup>2)</sup> Schreiner<sup>3)</sup> erhielt denselben Ester unmittelbar aus Chloressigester und Natriumalkoholat. In ähnlicher Weise wurden Propylglykolsäureester von Schreiner<sup>4)</sup> und Isoamylglykolsäureester von Siemens<sup>5)</sup> dargestellt.

n-Propyl-glykolsäure-äthylester, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

80 g n-Propylalkohol (Kahlbaum) und 30 g Diazoessigester wurden unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure auf freier Flamme vorsichtig bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt, die Schwefelsäure mit Kalk neutralisiert, der überschüssige Propylalkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 21 g Propylglykolsäure-

<sup>1)</sup> Jahresbericht d. Chem. 1860, S. 314.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 129, 41 (1864).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 197, 8 (1879).

<sup>4)</sup> Ebenda.

<sup>5)</sup> Jahresbericht d. Chem. 1861, S. 451.

170 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

äthylester, entsprechend 54% der Theorie. Siedep. 76—80° bei 18 mm.

0,1630 g gaben 0,3452 g CO<sub>2</sub> und 0,1440 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (140):		Gefunden:
C	57,59	57,78 %
H	9,59	9,81 „

Propylglykolsäureäthylester zeigte die bekannten Eigenschaften. Der von dem Ester auf Schreibpapier hervorgerufene Fettfleck verschwindet langsamer als der von der Äthylverbindung erzeugte.

Isoamyl-glykolsäure-äthylester, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Von pyridinfreiem Amylalkohol (Kahlbaum) werden die bei 131° konstant siedenden Anteile aufgefangen, 50 g mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und am Rückflußkühler auf freier Flamme bis zum Sieden erhitzt. Man läßt nun in langsamem Strome 20 g Diazoessigester in kleinen Portionen zufließen. Wegen der Heftigkeit der Reaktion ist es dabei zweckmäßig, im Anfang mit dem Erhitzen von Zeit zu Zeit aufzuhören. Ist aller Ester eingetragen, so erwärmt man weiter bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Die Weiterbehandlung des braungelben Produktes geschieht wie die der vorhergehenden Ester. Erhalten wurden nur 17 g Isoamylglykolsäureäthylester; berechnet 30 g. Siedep. 122 bis 123° bei 12 mm, bzw. 130° bei 16 mm. Isoamylglykolsäureäthylester wird als eine farblose, ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit beschrieben. Siemens<sup>1)</sup> gibt als Siedepunkt des Esters unter gewöhnlichem Druck 212° an. Der nach obigem Verfahren erhaltene Ester siedet von 240—245° unter geringer Zersetzung und Gelbfärbung. Diese Fraktion ist als rein zu betrachten, wie aus der Analyse und aus der völligen Reinheit des daraus dargestellten Hydrazids hervorgeht.

0,1544 g gaben 0,3499 g CO<sub>2</sub> und 0,1469 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (174):		Gefunden:
C	62,07	61,80 %
H	10,34	10,57 „

<sup>1)</sup> Jahresbericht d. Chem. 1861, S. 451.

Isoamylglykolsäureäthylester ist in Wasser unlöslich. Auf Schreibpapier erzeugt er einen Fettfleck, dessen völlige Verflüchtigung an der Luft langsamer eintritt, als die von den Estern der Äthyl- und Propylglykolsäure hervorgebrachten Flecken.

Benzyl-glykolsäure-äthylester,  $C_6H_5.CH_2.O.CH_2.CO_2C_2H_5$ .

40 g Benzylalkohol werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, vom abgeschiedenen Harz abgegossen und wegen der leichten Selbstzersetzung des Diazoessigesters im Ölbad am Rückflußkühler auf nur  $110^\circ$  erhitzt. Man läßt nun 15 g Diazoessigester in kleinen Mengen langsam zufließen. Nach Aufhören des ersten stürmischen Aufsiedens wird das Ölbad mehrere Stunden lang langsam bis auf  $125^\circ$  erhitzt. Die Reaktion ist ihrem Ende nahe, wenn das Gemisch eine braunrote Farbe annimmt und aus dem Kühler wasserhelle Tropfen zurückfallen. Nach Hinzufügen von kleinen Stücken Ätzkalk wird über Nacht stehen gelassen, dann der überschüssige Benzylalkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 9 mm Druck und  $140-151^\circ$  geht Benzylglykolsäureäthylester über. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck  $285-287^\circ$ . Erhalten wurden nur 4 g Ester oder 15% der Theorie. Der so gewonnene Ester zeigte die schon früher angegebenen Eigenschaften.<sup>1)</sup>

Curtius und Schwan<sup>2)</sup> haben vergeblich versucht, aus Phenol und Diazoessigester Phenylglykolsäureester darzustellen. Auch wir hatten dabei trotz mehrfacher Wiederholung keinen Erfolg. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum ging unter 10 mm Druck von  $115-125^\circ$  nur wenig gelbliches Öl über; der größte Teil blieb als schwarze Schmiere im Rückstand.

Äthyl-glykolsäure-hydrazid,  $C_2H_5.O.CH_2.CO.NH.NH_2$ .

15 g Äthylglykolsäureäthylester werden in 9 g Hydrazinhydrat eingetragen. Beim Umschwenken tritt starke Erwärmung ein. Das Gemisch wird schon nach kurzer Zeit homogen, doch ist die Reaktion erst nach mehrstündigem Stehen beendet.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 51, 357 (1895).

<sup>2)</sup> Ebenda.

172 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Der entstandene Alkohol und das überschüssige Hydrazinhydrat werden im Vakuum durch längeres Erhitzen im Wasserbade bis schließlich 80° entfernt. Der Rückstand erstarrt beim Kühlen mit Eis zu einer strahlig krystallinischen Masse. Letztere wird auf Ton abgepreßt und sogleich über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene, leichte, schneeweiße Hydrazid ist so gut wie rein. Man krystallisiert noch einmal aus Äther um. Erhalten wurden 11 g, entsprechend 82% der Theorie.

- I. 0,2954 g gaben 0,3472 g CO<sub>2</sub> und 0,1746 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1756 g gaben 37 ccm N bei 22° und 750 mm.  
 II. 0,1804 g gaben 38 ccm N bei 23° und 750 mm.

	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (118):	Gefunden:	
		I.	II.
C	40,68	40,22	— %
H	8,47	8,24	— „
N	23,73	23,56	23,42 „

Äthylglykolsäurehydrazid bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther weiße Blättchen, die bei 32° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und so hygroskopisch sind, daß sie an der Luft zerfließen. Es ist außerordentlich leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen, ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung reduziert. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure wird sehr leicht Hydrazinsalz abgespalten.

Auch bei mehrstündigem Erhitzen von Äthylglykolsäureäthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat (2½ Mol.) im Rohr auf 100° oder 150° entsteht nur obiges Hydrazid.

Hydrochlorid. Eine Lösung des Hydrazids in möglichst wenig absolutem Alkohol wird mit überschüssiger ätherischer Salzsäure versetzt. Unter starker Erwärmung erstarrt die Mischung zu einem Brei des Hydrochlorids. Das schneeweiße Produkt wird mit salzsäurehaltigem Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Weiße, glänzende Krystallblättchen, welche bei 102—103° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Das Salz ist weniger hygroskopisch als das freie Hydrazid.

0,4635 g gaben 0,4332 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_4N_2$ , HCl (154,5):		Gefunden:
Cl	22,97	23,12 %.

**Benzalverbindung.** Entsteht als weißer, flockiger Niederschlag beim Schütteln von Äthylglykolsäurehydrazid und Benzaldehyd in wäßriger Lösung und bildet, aus auf 50° erwärmtem Wasser umkrystallisiert, weiße Blättchen vom Schmp. 82°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. Wird durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte in die Komponenten gespalten.

0,0960 g gaben 0,2242 g  $CO_2$  und 0,0606 g  $H_2O$ .  
0,1610 g gaben 18,8 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (206):		Gefunden:
C	64,08	63,70 %
H	6,80	7,01 „
N	13,59	13,52 „

**o-Oxybenzalverbindung.** Wird aus Äthylglykolsäurehydrazid und Salicylaldehyd in analoger Weise erhalten und krystallisiert aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln, welche in Äther, absolutem Alkohol und Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich sind und bei 99 bis 100° schmelzen.

0,0765 g gaben 8,7 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (222):		Gefunden:
N	12,61	12,86 %.

**Acetessigester und Äthylglykolsäurehydrazid.** Das Hydrazid löste sich in der äquimolekularen Menge Acetessigester unter Erwärmen auf. Das sirupdicke Gemisch erstarrte im Exsiccator nach längerer Zeit zu einer schwach gelblichen, amorphen Masse. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden kleine, weiße, durchsichtige Tafeln erhalten vom Schmp. 215°. Dieser Körper ist nicht das erwartete Kondensationsprodukt des Hydrazids mit Acetessigester, sondern 3-Methylpyrazolon.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Curtius und Jay, dies. Journ. [2] 39, 51 (1889).



174 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

- I. 0,0890 g gaben 22,2 ccm N bei 24° und 748 mm.  
 II. 0,1714 g gaben 41 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ON <sub>2</sub> (98):		I.	II.
N	28,57	27,51	27,08 %.

Diese Entstehung von 3-Methylpyrazolon ist so zu erklären, daß das leicht zersetzliche Hydrazid Hydrazin abspaltet, welches letzteres sodann mit Acetessigester in bekannter Weise unter Ringschluß zusammentritt.

Äthyl-glykolsäure-azid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CO.N<sub>3</sub>.

1,5 g Äthylglykolsäurehydrazid werden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und eine konzentrierte Lösung von 1 g Natriumnitrit hinzugefügt. Das Gemisch wird mit dem mehrfachen Volumen Äther überschichtet und in eine Kältemischung gestellt. Man läßt nun langsam die berechnete Menge verdünnter Salzsäure zufließen. Das sich ölig abscheidende Azid löst sich beim Umschwenken im Äther auf. Die wäßrige Flüssigkeit wird noch einige Mal mit Äther ausgezogen, die vereinigten Auszüge durch ein trockenes Filter in eine Glasschale filtriert und der Äther im Vakuum verdunstet. Äthylglykolsäureazid hinterbleibt als schweres, schwach gelbliches, zu Tränen reizendes Öl von stechendem Geruche, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. In kaltem Wasser sinkt es zu Boden und bleibt beim Schütteln darin in Form kleiner, weißer Öltröpfchen suspendiert. Mit Alkohol, Äther und Benzol mischt es sich in jedem Verhältnis. Durch Erhitzen auf dem Spatel verpufft es. Das Azid enthält nach dem Verdunsten des Äthers immer noch etwas Wasser. Dadurch zersetzt es sich beim Trocknen im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur rasch unter Gasentwicklung. Es wurde darum nicht analysiert.

Man kann das Azid ebensogut auch aus dem salzsauren Hydrazid darstellen. Letzteres wird in Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung behandelt. Des weiteren verfährt man wie oben.

Äthoxy-methyl-urethan, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.CH<sub>2</sub>.NH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Die ätherische Azidlösung wird mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es beginnt

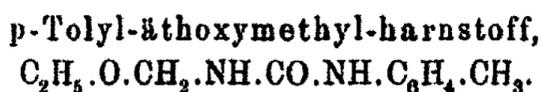
eine lebhafte Gasentwicklung. Stickstoff und wenig Kohlensäure entweichen. Nach einstündigem Kochen wird der Äther und der überschüssige Alkohol abdestilliert. Es hinterbleibt eine gelbe, sauer reagierende, ölige Flüssigkeit von esterähnlichem, angenehmen Aroma. Läßt man den Rückstand mehrere Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so erstarrt er zu einer zähen Masse. Letztere ist im absoluten Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die konzentrierte alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig gefällt. Auf die Reindarstellung des Urethans mußte verzichtet werden.

Hydrolyse. Die alkoholische Lösung des Urethans wurde mit verdünnter Schwefelsäure in einem Erlenmeyer erbitzt. Das Kölbchen war mit zwei Péligotvorlagen verbunden, von denen die erste Barytwasser, die andere Wasser enthielt. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure, die in der ersten Vorlage als Baryumcarbonat zurückgehalten wurde, destillierte Formaldehyd über, der sich durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar machte. Nach dem Abdestillieren blieb eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit zurück, aus der sich beim Erkalten ein sauer reagierendes Salz in rhombischen Krystallen ausschied. Diese entwickelten, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak. Die wäßrige Lösung gab mit Baryumchlorid Baryumsulfat. Beim Erhitzen im Reagenzrohr verflüchtigte sich das Salz, ohne vorher zu schmelzen. Die Krystalle erwiesen sich als saures schwefelsaures Ammonium. Der Ammoniakgehalt wurde durch Destillation mit Alkali und Auffangen des frei gewordenen Ammoniaks in  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure bestimmt.

0,1720 g  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  erfordern zur Sättigung 14,96 ccm  $\frac{1}{10}$  n-HCl; es wurden gebraucht 14,37 ccm  $\frac{1}{10}$  n-HCl.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Urethan mit konzentrierter Salzsäure übergossen. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Kali hinterblieb eine zähe, gelbe Masse. Diese war bis auf geringe Mengen von Chlorammonium in wenig absolutem Alkohol löslich. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit trockenem Äther fiel ein weißer Körper aus, der stark hygroskopisch war. Er wurde abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wobei Ströme von

Kohlensäure und Formaldehyd entweichen. Nach beendeter Gasentwicklung gab die schwefelsaure Lösung beim Übersättigen mit Natronlauge Ammoniak aus. Der in der Kälte durch Einwirkung von Salzsäure auf das Urethan gewonnene Körper ist also sehr wahrscheinlich als das salzsaure Salz des Urethans anzusprechen.



Setzt man p-Toluidin zu der ätherischen Lösung von Äthylglykolsäureazid und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht unter Gasentwicklung eine klare Lösung, aus der sich beim Einengen feine, weiße Nadelchen abscheiden. Die Krystalle werden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Man erhält so obigen Harnstoff als weiße, filzige Masse.

0,1132 g gaben 13 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_2$ (208):	Gefunden:
N            13,46	13,39 % .

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und schmilzt unter Schwärzung bei 84°.

n-Propyl-glykolsäure-hydrazid,  $C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ .

Wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad von 10 g Propylglykolsäureäthylester mit 5,2 g Hydrazinhydrat und Entfernen des überschüssigen Hydrazins in der beim Äthylglykolsäurehydrazid (s. S. 172) angegebenen Weise als gelbliche, sirupartige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 8 g, entsprechend 88% der Theorie. Da die Substanz nicht krystallisiert und auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert, wurde das Rohprodukt nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure analysiert. Der Kohlenstoffgehalt wurde stets zu niedrig gefunden, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt stimmten dagegen genau.

- I. 0,1746 g gaben 0,2815 g  $CO_2$  und 0,1454 g  $H_2O$ .  
0,1232 g gaben 24,1 ccm N bei 22° und 740 mm.
- II. 0,2244 g gaben 0,3594 g  $CO_2$  und 0,1822 g  $H_2O$ .  
0,0954 g gaben 19 ccm N bei 26° und 748 mm.
- III. 0,1630 g gaben 31,6 ccm N bei 28° und 752 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_6H_{11}O_2N_2$ (182):		I.	II.	III.
C	45,45	43,97	43,68	— %
H	9,09	9,25	9,02	— "
N	21,21	21,56	21,74	21,61 "

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wäßrigen Lösung bestimmt.

I.	0,3716 g	gaben in 15,76 g Wasser	0,379° Depression.
II.	0,6084 g	" " "	" 0,602° "
III.	0,8814 g	" " "	" 0,868° "

Berechnet für		Gefunden:		
$C_7H_{11}O_2N_2$ :		I.	II.	III.
M	132	115	119	119

Propylglykolsäurehydrazid erstarrt weder in einer Kältemischung, noch bei monatelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Selbst in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure wird es nicht krystallinisch, sondern bildet nur einen harten, durchsichtigen, von Rissen durchzogenen Lack. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Kälte, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen rasch reduziert. Mit verdünnten Säuren spaltet das Hydrazid schon in der Kälte leicht Hydrazinsalz ab.

Benzalverbindung. Fällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd als flockiger Niederschlag aus. Durch Umlösen aus schwach erwärmtem Wasser erhält man silberglänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 65°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

0,1822 g gaben 0,4352 g  $CO_2$  und 0,1204 g  $H_2O$ .  
0,0942 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (220):		Gefunden:
C	65,45	65,14 %
H	7,27	7,34 "
N	12,73	13,00 "

m-Nitrobenzalverbindung. Wird analog durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd dargestellt und bildet nach

178 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende Nadeln, die bei 118—119° schmelzen und in Alkohol und Äther schwer löslich sind.

0,2050 g gaben 29,5 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_3H_7O_4N_3$ (265):	Gefunden:
N 15,85	16,21%.

n-Propyl-glykolsäure-azid,  $C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ .

Wird ganz analog Äthylglykolsäureazid (s. S. 174) aus Propylglykolsäurehydrazid, Natriumnitrit und verdünnter Salzsäure gewonnen und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum als schwach gelbliches Öl von stechendem, die Augen zu Tränen reizenden Geruch. Das Azid enthält immer noch Spuren von Wasser und zersetzt sich bei längerem Stehen unter Gasentwicklung. Es erstarrt noch nicht bei  $-20^\circ$ . In Wasser sinkt es zu Boden, ohne sich zu lösen. Mit Alkohol, Äther und Benzol mischt es sich in jedem Verhältnis. In die Flamme gebracht, verpufft es heftig.

n-Propyloxy-methyl-urethan,  $C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2H_5$ .

Erwärmt man eine Lösung von Propylglykolsäureazid in absolutem Alkohol, so beginnt bei  $55^\circ$  lebhaft Gasentwicklung. Es entweichen Stickstoff und wenig Kohlendioxyd. Nach halbstündigem Kochen wird die sauer reagierende alkoholische Lösung eingedampft. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, das beim längeren Stehen im Vakuum zu einer zähen Masse erstarrt. Das ölige Produkt ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit Äther eine weiße, ölige Fällung. Die Substanz ließ sich nicht weiter reinigen und wurde darum nicht analysiert.

Hydrolyse. Das rohe Urethan wurde in der beim Äthoxymethylurethan (s. S. 175) angegebenen Weise mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Auch hier entwickelte sich Kohlensäure und Formaldehyd, aus der rückständigen Flüssigkeit fiel beim Erkalten saures schwefelsaures Ammon aus.

Wird das Urethan in der Kälte mit wenig konzentrierter Salzsäure verrieben, so entsteht eine rosafarbene Lösung, die beim Eindunsten im Vakuum über Kali einen zähen Sirup

hinterläßt. Dieser wird von wenig absolutem Alkohol leicht aufgenommen. Auf Zusatz von trockenem Äther fällt ein weißer, krystallinischer Körper nieder. Letzterer entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gleichzeitig Formaldehyd und Kohlensäure. Das Einwirkungsprodukt von kalter Salzsäure auf das Urethan ist daher als das salzsaure Salz des unveränderten Urethans zu betrachten.

Isoamyl-glykolsäure-hydrazid,  $C_7H_{15}O_2CH_2.CO.NH.NH_2$ .

Isoamylglykolsäureäthylester und Hydrazinhydrat reagieren in der Kälte nur langsam miteinander. Das Gemisch wird darum 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und weiter, wie beim Äthylglykolsäurehydrazid (s. S. 172), verfahren. Man erhält so Isoamylglykolsäurehydrazid als eine schwer bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, die in dünner Schicht farblos erscheint und beim längeren Stehen sich dunkler färbt. Das Rohprodukt ist, wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, rein.

- I. 0,1556 g gaben 0,2994 g  $CO_2$  und 0,1444 g  $H_2O$ .  
 0,1553 g gaben 25,1 ccm N bei 23° und 754 mm.  
 II. 0,1260 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_7H_{15}O_2N_2$ (160):	I.	II.
C	52,50	52,47	— %
H	10,00	10,31	— "
N	17,50	17,60	17,85 "

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wäßrigen Lösung des Hydrazids bestimmt.

- I. 0,4280 g gaben in 16,28 g Wasser 0,918° Depression.  
 II. 0,5616 g " " " " " 0,410° "

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_7H_{15}O_2N_2$ :	I.	II.
M	160	153	156

Mit dem Pulfrichschen Refraktometer wurde bei 18° der Brechungswinkel  $\vartheta = 42^\circ 28'$  gefunden, der dem Brechungsindex

$$n = \sqrt{1,6157^2 - \sin 42^\circ 28' ^2} = 1,468$$

entspricht.

180 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Isoamylglykolsäurehydrazid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Es reagiert neutral. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden schon in der Kälte rasch reduziert. Durch verdünnte Säuren wird sehr leicht Hydrazin abgespalten. Das Hydrazid kann auf keine Weise krystallisiert erhalten werden. Selbst in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure erstarrt es nur zu einem harten, durchsichtigen Lack.

Aus 10 g Ester und 5 g Hydrazinhydrat wurden 7,5 g reines Isoamylglykolsäurehydrazid erhalten; berechnet 9,2 g.

Pikrat. 1 g Hydrazid wird in kaltem Wasser gelöst und eine ätherische Lösung von 1,43 g Pikrinsäure darüber geschichtet. Nach einigem Stehen scheiden sich an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten feine, gelbe Nadelchen ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 113°. Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Verpufft schwach bei raschem Erhitzen.

0,0966 g gaben 15,2 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_2$ , $C_6H_5O_7N_3$ (389):	Gefunden:
N 18,00	17,80 %

Benzalverbindung. Wird in üblicher Weise durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag erhalten. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus schwach erwärmtem Wasser scheidet sich die Substanz in Öltröpfchen ab. Sie schmilzt bei 64° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,1371 g gaben 0,3388 g  $CO_2$  und 0,1036 g  $H_2O$ .

0,1502 g gaben 15,6 ccm N bei 24° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2N_2$ (248):	Gefunden:
C 67,74	67,39 %
H 8,07	8,39 "
N 11,29	11,56 "

p-Methylbenzalverbindung. Entsteht in analoger Weise durch Vereinigung äquimolekularer Mengen des Hydrazids und p-Tolylaldehyds und bildet ein hellgelbes Pulver, das bei 77,5° schmilzt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des vorigen Körpers sehr ähnlich.

0,1774 g gaben 16,7 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_3N_3$ (262):	Gefunden:
N	10,87 %.
10,68	

Isoamyl-glykolsäure-azid,  $C_5H_{11}.O.CH_2.CO.N_3$ .

Wird nach dem beim Äthylglykolsäureazid (s. S. 174) angegebenen Verfahren gewonnen und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als gelbliches, in Wasser zu Boden sinkendes Öl. Es besitzt einen betäubenden Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Beim Erhitzen tritt schwache Verpuffung ein.

Isoamyloxy-methyl-urethan,  $C_5H_{11}.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$ .

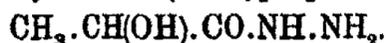
Kocht man Isoamylglykolsäureazid mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und läßt hierauf die alkoholische Lösung verdunsten, so bleibt ein dickes, zähes Öl zurück von angenehmem, fruchtartigem Aroma. Seine gelb gefärbte, alkoholische Lösung reagiert sauer; beim Versetzen mit Wasser fällt ein weißes Öl aus, das in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Wird das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so treten auch hier Kohlensäure und Formaldehyd gleichzeitig auf. Mit konzentrierter Salzsäure gibt das rohe Urethan in der Kälte einen weißen, sehr hygroskopischen Körper, der beim Erwärmen mit Säuren ebenfalls noch Kohlensäure neben Formaldehyd entwickelt und somit das Hydrochlorid des Urethans darstellt.

### VIII. Hydrazid und Azid der $\alpha$ - und $\beta$ -Oxypropionsäure.

[Bearbeitet von David Aufhäuser.<sup>1)</sup>]

Milchsäure-hydrazid ( $\alpha$ -Oxypropionsäure-hydrazid),



20 g Milchsäureäthylester (Kahlbaum) werden allmählich in 12 g warmes Hydrazinhydrat eingetragen und das Gemisch

<sup>1)</sup> David Aufhäuser, „Über die Hydrazide der beiden Oxypropionsäuren“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.



182 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

in einem Schliffkolben noch 3—4 Stunden lang in ruhigem Sieden erhalten. Man gießt dann die Flüssigkeit in einen Fraktionierkolben um und destilliert auf dem Wasserbade das überschüssige Hydrazinhydrat im Vakuum ab. Das Hydrazid hinterbleibt als farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 16—16,5 g, entsprechend 90—94 % der Theorie.

Die Darstellungsweise und die Eigenschaften des Milchsäurehydrazids bedingen, daß es stets freies Hydrazinhydrat enthält. Die Analyse ergab daher einen zu hohen Stickstoffgehalt.

0,2911 g gaben 0,8590 g CO<sub>2</sub> und 0,2038 g H<sub>2</sub>O.  
0,2072 g gaben 48,9 ccm N bei 10° und 748 mm.

Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (104):		Gefunden:
C	34,62	33,63 %
H	7,69	7,76 „
N	26,92	27,80 „

Milchsäurehydrazid ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, beim Erwärmen wird es leichtflüssig. Es erstarrt selbst bei monatelangem Stehen nicht. Schon in kaltem Wasser oder Alkohol ist es sehr leicht löslich. Es löst sich ferner in Essigester, aber nicht in Äther. Selbst sehr konzentrierte Lösungen in Wasser und Alkohol sind dünnflüssig. Das Hydrazid reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst nach längerem Erwärmen. Bei wochenlangem Stehen an säurehaltiger Luft bildet sich aus dem dickflüssigen Hydrazid ein fester Körper, das symm. sekundäre Milchsäurehydrazid (s. S. 184).

Curtius und Franzen<sup>1)</sup> haben inzwischen Milchsäurehydrazid auf anderem Wege, durch Erhitzen des Diammoniumsalzes der Milchsäure, dargestellt.

Hydrochlorid. Scheidet sich aus der gekühlten Lösung des Hydrazids in möglichst wenig absolutem Alkohol auf Zusatz von ätherischer Salzsäure als weißer Brei ab. Er wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und längere Zeit über Kali im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Salz ist rein weiß und schmilzt bei 149°.

<sup>1)</sup> Ber. 36, 3240 (1902).

Es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, in warmem absolutem Alkohol nur sehr wenig, in Äther und Benzol unlöslich. Das Produkt enthielt stets etwas Diammoniumchlorid. Die Analyse ergab darum einen zu hohen Chlorgehalt.

0,5072 g gaben 0,5065 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_9O_2N_2, HCl$ (140,5):		Gefunden:
Cl	25,27	27,63 %.

**Benzalverbindung.** Wird durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd als weißer Niederschlag erhalten. Um das gleichzeitig in geringer Menge sich bildende Benzaldazin zu entfernen, verreibt man das Rohprodukt wiederholt mit Äther und krystallisiert es hierauf aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so schöne, weiße Krystalle, die bei  $158^\circ$  schmelzen und in absolutem Alkohol leicht löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich sind.

0,2435 g gaben 0,5563 g  $CO_2$  und 0,1389 g  $H_2O$ .

0,2447 g gaben 30,5 ccm N bei  $16^\circ$  und 762 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_2$ (192):		Gefunden:
C	62,50	62,31 %
H	6,25	6,34 „
N	14,58	14,57 „

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Curtius und Franzen<sup>1)</sup> dargestellt.

**o-Oxybenzalverbindung.** Entsteht in analoger Weise durch Kondensation von Milchsäurehydrazid mit Salicylaldehyd. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper rein in Form einer gelben, krystallinen Masse. Unter dem Mikroskop erkennt man gelbe, durchsichtige Krystalle. Schmp.  $169^\circ$ .

0,2295 g gaben 28,5 ccm N bei  $18^\circ$  und 736 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N_2$ (208):		Gefunden:
N	13,46	13,88 %.

**Benzophenonverbindung.** Milchsäurehydrazid und Benzophenon werden in 95 Prozent. Alkohol gelöst und die Mischung einige Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten fällt das Kondensationsprodukt krystallinisch aus, während unverändertes Benzophenon bzw. Hydrazid in Lösung

<sup>1)</sup> Ber. 35, 3240 (1902). Der dort angegebene höhere Schmp.  $185^\circ$  beruht auf einem Druckfehler. Curtius.

184 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

bleiben. Man filtriert ab, wäscht mit Äther aus und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose Kryställchen, welche aus Säulen oder Nadeln bestehen und bei 158—159° schmelzen. Löslich schon in der Kälte in absolutem Alkohol und in Benzol, unlöslich in Äther und in Wasser.

0,1575 g gaben 14,8 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (268):	Gefunden:
N 10,45	10,92 %.

Acetonverbindung. Eine wäßrige Lösung von Milchsäurehydrazid wird mit überschüssigem Aceton einige Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Beim Eindunsten hinterbleibt eine gelbbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten in eine klebrige Masse übergeht. Das Produkt konnte nicht fest erhalten werden. Schon beim Erwärmen mit Wasser tritt teilweiser Zerfall ein, indem Aceton abgespalten wird.

Acetessigesterverbindung. Wird durch mehrstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen Hydrazid und Acetessigester in alkoholischer Lösung und Abdestillieren des Alkohols zunächst als schmutzig weiße, klebrige Masse erhalten, welche in der Kälte fest wird. Das Produkt wird wiederholt mit Wasser verrieben, um das aus abgespaltenem Hydrazin und Acetessigester gleichzeitig gebildete Methylpyrazolon auszu ziehen, und dann zweimal aus 95 procent. Alkohol umkrystallisiert. Die schwach gelbe Substanz bildet beim Erhitzen gegen 200° Blasen, färbt sich schließlich rotbraun und schmilzt bei ungefähr 243°.

0,1380 g gaben 16,5 ccm N bei 16° und 738 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$ (216):	Gefunden:
N 12,96	13,53 %.

Symm. sekundäres Milchsäure-hydrazid,  
 $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

Läßt man das dickflüssige Milchsäurehydrazid lange Zeit stehen, so erstarrt es teilweise zu einer klebrigen Masse. Beim Aufstreichen auf Ton und Eintrocknen bleibt sekundäres Milchsäurehydrazid als fester, weißer Körper zurück. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle werden weiße, zusammenhängende Krusten erhalten.

Unter dem Mikroskop erkennt man rundliche, eisähnliche Aggregate, innerhalb deren undeutlich ausgebildete Krystalle liegen. Das Dihydrazid schmilzt bei  $151^{\circ}$  und löst sich leicht in Wasser und Essigäther, wenig in absolutem Alkohol und fast gar nicht in Äther und Benzol.

0,1799 g gaben 0,2708 g  $\text{CO}_2$  und 0,1132 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2146 g gaben 29,7 ccm N bei  $15^{\circ}$  und 761 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4$ (176):		Gefunden:
C	40,91	41,05 %
H	6,82	6,99 „
N	15,91	16,28 „

#### Milchsäure-azid, $\text{CH}_3\text{.CH(OH).CO.N}_3$ .

Die besten Ausbeuten an dieser leicht zersetzlichen Verbindung erhält man bei Anwendung nur kleiner Mengen Hydrazid und möglichst raschem Arbeiten.

15 g Milchsäurehydrazid und 11 g Natriumnitrit werden zusammen in 100 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit auf 5 kleine Erlenmeyerkölbchen gleichmäßig verteilt. Die Lösungen werden durch Eis gekühlt, auch Eisstückchen hineingeworfen, und dann mit dem doppelten Volumen Äther überschichtet. Unter fortwährender guter Kühlung und Umschütteln wird verdünnte Salzsäure in kleinen Mengen aus einer Bürette zugegeben. Stürmische Gasentwicklung ist dabei nicht zu vermeiden. Man hört mit dem Zusatz von Salzsäure auf, sobald ein in die wäßrige Flüssigkeit eingetauchter Glasstab Jodkaliumstärkepapier beim Betupfen blau färbt. Die ätherische Lösung des Azids wird vom Wasser getrennt und letzteres noch mehrmals ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge, welche viel Stickstoffwasserstoff enthalten, werden mit wenig Wasser gewaschen und durch ein trockenes, doppeltes Filter filtriert. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator hinterbleibt das Azid als gelbes Öl von äußerst scharfem Geruch. Die Ausbeute ist sehr gering. In die Flamme gebracht, verpufft das Azid nur schwach. Beim Aufbewahren entwickelt es stetig Blasen unter gleichzeitig sichtbarer Abnahme seiner Menge, bis nach verhältnismäßig kurzer Zeit überhaupt nichts mehr übrig bleibt. Es entstehen bei dieser Zersetzung des Milchsäureazids durch die Feuchtigkeit nur leichtflüchtige Produkte,

nämlich Acetaldehyd, Ammoniak, Stickstoff und Kohlensäure. Der Aldehyd kann dabei immer an seinem intensiven Geruch erkannt werden. Die wäßrige Lösung, in der das Azid dargestellt wurde, riecht, besonders beim Stehen, ebenfalls nach Aldehyd.

Milchsäure-anilid. Die ätherische Lösung von Milchsäureazid wird mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird aus dem Rückstand das unveränderte Anilin entweder durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Schütteln mit viel Wasser und wenig Äther entfernt. Die wäßrige Lösung wird eingedampft und das rohe Anilid mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die reine Substanz bildet weiße Krystalle, die bei  $58^{\circ}$  schmelzen, und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften der schon auf anderem Wege von Leipen<sup>1)</sup> und von Bischoff und Walden<sup>2)</sup> dargestellten Verbindung.

Milchsäure-p-toluidid. Entsteht analog aus Milchsäureazid und p-Toluidin in ätherischer Lösung. Das braun-gelbe Rohprodukt wird wiederholt aus heißem Benzol, zuletzt unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Weiße Krystalle, welche sich leicht zu seidenglänzenden Blättchen verfilzen. Schmp.  $102-103^{\circ}$  in Übereinstimmung mit den Angaben von Leipen<sup>3)</sup>, während Bischoff und Walden<sup>4)</sup> den Schmp.  $107^{\circ}$  fanden.

0,1079 g gaben 0,2657 g  $\text{CO}_2$  und 0,0688 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1158 g gaben 8,1 cem N bei  $18^{\circ}$  und 759 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (179):		Gefunden:
C	67,04	67,16 %
H	7,26	7,09 „
N	7,82	8,07 „

#### Milchsäureazid und Äthylalkohol.

(Bildung von Acetaldehyd und Allophansäureäthylester.)

Ein mit einem Tropftrichter versehenes Rundkölbchen von  $\frac{1}{4}$  Liter Inhalt wurde mit einem absteigenden Kühler ver-

<sup>1)</sup> Mon. 9, 48 (1888).

<sup>2)</sup> Mon. 9, 50 (1888).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 279, 73 (1894).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 279, 89 (1894).

bunden und die anschließende Vorlage in einer Kältemischung gekühlt. Der Kolben ward mit einer  $1\frac{1}{2}$ —2 cm hohen Schicht absoluten Alkohols gefüllt und in einem Wasserbad auf 45 bis 50° erwärmt. Die frisch dargestellten ätherischen Azidlösungen (aus im ganzen 8,5 g Milchsäurehydrazid) wurden durch den Tropftrichter zugegeben, und zwar jede Portion auf einmal, und dann noch so lange erwärmt, bis nichts mehr überging.

Die Flüssigkeit in der Vorlage bestand aus Äther, welcher, wie leicht am Geruch zu erkennen war, größere Mengen von Acetaldehyd enthielt. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas fiel Aldehydammoniak in farblosen Krystallen aus.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene alkoholische Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade eingeeengt. Schon dabei schied sich ein fester, weißer Körper ab, und beim Erkalten bildeten sich sternförmige Krystalle, welche unter dem Mikroskop farblose Nadeln zeigten. Sie wurden abgesaugt und erst mit wenig Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol schmolz der Körper bei 190°. Er besaß alle Eigenschaften des Allophansäureäthylesters. Ausbeute: 0,58 g.

- I. 0,1244 g gaben 0,1671 g CO<sub>2</sub> und 0,0674 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1072 g gaben 19,4 ccm N bei 11° und 760 mm.  
 II. 0,0977 g gaben 18,7 ccm N bei 20° und 754 mm.  
 III. 0,1511 g gaben 28,1 ccm N bei 15° und 757 mm.

	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (132):	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	36,36	36,63	—	— %
H	6,06	6,02	—	— "
N	21,22	21,57	21,72	21,70 „

#### Darstellung von $\beta$ -Oxypropionsäureestern.

Als Ausgangsmaterial diente käufliche  $\beta$ -Jodpropionsäure. Diese wurde mit feuchtem Silberoxyd zunächst in  $\beta$ -oxypropionsaures Silber und letzteres sodann durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Methyl- bzw. Äthyljodid in den Methyl- bzw. Äthylester der  $\beta$ -Oxypropionsäure übergeführt.

Die  $\beta$ -Jodpropionsäure wurde von Merck bezogen. Sie

## 188 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

muß möglichst rein sein und fast farblose, kleine Krystallblättchen vom Schmp.  $82^{\circ}$  bilden, die in heißem Wasser völlig löslich sind. Braungefärbte und großblättrige Präparate, die nach freiem Jod riechen und sich in Wasser nicht ohne Rückstand auflösen, sind wenig geeignet.

Eine hochcylindrische und breithalsige Präparatenflasche von  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt wird mit 20 g  $\beta$ -Jodpropionsäure und 150 ccm Wasser beschickt und in einem Wasserbade erwärmt. Gleichzeitig wird etwas mehr als die berechnete Menge feuchtes Silberoxyd dargestellt durch Fällung einer Lösung von 36—38 g Silbernitrat mit einer heiß gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd. Sobald sich die  $\beta$ -Jodpropionsäure in dem heißen Wasser gelöst hat, wird das frisch gefällte Silberoxyd in kleinen Portionen unter stetigem Umrühren hinzugegeben. Fast augenblicklich bildet sich der gelbe Niederschlag von Jodsilber. Hat man alles Silberoxyd eingetragen, so erwärmt man noch 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade. Trotz des Überschusses an Silberoxyd dauert es oft geraume Zeit, bis die Lösung neutral oder schwach alkalisch reagiert. Die so erhaltene Lösung von hydracrylsaurem Silber hat die Eigenschaft, einen Teil des entstandenen Jodsilbers aufzulösen. Fügt man Wasser hinzu, so entsteht eine gelbe Trübung, indem das Jodsilber je nach dem Grade der Verdünnung ganz oder teilweise ausfällt. Nach dem Erkalten setzt sich das Jodsilber und das überschüssige Silberoxyd am Boden des Gefäßes ab, und darüber steht die klare Lösung des Silbersalzes, welche durch gelöstes Jodsilber gelb gefärbt ist.

Man fügt nun 15 g Methyljodid bzw. 16 g Äthyljodid zu, verkorkt die Flasche und schüttelt zunächst nicht zu heftig. Sofort bildet sich unter Erwärmen neues Jodsilber. Man öffnet darauf vorsichtig die Flasche, läßt den Überdruck heraus, verschließt wieder und schüttelt von neuem. Dieses Verfahren wird einigemal wiederholt, damit kein allzugroßer Druck in der Flasche entstehen kann. Erst wenn die anfänglich heftige Reaktion aufgehört hat, schüttelt man die fest verschnürte Flasche noch 3—4 Stunden lang auf der Maschine. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung gewöhnlich beendet. Zur Prüfung wird eine kleine Probe abfiltriert, mit Salpetersäure schwach angesäuert und dann verdünnte Salzsäure zugetropft.

Es darf kein Niederschlag von Chlorsilber entstehen, höchstens ein schwaches Opalisieren.

Zunächst wird nun das unverbrauchte Alkyljodid entfernt mittels eines starken Gebläseluftstroms, den man auf die Oberfläche der Flüssigkeit richtet, und welcher das Methyl-, bzw. Äthyljodid in kurzer Zeit mit sich fortreißt. Dann gießt man die Lösung von den Silberniederschlägen ab und füllt die Flasche mit Äther, um die Niederschläge zu extrahieren. Die abgegossene Lösung, welche nicht klar zu sein braucht, wird mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Man nimmt dazu jenen Äther, den man zuvor mit den Silberrückständen durchgeschüttelt hat. Sowohl die Niederschläge in der Flasche, wie auch die wäßrige Lösung des Esters müssen wiederholt ausgeäthert werden. Der letzte ätherische Auszug darf beim Verdunsten nur noch ganz schwach den charakteristischen Geruch des  $\beta$ -Oxypropionsäureesters liefern. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden 24 Stunden lang über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt der rohe Ester als gelbe Flüssigkeit zurück.

Man erhält aus 20 g  $\beta$ -Jodpropionsäure im günstigsten Falle 2,5 g rohen  $\beta$ -Oxypropionsäuremethylester oder fast 3 g Äthylester, entsprechend 25% der Theorie. Bei der Destillation der rohen Ester geht nur etwa die Hälfte unzersetzt über.

$\beta$ -Oxypropionsäure-methylester,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ .

Unterwirft man den rohen Methylester der Destillation, so geht zwischen 177 und 184° bei 746 mm eine farblose Flüssigkeit über, welche aus der reinen Verbindung und Spuren von Acrylsäuremethylester besteht. Beim weiteren Erhitzen über 184° steigt das Thermometer rasch auf 195—196° (s. S. 191). Der so erhaltene Ester besitzt einen scharfen Geruch, welcher von Spuren Acrylsäureester herrührt und bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator verschwindet.

0,1352 g gaben 0,2267 g  $\text{CO}_2$  und 0,0912 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (104):		Gefunden:
C	46,15	45,73 %
H	7,70	7,50 „



Das spezifische Gewicht wurde wie folgt bestimmt: Ein Pyknometer vom Eigengewicht 1,4519 g wog, mit Ester gefüllt, 2,5805 g, mit destilliertem Wasser gefüllt, 2,4724 g. Die Versuchstemperatur betrug 16°. Da Wasser von 16° eine Dichte von 0,99898 besitzt, so berechnet sich daraus für den Ester eine solche von 1,105. Das spezifische Gewicht des isomeren  $\alpha$ -Oxypropionsäuremethylesters (Milchsäuremethylesters) beträgt 1,118.<sup>1)</sup>

$\beta$ -Oxypropionsäuremethylester, welcher bisher noch nicht beschrieben wurde, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch. Er mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther. Schon bei schwachem Erwärmen und auch bei längerem Aufbewahren zersetzt sich der Ester ein wenig und nimmt den schon erwähnten scharfen Geruch an. Erhitzt man ihn längere Zeit mit Wasser und dampft hierauf ein, so hinterbleibt sirupförmige Hydracrylsäure.

$\beta$ -Oxypropionsäure-äthylester,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Diese Verbindung wurde zuerst von Klimenko und Rafailowitsch<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Paracrylsäure mit absolutem Alkohol dargestellt. Sie fanden den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 185—190°. Wir beobachteten bei der Destillation obigen rohen Esters den gleichen Siedepunkt, konnten jedoch bis 192—193° auffangen; erst dann stieg das Thermometer rasch an. Unter 16 mm Druck destillierte der Ester langsam zwischen 110—120° über. In beiden Fällen wurden scharfriechende Destillate erhalten. Dieser scharfe Geruch, von Acrylsäureäthylester herrührend, verschwand beim Erwärmen im Vakuum auf 40—45°. Der reine Äthylester besitzt denselben charakteristischen Geruch wie der Methylester und bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischt.

I. 0,1463 g gaben 0,2680 g  $\text{CO}_2$  und 0,0991 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1622 g gaben 0,2962 g  $\text{CO}_2$  und 0,1109 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Schreiner, Ann. Chem. 107, 12, 21 (1879).

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 26, 413 (1894).

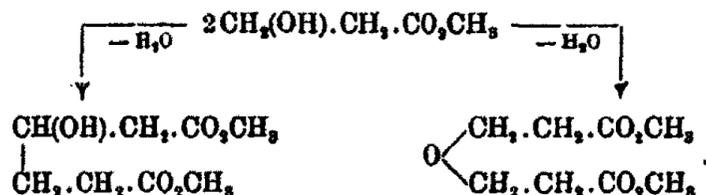
	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_8H_{10}O_5$ (118):		I.	II.
C	50,85		49,96	49,80%
H	8,47		7,53	7,60 „

$\beta$ -Oxypropionsäureäthylester wurde inzwischen noch auf anderem Wege erhalten, nämlich von Bouveault<sup>1)</sup> als Nebenprodukt bei der Elektrolyse des Natriumsalzes von Bernstein säuremonoäthylester, von Curtius und Müller<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -Amino propionsäureäthylester und salpetriger Säure und endlich von Blaise und Maire<sup>3)</sup> aus Formaldehyd, Bromessigester und Zink. Das letzte Verfahren ist wohl zur Darstellung des Esters am bequemsten.

#### Untersuchung der bei der Destillation des $\beta$ -Oxypropionsäuremethylesters auftretenden Zersetzungsprodukte.

Bei der Destillation des rohen Esters (s. S. 189) unter gewöhnlichem Druck geht zunächst die reine Verbindung zwischen 177—184° über. Dann steigt das Thermometer rasch auf 195°. Das bei 195—196° aufgefangene farblose Destillat wurde für sich untersucht. Frisch destilliert, besaß es einen scharfen Beigeruch, bei längerem Stehen im Vakuum-exsiccator wurde es fast geruchlos. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Die Konstitution dieser Verbindung konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen paßten nur annähernd auf die Formel  $C_8H_{14}O_5$  eines durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Hydracrylsäuremethylester möglicherweise zunächst entstehenden Paradipimalsäure- bzw. Dihydracrylsäuredimethylesters:



<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 29, 1044 (1903).

<sup>2)</sup> Ber. 37, 1276 (1904).

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [4] 3, 266 (1908).

192 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

- I. 0,1936 g gaben 0,3460 g CO<sub>2</sub> und 0,1097 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2211 g gaben 0,3978 g CO<sub>2</sub> und 0,1303 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> (190):	Gefunden:	
		I.	II.
C	50,53	48,74	49,07 %
H	7,37	6,30	6,55 „

Außerdem entstehen bei der Destillation des rohen Hydracrylsäuremethylesters und ebenso des Äthylesters schmierige und harzige Produkte, welche nicht weiter untersucht wurden.

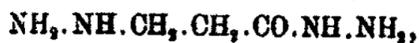
*β*-Oxypropionsäureester und Hydrazinhydrat.

I. Versuch.

*β*-Oxypropionsäureester, langsam zu überschüssigem Hydrazinhydrat hinzugefügt, mischt sich damit sofort unter sehr starker Wärmeentwicklung. Das Gemenge wurde noch einige Zeit lang erwärmt und dann das überschüssige Hydrazin durch Abdestillieren unter vermindertem Druck entfernt. Es hinterließ eine gelbe, schmierige Masse, welche mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt lieferte.

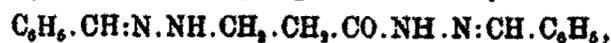
II. Versuch.

3 g *β*-Oxypropionsäureäthylester wurden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung allmählich unter Kühlung in 2 g frisch destilliertes Hydrazinhydrat eingetragen. Es trat Wärmeentwicklung und gleichzeitig starke Gasentwicklung auf, und die Flüssigkeit nahm einen ätherischen Geruch an. Letzterer verschwand allmählich wieder, und es begann sich ein fester, schwach gelb gefärbter Körper abzuscheiden. Er wurde nach dreitägigem Stehen in der Kälte abfiltriert. Die Substanz bildete seidenglänzende Schüppchen, welche sich bei 240° gelb färbten, ohne zu schmelzen, und in kaltem Wasser sehr leicht löslich waren. Die wäßrige Lösung reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Der Körper wurde nur in so geringen Mengen erhalten, daß er nicht umkrystallisiert und analysiert werden konnte. Die Analyse seines nachfolgend beschriebenen Benzalkondensationsproduktes macht es jedoch sehr wahrscheinlich, daß er *β*-Hydrazino-propionsäure-hydrazid,



darstellt.

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd schied sich ein weißes Kondensationsprodukt ab. Es wurde aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Krystalle färbten sich beim Erhitzen bei 220° zunächst gelb, bei noch höherer Temperatur dunkler und schmolzen etwas über 240°. Die Analyse ergab auf Dibenzal- $\beta$ -hydrazino-propionsäure-hydrazid,



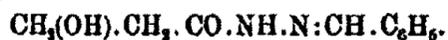
stimmende Zahlen.

0,1011 g gaben 16,5 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_4$ (294):	Gefunden:
N 19,05	19,07 %.

### III. Versuch.

2,6 g  $\beta$ -Oxypropionsäureäthylester und 2 g Hydrazinhydrat wurden in 60—80 ccm Wasser gelöst und unter 14—16 mm Druck das Wasser und zum Schluß auch das überschüssige Hydrazinhydrat allmählich abdestilliert. Der feste, gelbe Rückstand löste sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wäßrige Lösung gab mit Benzaldehyd eine geringe, schwach gelb gefärbte Ausscheidung, welche abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Dieses Produkt schmolz bei ungefähr 185° und zeigte bei der Analyse annähernd die erwartete Zusammensetzung eines Benzal- $\beta$ -oxypropionsäure-hydrazids,



0,0898 g gaben 12,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (192):	Gefunden:
N 14,58	16,12 %.

Beim Umkrystallisieren der rohen Benzalverbindung aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf fast 200°. Die umkrystallisierte Sustanz konnte aus Mangel an Material noch nicht untersucht werden.

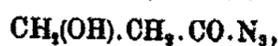
Die überaus schwierig zu beschaffenden, kleinen Mengen von Hydracrylsäureestern reichten bisher zu weiteren Versuchen nicht aus.

Versuche zur Darstellung von  $\beta$ -Oxypropionsäure-azid.

Das bei obigem III. Versuch aus dem Ester und Hydrazinhydrat zunächst entstandene feste Produkt, das, wenn auch

194 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

nur in geringer Menge,  $\beta$ -Oxypropionsäurehydrazid enthalten mußte, wurde in Wasser gelöst und mit einem Viertel seines Gewichts Natriumnitrit versetzt. Die wäßrige Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet und dann unter guter Kühlung verdünnte Salzsäure tropfenweise zugegeben. Die ätherische Lösung, welche  $\beta$ -Oxypropionsäure-azid,



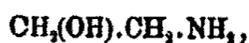
enthalten sollte, wurde zweimal mit Wasser gewaschen und dann durch ein trockenes, doppeltes Filter filtriert. Beim Verdampfen des Äthers im Vakuum blieben kaum sichtbare Spuren eines scharf riechenden Körpers zurück.

Mehrere solcher ätherischer Azidlösungen wurden mit absolutem Alkohol auf 40—50° erwärmt und so gleichzeitig der Äther verdampft. Beim Erkalten schieden sich keine Krystalle von Allophansäureäthylester ab. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieben geringe Mengen eines erstarrenden Körpers zurück, der, auf dem Wasserbad schwach erwärmt, wieder flüssig wurde. Ob dieser Körper das erwartete, auf anderem Wege bereits von Franchimont und Lublin<sup>1)</sup> dargestellte  $\beta$ -Oxyäthyl-urethan,



enthielt, konnte wegen der äußerst geringen Menge nicht festgestellt werden.

Das rohe Urethan wurde darum zur Überführung in  $\beta$ -Oxäthyl-amin (Aminoäthylalkohol),



mit verdünnter Salzsäure fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und hierauf die Flüssigkeit ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben kleine Öltröpfchen zurück, deren Eigenschaften indessen nicht mit dem von Knorr<sup>2)</sup> beschriebenen Äthanolamin übereinstimmten. Gleich dem letzteren lösten sie sich in Alkohol und verdünnten Säuren, unterschieden sich von demselben aber durch ihre Unlöslichkeit in Wasser. Es

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 21, 48 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. 30, 911 (1897).

gelang ferner nicht, das charakteristische Dibenzoylderivat<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung darzustellen.

### IX. Hydrazid und Azid der Diphenylglykolsäure.

[Bearbeitet von Alfred Goldberg.<sup>2)</sup>]

Diphenyl-glykolsäure-hydrazid,  
 $(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.NH_2$ .

Der erforderliche Benzilsäureäthylester wurde durch Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl folgendermaßen dargestellt:

50 g Benzilsäure werden in 300 ccm Wasser suspendiert und unter Umrühren so lange Ammoniak zugesetzt, bis klare Lösung eintritt. Die alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Salpetersäure ganz schwach angesäuert und mit der berechneten Menge Silbernitratlösung das in Wasser unlösliche Silbersalz ausgefällt. Letzteres wird abgesaugt, mit Alkohol, Äther und schließlich mit Benzol gewaschen und 12—24 Stunden lang bei 60—65° getrocknet. Das vollkommen trockene Salz wird in einem Kolben mit Rückflußkühler mit Äther zu einem Brei angerührt und unter Kühlung portionsweise das 1½fache der berechneten Menge Jodäthyl hinzugefügt. Da hierbei starke Erwärmung eintritt, so empfiehlt es sich, den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser zu kühlen. Das Reaktionsgemisch wird hierauf noch 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann 5—6 mal ausgeäthert und die ätherische Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat 12 Stunden lang getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers wird das zurückbleibende dickflüssige Öl im Vakuum destilliert. Siedep. 188 bis 190° bei 15 mm. Das farblose Destillat krystallisiert nach einiger Zeit in rhombischen Tafeln, die bei 34° schmelzen. Die Ausbeute an Benzilsäureester beträgt ca. 85% der Theorie.

Wie inzwischen Acree<sup>3)</sup> gezeigt hat, kann man den Ester einfacher und mit noch besserer Ausbeute nach der Esteri-

<sup>1)</sup> Ber. 30, 914 (1897).

<sup>2)</sup> Alfred Goldberg, „Hydrazid und Azid der Diphenylglykolsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Druck von C. W. Moriell.

<sup>3)</sup> Ber. 37, 2764 (1904).

fizierungsmethode von E. Fischer und Speier<sup>1)</sup> durch Kochen von Benzilsäure mit verdünnter alkoholischer Salzsäure darstellen.

Zur Überführung in Diphenylglykolsäurehydrazid werden 20 g Ester in absolutem Alkohol gelöst, mit 8 g Hydrazinhydrat versetzt und 2—3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die klare Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einer weißen Krystallmasse. Diese wird abgesaugt, mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 10—12 g Rohprodukt und daraus fast ebenso viel ganz reines Hydrazid, entsprechend einer Ausbeute von 53—63%.

0,1936 g gaben 0,3405 g CO<sub>2</sub> und 0,0711 g H<sub>2</sub>O.

0,1672 g gaben 17,5 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (242):		Gefunden:
C	69,42	69,51 %
H	5,79	5,91 „
N	11,57	11,80 „

Diphenylglykolsäurehydrazid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schneeweißen Nadeln, die bei 168—169° schmelzen. Es ist in warmem Alkohol und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich, in Äther fast und in Ligroin ganz unlöslich. Das Hydrazid reduziert alkoholische Silberlösung beim Kochen unter Bildung eines Silberspiegels. Es ist weder bei gewöhnlichem Druck noch im Vakuum destillierbar, da es sich schon wenige Grade über seinem Schmelzpunkt unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung kohligter Massen zersetzt.

Hydrochlorid. Das Hydrazid wird in möglichst wenig absolutem Alkohol suspendiert, das halbe Volumen Äther hinzugefügt und unter starker Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die zunächst entstehende Lösung erstarrt schließlich zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, mit ganz wenig eiskaltem absolutem Alkohol und viel trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Kali längere Zeit stehen gelassen. Ausbeute ungefähr 61%. Das Salz schmilzt bei 174—176° unter völliger Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin.

<sup>1)</sup> Ber. 28, 3252 (1895).

- I. 0,5544 g gaben 0,2781 g AgCl.  
 II. 0,5782 g gaben 0,2859 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{14}H_{14}O_2N_2$ , HCl (278,5):		I.	II.
Cl	12,75	12,41	12,34 %.

**Natriumsalz.** Eine Lösung des Hydrazids in möglichst wenig warmem Alkohol wird mit einer filtrierten konzentrierten Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol versetzt und zu der sich braun färbenden Flüssigkeit so lange alkoholfreier Äther zugefügt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Das abgesaugte und mit Äther gewaschene, sorgfältig getrocknete, bräunliche Produkt ließ sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen. Es schmilzt gegen 158—160°.

- 0,4958 g gaben 0,1205 g  $Na_2SO_4$ .  
 0,1659 g gaben 15,0 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_2Na$ (264):		Gefunden:	
Na	8,71		7,87 %
N	10,61		10,32 „

**Benzalverbindung.** Scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von 3 g Diphenylglykolsäurehydrazid in stark verdünntem Alkohol mit 1,3 g Benzaldehyd als flockiger Niederschlag ab. Versetzt man die Lösung des Kondensationsproduktes in warmem Alkohol mit heißem Wasser bis zur Trübung, so krystallisieren nach dem Erkalten weiße Nadeln aus, die bei 198° schmelzen. Sie sind in Alkohol sehr leicht löslich, in Äther und Benzol löslich und in Wasser und in Ligroin unlöslich.

- 0,1897 g gaben 14,5 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (330):		Gefunden:	
N	8,48		8,59 %.

**o-Oxybenzalverbindung.** 3 g Hydrazid werden in warmem Alkohol gelöst und 1,5 g Salicylaldehyd hinzugefügt. Die Oxybenzalverbindung krystallisiert nach einigen Stunden in weißen Nadeln aus. Diese werden abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Schmp. 244—245°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, ganz unlöslich in Wasser und Ligroin.



198 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

0,2107 g gaben 15,1 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (346):	Gefunden:
N 8,09	8,85 %.

Acetonverbindung. Wird durch Schütteln der verdünnten alkoholischen Lösung des Hydrazids mit Aceton dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Stark glänzende Täfelchen, die bei 190° schmelzen.

0,1865 g gaben 16,4 ccm N bei 19° und 762 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$ (282):	Gefunden:
N 9,93	10,18 %.

Acetophenonverbindung. Da Acetophenon sich mit dem Hydrazid in alkoholischer Lösung nur sehr langsam und unvollständig kondensiert, so schmilzt man am besten äquimolekulare Mengen der Komponenten direkt im Ölbad zusammen und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 160—170° unter öfterem Umrühren. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 180—181°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

0,1794 g gaben 13,1 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344):	Gefunden:
N 8,14	8,22 %.

Bei dem Versuch, die Benzophenonverbindung darzustellen, wurde auch bei direktem Erhitzen der Komponenten auf 170° das Hydrazid unverändert zurückerhalten; auch bei 270° trat keine Kondensation, sondern nur starke Zersetzung des Hydrazids unter Ammoniakentwicklung ein.

Acetessigesterverbindung. 3 g Diphenylglykolsäurehydrazid und ca. 2 g Acetessigester werden im Ölbad  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 160—180° erhitzt. Der beim Erkalten entstehende Krystallbrei wird auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so mikroskopisch kleine, weiße Prismen, die bei 114—115° schmelzen.

0,1507 g gaben 10,8 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_2$ (354):	Gefunden:
N 7,91	8,18 %.

Brenztraubensäureverbindung. Fällt beim Schütteln einer stark verdünnten alkoholischen Lösung von 3 g Hydrazid

mit 1 g Brenztraubensäure als voluminöser Niederschlag fast quantitativ aus und wird aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 197—198°.

0,1708 g gaben 18,7 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$ (312):	Gefunden:
N 8,97	9,08 %.

**Monoacetylverbindung.** Das Hydrazid wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und unter Kühlung und Zusatz von Kalilauge mit überschüssigem Essigsäureanhydrid geschüttelt. Der abgeschiedene weiße Körper bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße, blätterige Kryställchen vom Schmp. 192—194°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

0,1525 g gaben 14,2 ccm N bei 30° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2$ (284):	Gefunden:
N 9,86	10,02 %.

**Monobenzoylverbindung.** Entsteht analog obiger Acetylverbindung beim Schütteln der salzsauren Lösung des Hydrazids mit überschüssigem Benzoylchlorid unter Zusatz von Kalilauge und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmp. 156—157°. In Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich, in Benzol und Wasser schwer löslich, in Ligroin unlöslich.

0,1652 g gaben 0,4423 g  $CO_2$  und 0,0735 g  $H_2O$ .

0,1730 g gaben 12,6 ccm N bei 23° und 757 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4N_2$ (346):	Gefunden:
C 72,83	73,02 %
H 5,20	5,28 „
N 8,09	8,17 „ .

Symm. sekundäres Diphenyl-glykolsäure-hydrazid,  
 $(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.NH.CO.C(OH)(C_6H_5)_2$ .

3 g Diphenylglykolsäurehydrazid werden in heißem, stark verdünntem Alkohol gelöst und unter Kochen am Rückflußkühler portionsweise so lange festes Jod hinzugefügt, bis nur noch kaum Gasentwicklung zu bemerken ist. Beim Erkalten fällt eine blätterige, stark braun gefärbte Masse aus, die ab-

gesaugt und mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen wird. Das Rohprodukt wird, um es von unverändertem primärem Hydrazid zu befreien, in warmem absoluten Alkohol gelöst und etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt. Beim Erkalten bleibt das Monohydrazid als Hydrochlorid in Lösung, während das Dihydrazid in farblosen Nadeln ausfällt. Die Krystalle werden abgesaugt und mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen. Das Dihydrazid ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Benzol und Äther dagegen sehr schwer löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich. Es schmilzt bei 256—257°.

0,1636 g gaben 0,4469 g CO<sub>2</sub> und 0,0770 g H<sub>2</sub>O.

0,2314 g gaben 12,9 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (452):		Gefunden:
C	74,84	74,54 %
H	5,91	5,28 „
N	6,19	6,45 „

Die Substanz spaltet erst nach längerem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 120° Hydrazinsalz ab.

Bei dem Versuche, das Dihydrazid durch 4—5 stündiges Erhitzen des Monohydrazids mit der äquivalenten Menge Ester im Rohr auf 140—150° darzustellen, wurden die Ausgangsstoffe fast quantitativ unverändert zurückerhalten.

#### Diphenyl-glykolsäure-azid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CO.N<sub>3</sub>.

3 g Diphenylglykolsäurehydrazid werden in einem Erlenmeyerkolben in dem zweifachen Volumen Wasser suspendiert und etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt, so daß die klar gewordene Lösung eben sauer reagiert. Die Lösung des salzsauren Hydrazids wird nun in einer Kältemischung abgekühlt und vorsichtig eine verdünnte wäßrige Lösung von 1 g Natriumnitrit zutropfen gelassen. Jeder Tropfen erzeugt einen dicken, weißen Niederschlag, der sich aber beim Schütteln zusammenballt und eine harzige, an der Gefäßwandung fest anhaftende Masse bildet. Um diese von der Salzlösung zu trennen, wird die letztere abgegossen und mehrmals mit Eiswasser geschüttelt und abgewaschen. Das so erhaltene Diphenylglykolsäureazid ist in Alkohol und Äther spielend löslich, in ersterem schon in der Kälte unter Gasentwicklung. In Wasser ist es ganz unlöslich.

Von Natronlauge wird das Azid schon in der Kälte aufgenommen; die Flüssigkeit entwickelt beim Erwärmen kein Ammoniak. Säuert man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt Benzilsäure aus, die an ihrem Schmp. 150° erkannt wurde; in der Lösung ist Stickstoffwasserstoff enthalten.

#### Diphenylglykolsäureazid und Äthylalkohol.

##### a) Untersuchung der gasförmigen Zersetzungsprodukte.

In einem Kölbchen wurden 2 g Hydrazid wie oben in das Azid übergeführt, die Flüssigkeit abgegossen und das klebrige Produkt mit eiskaltem Wasser abgewaschen. In das Kölbchen, welches die harzige Masse des Azids enthielt, wurde nunmehr ein kleines Reagensglas mit flachem Boden derart hineingebracht, daß der darin enthaltene Alkohol mit dem Azid nicht in Berührung kam. Nun wurde das Kölbchen der Reihe nach mit kleinen Waschfläschchen, welche Silberlösung bzw. Barytwasser enthielten, verbunden. Von da aus führte ein enges Rohr in einen umgekehrten Meßzylinder bis oben hinein, der in einem Kropfzylinder mit Wasser stand. Die entwickelte Gasmenge konnte so direkt aus der Menge des verdrängten Wassers abgelesen werden. Nach beendeter Zusammenstellung des Apparates wurde durch Schütteln des Kölbchens das Reagensglas umgeworfen und der Alkohol dadurch mit dem Azid in Berührung gebracht. Die sofort beginnende Gasentwicklung war nach zehn Minuten langem schwachem Kochen beendet. Die Silberlösung schien nur schwach von ausgeschiedenem Stickstoffsilber getrübt, dagegen entstand im Barytwasser ein dicker Niederschlag von kohlen-saurem Barium. Im Meßzylinder wurde nach dem Erkalten des Apparates die entwickelte Gasmenge abgelesen.

I. Versuch: Erhalten	250	ccm N	} im Mittel 239 ccm N.
II. " "	225	" "	
III. " "	240	" "	

Da bei mehreren angestellten Versuchen die entstandenen Gas-mengen verschieden groß ausfielen, so muß angenommen werden, daß die Zersetzung des Azids nicht immer in gleicher Weise verläuft. Hierfür spricht auch der Umstand, daß die

Mengen des bei der Zersetzung neben dem Benzophenon entstehenden Diphenylglykolsäureamids, je nach dem Wassergehalt des Azids, verschiedene sind.

b) Untersuchung der festen Zersetzungsprodukte.

Die im Zersetzungskölbchen befindliche alkoholische Flüssigkeit wurde, um sie vom Wasser völlig zu befreien, mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, welches beim Stehen im Vakuumexsiccator zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde mit Ligroin ausgezogen, abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert, wobei rhombische Tafeln vom Schmp.  $154^{\circ}$  erhalten wurden. Die Substanz besaß alle Eigenschaften des von Klinger und Standke<sup>1)</sup> schon auf anderem Wege dargestellten Diphenylglykolsäureamids (Benzilsäureamids),



und zeigte bei der Analyse auch die erwartete Zusammensetzung.

- I. 0,1590 g gaben 0,4325 g  $\text{CO}_2$  und 0,0846 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1829 g gaben 10,1 ccm N bei  $15^{\circ}$  und 749 mm.  
 II. 0,1732 g gaben 0,4715 g  $\text{CO}_2$  und 0,0902 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1693 g gaben 9,3 ccm N bei  $15^{\circ}$  und 746 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (227):	I.	II.
C	74,01	74,18	74,24 %
H	5,73	5,91	5,79 "
N	6,16	6,37	6,31 "

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Verbindung mit Kalilauge verseift und die so entstehenden Mengen Ammoniak und Benzilsäure quantitativ bestimmt.

0,6 g Substanz wurden mit starker Kalilauge gekocht und das entweichende Ammoniak in überschüssiger titrierter Salzsäure aufgefangen. Die zurückbleibende alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und bis zur Bildung einer Krystallhaut auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Er-

<sup>1)</sup> Ber. 22, 1214 (1889).

kalten hatte sich ein reichlicher Niederschlag von Benzilsäure abgeschieden. Er wurde abgesaugt und gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzilsäure	0,603 g	0,48 g
Ammoniak	0,045 g	0,041 g

Die beim Ausziehen des rohen Diphenylglykolsäureamids mit Ligroin erhaltene Lösung wurde verdunsten gelassen, wobei ziemlich große, derbe Krystalle erhalten wurden. Diese wurden in wenig verdünntem Alkohol gelöst. Beim Kühlen der Lösung in Eiswasser fielen schöne, farblose Krystalle aus vom Schmp. 48—49°. Sie wurden durch ihre Eigenschaften und die Analyse als Benzophenon erkannt.

0,1760 g gaben 0,5523 g CO<sub>2</sub> und 0,0886 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O (182):	Gefunden:
C	85,71	85,59 %
H	5,49	5,59 „

Zur Identifizierung wurde das erhaltene Benzophenon endlich noch in das Oxim übergeführt. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den erwarteten Schmp. 140° und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

0,1679 g gaben 0,4885 g CO<sub>2</sub> und 0,0874 g H<sub>2</sub>O.  
0,1910 g gaben 12,0 ccm N bei 17° und 759 mm.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ON (197):	Gefunden:
C	79,19	79,35 %
H	5,58	5,78 „
N	7,11	7,28 „

Wird das frisch gefällte Azid, wie oben angegeben, nur mit eiskaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol verköcht, so erhält man mehr Benzophenon als Diphenylglykolsäureamid. Wird dagegen das Azid in Äther gelöst, die kalte ätherische Lösung schnell durch ein doppeltes Filter filtriert, wodurch also ziemlich viel Feuchtigkeit zurückgehalten wird, und dann mit Alkohol erwärmt, so entsteht umgekehrt mehr Diphenylglykolsäureamid als Benzophenon.

#### Diphenylglykolsäureazid und Wasser.

Wenn man das Azid mit Wasser bei Zimmertemperatur stehen läßt, so zerfließt es zu einem Öl, welches das Wasser

milchig trübt und sich allmählich unter Gasentwicklung und Bildung von Stickstoffwasserstoff zersetzt. Erwärmt man die Lösung, so scheidet sich ein krystallinisch erstarrendes Öl ab, welches als Benzophenon erkannt wurde. Das daraus zur Charakterisierung dargestellte Benzophenonoxim schmolz, wie oben, bei 140°. Gießt man die wäßrige Lösung von dem abgetrennten Öl ab und engt auf dem Wasserbade ein, so krystallisiert nach dem Erkalten Diphenylglykolsäureamid vom Schmp. 154° aus.

#### Diphenylglykolsäureazid und Ammoniak.

Übergießt man das frisch dargestellte und sorgfältig mit eiskaltem Wasser ausgewaschene Azid mit einem Überschuß von starkem wäßrigem Ammoniak, so wird nach kurzer Zeit die harzige Masse des Azids fest und zerfällt beim Zerdrücken mit einem Glasstabe zu einem weißen Pulver von Diphenylglykolsäureamid. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 154°. Auch ein Gemisch der Substanz mit dem bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol erhaltenen Amid schmolz bei der gleichen Temperatur.

0,1814 g gaben 9,8 ccm N bei 18° und 762 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_2N$ (227):	Gefunden:
N	6,26 %.
6,16	

#### Diphenyl-glykolsäure-n-propylamid, ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>C(OH).CO.NH.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

3 g Hydrazid wurden, wie S. 200 beschrieben, in das Azid übergeführt und letzteres nach dem Waschen mit Eiswasser in alkoholfreiem Äther gelöst. Die Lösung wurde mit der berechneten Menge n-Propylamin versetzt und über Natriumsulfat 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein schwach gelbliches Öl, das stark nach Stickstoffwasserstoffsäure roch und erst nach längerer Zeit im Vakuumexsiccator erstarrte. Der feste Rückstand wurde aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Bei schnellem Erkalten schied sich die Substanz zunächst ölig ab, durch sehr langsames Abkühlen dagegen entstanden weiße Täfelchen, die bei 80—82° schmolzen. Ausbeute: 0,9 g. Die

Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, in allen anderen, gewöhnlichen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslich.

0,1737 g gaben 8,3 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N$ (269):	Gefunden:
N 5,20	5,43 %.

Diphenyl-glykolsäure-diäthylamid,  
 $(C_6H_5)_2C(OH).CO.N(C_2H_5)_2$ .

Wurde gleich obigem n-Propylamid durch Umsetzung des Azids mit frisch destilliertem Diäthylamin zunächst als dickes Öl erhalten, das beim Reiben krystallinisch erstarrte, und bildete, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 95—96°.

0,1399 g gaben 0,3931 g  $CO_2$  und 0,0946 g  $H_2O$ .

0,1491 g gaben 6,7 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_2N$ (288):	Gefunden:
C 76,82	76,68 %
H 7,42	7,51 „
N 4,95	5,14 „

Diphenyl-glykolsäure-hydrazid,  
 $(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.NH_2$ . (Aus Diphenylglykolsäureazid.)

Die ätherische Lösung des Azids wurde tropfenweise mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat versetzt und der entstandene dicke Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen kleinen Nadelchen schmolzen bei 168° und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften des aus dem Ester nach S. 196 dargestellten Hydrazids.

0,1523 g gaben 15,5 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2N_2$ (242):	Gefunden:
N 11,57	11,70 %.

Diphenyl-glykolsäure-phenylhydrazid,  
 $(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.NH.C_6H_5$ .

Wurde analog den obigen Verbindungen durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Azid in ätherischer Lösung dargestellt. Das rötlich gefärbte Rohprodukt lieferte nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle weiße Nadeln, die bei 139—141° schmolzen.



206 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

0,1623 g gaben 0,4506 g CO<sub>2</sub> und 0,0806 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1507 g gaben 11,9 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (318):		Gefunden:
C	75,47	75,72 %
H	5,66	5,52 „
N	8,81	9,08 „

Diphenylglykolsäureazid und Anilin.

Beim Vermischen äquimolekularer Mengen des Azids und Anilins in ätherischer Lösung war keine Veränderung wahrnehmbar. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers trat mit einemmal eine ziemlich starke Gasentwicklung (Stickstoff neben Spuren von Kohlendioxyd) und zugleich Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auf. Der ölige Rückstand erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen Benzophenons wurde das Produkt mit kaltem Benzol gewaschen und dann aus viel heißem Benzol umkrystallisiert. Glänzende Blättchen vom Schmp. 146°. Die Substanz stellte nicht das erwartete Anilid dar, sondern erwies sich durch ihre Eigenschaften und die Analyse als Phenylharnstoff.

0,1504 g gaben 0,3407 g CO<sub>2</sub> und 0,0825 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1297 g gaben 23,4 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>2</sub> (136):		Gefunden:
C	61,76	61,78 %
H	5,88	6,10 „
N	20,59	20,39 „

Der ursprüngliche Benzolauszug des rohen Phenylharnstoffs wurde eingedampft und das zurückbleibende Benzophenon in das Oxim (Schmp. 140°) übergeführt.

Zur Charakterisierung des erhaltenen Phenylharnstoffs wurde daraus nach den Angaben von Steiner<sup>1)</sup> durch Erhitzen im Ölbad auf 150° Diphenylharnstoff dargestellt; letzterer bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom Schmp. 295°. Endlich wurde der Phenylharnstoff 3—4 Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 120°

<sup>1)</sup> Ber. 8, 519 (1875).

erhitzt und das abgespaltene Anilinsalz als Diazoaminobenzol und weiter als Aminoazobenzol identifiziert.

#### Diphenylglykolsäureazid und p-Toluidin.

Die Einwirkung von p-Toluidin auf das Azid wurde in gleicher Weise, wie die von Anilin, vorgenommen. Aus dem erhaltenen Gemenge von Benzophenon und p-Tolylharnstoff wurde ersteres mit warmem Benzol ausgezogen und der darin schwer lösliche p-Tolylharnstoff aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die in Übereinstimmung mit den Angaben von Walther und Wlodkowski<sup>1)</sup> bei 181—182° schmolzen.

0,1440 g gaben 23,5 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}ON_3$ (150):		Gefunden:
N	18,67	18,92 %.

Das aus dem benzolischen Filtrat erhaltene Benzophenon wurde wiederum als Oxim charakterisiert.

#### m-Nitrobenzoyl-semicarbazid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ .

Eine ätherische Lösung von Diphenylglykolsäureazid (aus 3 g Hydrazid) wurde zu einer Suspension der berechneten Menge m-Nitrobenzhydrazid (2,3 g) in Äther unter anhaltendem Schütteln hinzugefügt. Nach 12stündigem Stehen wurde das weiße, krystallinische Produkt abgesaugt, mit Benzol ausgezogen und dann aus viel Alkohol umkrystallisiert. m-Nitrobenzoyl-semicarbazid bildet feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 202 bis 203°. In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich, in Benzol fast, in Äther und Ligroin ganz unlöslich.

- I. 0,1480 g gaben 0,2260 g  $CO_2$  und 0,0480 g  $H_2O$ .  
0,1548 g gaben 33,2 ccm N bei 18° und 765 mm.  
II. 0,1401 g gaben 29,6 ccm N bei 17° und 765 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_9H_8O_4N_4$ (224):	I.	II.
C	42,86	43,10	— %
H	3,57	3,73	— "
N	25,00	24,94	24,68 "

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 59, 275 (1899).

Der Benzolauszug des Rohproduktes enthielt Benzophenon, das zur Identifizierung in das Oxim übergeführt wurde.

m-Nitrobenzoylsemicarbazid zerfällt bei der Hydrolyse mit Säuren in m-Nitrobenzoesäure, Kohlendioxyd, Hydrazin- und Ammonsalz.

0,6 g m-Nitrobenzoylsemicarbazid wurden im Rohr mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang auf 120° erhitzt, die ausgeschiedene m-Nitrobenzoesäure nach dem Verdünnen mit Wasser abgesaugt und gewogen. Schmp. 140—141°. Das Filtrat wurde teilweise neutralisiert, mit der berechneten Menge Benzaldehyd  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf der Maschine geschüttelt und das gebildete Benzaldazin mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand gleichfalls gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
m-Nitrobenzoesäure	0,44 g	0,37 g
Benzaldazin	0,55 g	0,42 g.

#### Diphenylglykolsäureazid und Benzamid.

Das aus 3 g Hydrazid dargestellte Azid wurde mit einer ätherischen Lösung von 1,3 g Benzamid versetzt, über Nacht stehen gelassen und hierauf der Äther abdestilliert. Der feste Rückstand wurde aus ziemlich viel Benzol einigemal umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Blättchen schmolzen bei 126° und erwiesen sich als unverändertes Benzamid. Seine Menge betrug 0,8 g.

0,1641 g gaben 16,8 ccm N bei 19° und 765 mm.

	Berechnet für $C_7H_7ON$ (121):	Gefunden:
N	11,57	11,84 %.

Die benzolischen Filtrate vom Benzamid wurden eingeeengt, wobei sich ein zweiter Körper ausschied. Dieser zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 154° und war Diphenylglykolsäureamid (vgl. S. 202).

0,1252 g gaben 6,8 ccm N bei 16° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2N$ (227):	Gefunden:
N	6,16	6,35 %.

In der Benzolmutterlauge des Benzilsäureamids wurde endlich Benzophenon als Oxim nachgewiesen.

## Diphenylglykolsäureazid und Glykokoll.

Das Azid (aus 2 g Hydrazid) wurde in eine alkalische wäßrige Lösung von 0,7 g Glykokoll allmählich eingetragen und so lange geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten war. Die etwas trübe Flüssigkeit wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen Nadeln vom Schmp. 150° waren stickstofffrei und bestanden aus Diphenylglykolsäure. Ein weiteres Produkt konnte nicht isoliert werden.

0,1486 g gaben 0,3858 g CO<sub>2</sub> und 0,0695 g H<sub>2</sub>O.

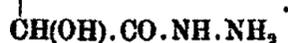
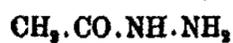
Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> (228):		Gefunden:
C	73,68	73,27 %
H	5,26	5,88 „

Ein in gleicher Weise angestellter Versuch, das Azid mit Harnstoff zu kondensieren, ergab ebenfalls nur Benzilsäure vom Schmp. 150°.

## X. Hydrazid und Azid der Äpfelsäure.

[Bearbeitet von Carl von Hofe.]

Äpfelsäure-dihydrazid,



Der erforderliche Äpfelsäurediäthylester wurde nach dem Verfahren von Anschütz<sup>1)</sup> folgendermaßen dargestellt: 50 g gepulverte Äpfelsäure werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols übergossen und unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 stündigem Stehen werden aus der erhaltenen Lösung überschüssiger Alkohol und Salzsäure im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt und nochmals mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach erneutem eintägigem Stehen werden Alkohol und Salzsäure wiederum im Vakuum aus dem Wasserbad abdestilliert und der zurückbleibende

<sup>1)</sup> Ber. 18, 1952 (1885).

210 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Ester aus dem Ölbad fraktioniert. Siedep.  $177^{\circ}$  unter 80 mm Druck. Ausbeute 46 g.

0,1818 g gaben 0,2486 g  $\text{CO}_2$  und 0,0875 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ (190):		Gefunden:
C	50,53	50,41 %
H	7,37	7,37 „

Zur Überführung in Äpfelsäuredihydrazid werden 20 g obigen Esters in 30 g Alkohol gelöst und 10,5 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) hinzugefügt. Die Mischung erwärmt sich, und schon nach kurzer Zeit fällt das Hydrazid als weißer Niederschlag aus. Dieser wird nach 6—8 stündigem Stehen abgesaugt und zunächst mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Das alkoholische Filtrat gibt beim Einengen unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat eine weitere Menge Hydrazid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Weißes, amorphes Pulver vom Schmp.  $177,5^{\circ}$ .

0,2301 g gaben 0,2503 g  $\text{CO}_2$  und 0,1295 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1300 g gaben 37,7 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ (162):		Gefunden:
C	29,63	29,67 %
H	6,17	6,25 „
N	34,57	33,94 „

Das Hydrazid ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton und nahezu unlöslich in Äther. Es reduziert schon in der Kälte Goldchloridlösung und ammoniakalische Silberlösung schnell, Fehlingsche Lösung dagegen nur langsam und wird von wäßriger oder alkoholischer Jodlösung sofort unter Stickstoffentwicklung angegriffen.

Dihydrochlorid. Man löst das Hydrazid in möglichst wenig warmem Wasser, kühlt mit Eis ab und fügt langsam einen großen Überschuß konzentrierter Salzsäure hinzu. Dabei fällt das Dihydrochlorid in zarten, weißen Nadeln aus, die sich auf Zusatz von absolutem Alkohol noch etwas vermehren. Schmp.  $189^{\circ}$  unter Aufschäumen. Das Salz war frei von Diammoniumchlorid und in Wasser sehr leicht löslich.

0,3274 g gaben 0,3964 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_3N_4, 2HCl$ (235):	Gefunden:
. Cl            30,21	29,95 %

Dibenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der Lösung des Hydrazids in wenig Wasser mit der berechneten Menge Benzaldehyd nach kurzer Zeit ab und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ein weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 164°. Die Substanz ist ziemlich löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser und Äther.

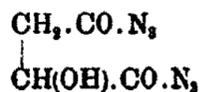
0,1563 g gaben 21,5 ccm N bei 15° und 764 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3N_4$ (338):	Gefunden:
N            16,57	16,20 %

Die Zimtaldehydverbindung wird in analoger Weise dargestellt und ist in Alkohol schwer löslich. Nach dem Umkrystallisieren daraus erhält man ein weißes, glänzendes, mikrokristallinisches Pulver, das bei 192° schmilzt.

Die Acetonverbindung wird durch Auflösen des Hydrazids in der erforderlichen Menge warmen Acetons und nachheriges Verdunsten des Lösungsmittels als weißes, hartes Krystallpulver vom Schmp. 168° erhalten. Das Produkt zerfällt leicht wieder in seine Komponenten.

#### Äpfelsäure-diazid,



2 g salzsaures Äpfelsäuredihydrazid werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit alkoholfreiem Äther überschichtet und unter Kühlung im Kältegemisch allmählich mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1,17 g Natriumnitrit derart versetzt, daß die Temperatur nicht über +5° steigt. Die wäßrige Flüssigkeit wird noch einigemal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator hinterbleibt das Azid als schwach gelb gefärbtes Öl von charakteristischem Geruch, das auch beim Abkühlen mit einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und sich bei längerem Stehen unter Gasentwicklung zersetzt.

Bringt man das Azid mit Wasser zusammen, so erfolgt in der Kälte nur langsam Gasentwicklung. Diese wird beim Erwärmen von etwa 80° an lebhafter. In den entweichenden Gasen läßt sich durch Kalkwasser Kohlensäure nachweisen. Die Lösung des Azids färbt sich dunkelgelb.

Amino-acetaldehyd,  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ .

(Aus Äpfelsäurediazid.)

Die ätherische Lösung des Azids wird nach 4 stündigem Trocknen mit Chlorcalcium mit absolutem Alkohol versetzt und am Rückflußkühler schwach erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei unter lebhafter Stickstoffentwicklung gelb. Darauf wird der Äther und die Hauptmenge des Alkohols vorsichtig abdestilliert und der Rest des Lösungsmittels im Vakuum-exsiccator verdunstet. Das zurückbleibende Urethan bildet ein braungelbes Öl, das von Säuren sehr leicht zersetzt wird. Übergießt man das Öl mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so entwickelt sich sofort lebhaft Kohlensäure.

24 g obigen Urethans wurden in einem mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehenen Kolben mit verdünnter Salzsäure übergossen und das hierbei in regelmäßigem Strome entweichende Kohlendioxyd über Wasser aufgefangen. Es wurden so fast 2 Liter Kohlendioxyd erhalten. Die salzsaure hellgelbe Lösung, welche das Hydrochlorid des Aminoacetaldehyds enthalten mußte, wirkte auf ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduzierend.

Zum Nachweis des entstandenen Aminoacetaldehyds wurde derselbe nach den Angaben von E. Fischer<sup>1)</sup> in Glyoxalphenylosazon übergeführt. Die salzsaure Flüssigkeit wurde zunächst mit der der angewandten Salzsäure entsprechenden Menge Natriumacetat versetzt und hierauf mit essigsaurem Phenylhydrazin<sup>2)</sup> (1 Teil salzsaures Phenylhydrazin und 1 1/2 Teile krystallisiertes Natriumacetat gelöst in 10 Teilen Wasser) längere Zeit auf 50° erwärmt. Die zuerst gebildete harzige Ausscheidung wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel nunmehr langsam ein gelbroter, krystallinischer Körper aus, dessen

<sup>1)</sup> Ber. 26, 95 (1893).

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ber. 17, 573 (1884).

Menge nach 24 stündigem Erwärmen nicht weiter zunahm. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,0805 g gaben 16,5 ccm N bei 21° und 764 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_4$ (298):		Gefunden:
N	28,58	28,46 %.

Das so erhaltene rohe Glyoxalphenylosazon schmolz schon bei 155°, während die reine Verbindung bei 169—170°<sup>1)</sup> und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther sogar erst bei 177° schmilzt. Doch wird, wie E. Fischer<sup>2)</sup> fand, dieser hohe Schmelzpunkt durch geringe Beimengungen, welche das Resultat der Analyse nicht beeinflussen, erheblich erniedrigt.

Es gelang weiter, aus der salzsauren Lösung des Urethans Aminoacetaldehyd auch als solchen in Form seines Chloroplatinats zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der ungelöst bleibende Salmiak wurde in Platinsalmiak übergeführt. Letzterer gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1285 g hinterließen beim Glühen 0,0561 g Pt.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$ (443,8):		Gefunden:
Pt	48,89	48,66 %.

Aus dem alkoholischen Filtrat vom Salmiak fielen nach dem Einengen auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid gelbe Nadelchen des Platinates des salzsauren Aminoacetaldehyds aus. Das Salz schien 4 Mol. Alkohol zu enthalten, während E. Fischer<sup>3)</sup> ein solches mit 2 Mol. Alkohol beschrieben hat.

0,0957 g hinterließen beim Glühen 0,0258 g Pt.

Berechnet für  $(CHO.CH_2.NH_2.HCl)_2PtCl_4 + 2C_2H_5O$  (619,8): Pt 31,48%.

Berechnet für  $(CHO.CH_2.NH_2.HCl)_2PtCl_4 + 4C_2H_5O$  (711,8): Pt 27,97%.

Gefunden: Pt 26,96%.

Nach Harries und Reichard<sup>4)</sup> liefert Allylaminchlorhydrat mit Ozon einen Aminoacetaldehyd, dessen Chloro-

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. 41, 76 (1908).

<sup>2)</sup> Ber. 26, 96 (1893).

<sup>3)</sup> Ebenda S. 94.

<sup>4)</sup> Ber. 37, 613 (1904).



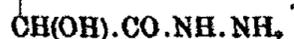
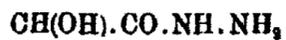
platinat keinen Alkohol enthält, sondern normal zusammengesetzt und in Wasser schwer löslich ist. Bei einer Nachprüfung fanden aber Harries und Petersen<sup>1)</sup>, daß der so entstehende salzsaure Aminoacetaldehyd in allen Eigenschaften mit dem zuerst von E. Fischer aus Aminoacetal gewonnenen übereinstimmt.

Obiges Chloroplatinat gab endlich in wäßriger Lösung beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon.

### XI. Hydrazid und Azid der Weinsäure.

[Bearbeitet von Christian Ohlgart.<sup>2)</sup>]

Weinsäure-dihydrazid,



Der erforderliche Weinsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Anschütz und Pictet<sup>3)</sup> dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt:

Siedep. 148° unter 9 mm Druck

„ 150° „ 11 „ „

„ 170° „ 26 „ „

Die Gewinnung von Weinsäuredihydrazid aus Weinsäureester haben bereits v. Rothenburg<sup>4)</sup> sowie Frankland und Slator<sup>5)</sup> kurz beschrieben. Wir verfahren folgendermaßen: Man bereitet eine Lösung von 108 g Weinsäurediäthylester in 100 ccm absolutem Alkohol, ferner eine Mischung von 60 g Hydrazinhydrat mit 100 ccm absolutem Alkohol. Letztere erhitzt man auf dem kochenden Wasserbade zum Sieden, während man die alkoholische Esterlösung aus einem Tropftrichter allmählich zufließen läßt. Hierbei scheidet sich das Hydrazid schon nach kurzer Zeit in weißen Kryställchen aus. Man erhitzt noch eine Zeitlang, läßt erkalten, saugt ab und wäscht

<sup>1)</sup> Ber. 48, 635 (1910).

<sup>2)</sup> Christian Ohlgart, „Das Hydrazid und Azid der Weinsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

<sup>3)</sup> Ber. 13, 1176 (1880).

<sup>4)</sup> Ber. 26, 2058 (1898).

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 83, 1363 (1903).

mit absolutem Alkohol und wenig Äther aus. Die Ausbeute betrug 88,1 g Hydrazid, entsprechend 99% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von  $\frac{4}{5}$  Vol. Alkohol und  $\frac{1}{5}$  Vol. Wasser werden farblose Nadelchen erhalten, die in Übereinstimmung mit der Angabe von v. Rothenburg bei 183° schmelzen.

0,1905 g gaben 0,1878 g CO<sub>2</sub> und 0,0989 g H<sub>2</sub>O.  
0,1625 g gaben 46,6 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (178):		Gefunden:
C	26,97	26,81 %
H	5,62	5,77 "
N	31,46	31,40 "

Dihydrochlorid. Man löst 2 Teile Hydrazid in 3 Teilen kaltem Wasser und versetzt die Lösung unter fortwährendem Umschütteln und unter Kühlung in kleinen Portionen mit überschüssiger gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure. Hierbei fällt das Salz in kleinen, weißen Kryställchen aus. Diese werden nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Leicht löslich in Wasser, etwas in 95 prozent. Alkohol, unlöslich in Äther.

I. 0,3977 g gaben 0,4462 g AgCl.  
II. 0,1066 g gaben 0,1192 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> , 2HCl (251):		I.	II.
Cl	28,29	27,76	27,84 %

Dibenzalverbindung. Wurde bereits von v. Rothenburg<sup>1)</sup> sowie von Frankland und Slator<sup>2)</sup> durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd dargestellt. Die Kondensation verläuft ebensogut auch in wäßrig-alkoholischer Lösung. 3,0 g Hydrazid werden in 100 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und absolutem Alkohol gelöst und mit 3,6 g Benzaldehyd in demselben Lösungsmittel gut gemischt. Die klare Flüssigkeit scheidet schon beim Anwärmen auf dem Wasserbad einen reichlichen Niederschlag aus. Nach weiterem 2—3 stündigem Erhitzen ist die Reaktion

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2058 (1893).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 83, 1964 (1903).

216 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

beendet. Man filtriert und wäscht zuerst mit 50 Prozent., dann mit absolutem Alkohol aus. Schmp. 225°, wie auch v. Rothenburg fand.

0,1608 g gaben 0,3583 g CO<sub>2</sub> und 0,0756 g H<sub>2</sub>O.  
0,1155 g gaben 16,1 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> (354):		Gefunden:
C	61,02	60,77 %
H	5,08	5,22 „
N	15,82	15,72 „

Di-o-oxybenzalverbindung. Entsteht analog der Di-benzalverbindung durch Kondensation des Hydrazids mit 2 Mol. Salicylaldehyd in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung als gelblichweißer Niederschlag. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Eisessig und Äther. In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz leicht auf; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt sie unverändert wieder aus. Gelblichweißes Pulver, das bei 261° schmilzt.

0,1766 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> (386):		Gefunden:
N	14,51	14,58 %

Di-p-methoxybenzalverbindung. Scheidet sich beim Vermischen der Lösungen berechneter Mengen Hydrazid (1 Mol.) und Anisaldehyd (2 Mol.) in 50 Prozent. Alkohol rasch ohne besonderes Erwärmen als weißer Niederschlag ab. Das Rohprodukt ist nach dem Absaugen, Auswaschen mit verdünntem und dann mit absolutem Alkohol und Trocknen im Vakuum analysenrein. Lockeres, feines, weißes Pulver, das bei 231° schmilzt. Es ist in heißem Alkohol wenig löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich.

0,1314 g gaben 15,4 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> (414):		Gefunden:
N	13,53	13,72 %

Dipiperonalverbindung. Wird aus den Komponenten in 50 Prozent. Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade als weißer, voluminöser Niederschlag erhalten und bildet, aus sehr viel absolutem Alkohol umkrystallisiert, gelblichweiße, schöne Blättchen, welche bei 216° unter Aufschäumen schmelzen.

Die Substanz ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich.

0,0506 g gaben 5,6 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_6N_4$ (442):	Gefunden:
N 12,67	12,53 %.

Dicinnamylidenverbindung. Ihre Darstellung aus dem Hydrazid und Zimtaldehyd ist der der Piperonalverbindung ganz analog. Gelbes Pulver, das bei 218° schmilzt. Es konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol nicht umkrystallisiert werden.

0,2002 g gaben 24,4 ccm N bei 21,5° und 752 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4N_4$ (408):	Gefunden:
N 13,79	13,69 %.

Di-m-nitrobenzalverbindung. Entsteht, wie die beiden vorigen Verbindungen, durch Kondensation des Hydrazids mit m-Nitrobenzaldehyd in 50 Prozent Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man eine weiße, feinkörnige Substanz. Etwas löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, so gut wie unlöslich in Äther. Schmp. 210°.

0,1247 g gaben 20,4 ccm N bei 14° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6N_6$ (444):	Gefunden:
N 18,92	18,99 %.

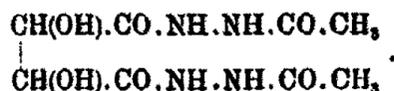
Diacetessigesterverbindung. 5 g Hydrazid werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge (7,3 g) Acetessigester längere Zeit kräftig geschüttelt. Es tritt bald eine nicht unbedeutende Erwärmung ein. Zugleich trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit und ist in kurzer Zeit zu einem weißen Brei erstarrt. Er wird scharf abgesaugt, mit wenig Alkohol, dann mit Äther gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Da die Substanz in Wasser, wie in Acetessigester leicht löslich ist, muß man bei der Darstellung einen Überschuß von beiden vermeiden. Krystallines, farbloses Pulver, welches bei 151° schmilzt und in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Äther unlöslich ist.

218 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

0,1091 g gaben 13,1 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_6N_4$ (402):		Gefunden:
N	13,98	14,18 %.

Diacetyl-weinsäure-dihydrazid,



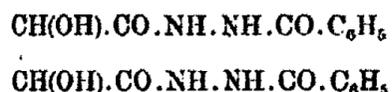
2 g Weinsäuredihydrazid werden fein zerrieben, in einem Kölbchen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen und nach tüchtigem Umschütteln einige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch erstarrt zu einem dicken Brei. Man läßt erkalten, preßt die Masse auf Ton gut ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Zarte, verfilzte, weiße Nadelchen vom Schmp. 216°. Leicht löslich in Wasser und Eisessig, weniger in verdünntem, schwer in absolutem Alkohol und unlöslich in Äther.

0,1621 g gaben 0,2180 g  $CO_2$  und 0,0818 g  $H_2O$ .

0,0994 g gaben 17,9 ccm N bei 15,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_8H_{14}O_6N_4$ (262):		Gefunden:
C	36,64	36,68 %
H	5,34	5,60 „
N	21,37	21,05 „

Dibenzoyl-weinsäure-dihydrazid,



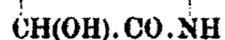
Eine Lösung von 2 g Hydrazid in 50 ccm kaltem Wasser wird mit 3,16 g Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge so lange geschüttelt, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich zu kleinen Kügelchen zusammenballt. Man läßt noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang stehen, filtriert dann ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und preßt auf Ton ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol werden schöne, kleine, grauweiße Kryställchen erhalten, die bei ca. 200° sich braun färben und bei 219° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. In Wasser und Äther ist die Substanz unlöslich.

Curtius: Die besonderen Reaktionen etc. 219

- I. 0,0680 g gaben 8,45 ccm N bei 25° und 760 mm.  
 II. 0,0795 g gaben 10,1 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für	Gefunden:	
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> (386):	I.	II.
N      14,51	13,87	14,29 %.

Cyclisches sekundäres Weinsäure-hydrazid,



1 Teil Weinsäuredihydrazid wird in 3 Teilen Wasser gelöst und die Flüssigkeit unter Erwärmen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen mit einer Lösung von 1 Teil Jod in 10 Teilen absolutem Alkohol versetzt. Anfangs tritt rasche Entfärbung unter starker Gasentwicklung ein; später verlangsamt sich die Reaktion. Zugleich fällt ein farbloser, fein krystallinischer Niederschlag aus. Wenn die Flüssigkeit einen nicht mehr verschwindenden, gelben Farbenton angenommen hat, hört man mit dem weiteren Zusatz von Jodtinktur auf. Nach mehrstündigem Digerieren wird der Niederschlag heiß abgesaugt und gut mit warmem Wasser gewaschen. Die schwer auszuwaschende, stearinartige Masse wird beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure spröde und liefert beim Zerreiben ein hartes, gelbliches Pulver. Das Rohprodukt beginnt bei 220° sich zu bräunen, färbt sich mit steigender Temperatur immer dunkler und sintert bei 280° zu einer schwarz-braunen Masse zusammen, schmilzt aber noch nicht bei 300°. Es ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen leicht in Natronlauge, Ammoniak und konzentrierter Schwefelsäure. Aus der alkalischen nicht zu verdünnten Lösung wird durch Salzsäure die Substanz als weißes Pulver wieder abgeschieden. In der schwefelsauren Lösung entsteht auf Zusatz von Wasser derselbe farblose Niederschlag. Die Substanz entfärbt Bromwasser schon in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in der gerade erforderlichen Menge kalter Natronlauge mittlerer Konzentration gelöst, die Flüssigkeit von etwaigen Unreinigkeiten abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, wiederholt mit Wasser angerieben

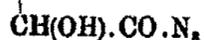
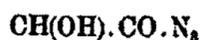
220 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

und ebenso oft wieder abgesaugt, endlich sorgfältig mit viel Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Analysen I und II wurden mit dem Rohprodukt, die Analysen III und IV mit der umgefällten Substanz ausgeführt.

- I. 0,1608 g gaben 0,1839 g CO<sub>2</sub> und 0,0716 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1089 g gaben 19,8 ccm N bei 25° und 757 mm.  
 II. 0,1262 g gaben 0,1370 g CO<sub>2</sub> und 0,0581 g H<sub>2</sub>O.  
 0,0727 g gaben 12,15 ccm N bei 20° und 757 mm.  
 III. 0,1479 g gaben 0,1557 g CO<sub>2</sub> und 0,0736 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2118 g gaben 42,8 ccm N bei 23° und 747 mm.  
 IV. 0,3674 g gaben 0,3890 g CO<sub>2</sub> und 0,1612 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden:			
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (146):		I.	II.	III.	IV.
C	82,88	81,29	79,61	78,71	78,88 %
H	4,11	4,96	5,12	5,53	4,87 „
N	19,18	20,01	19,05	22,43	— „

Weinsäure-diazid,



Eine Lösung von 5 g salzsaurem Hydrazid (s. S. 215) in 10 ccm Wasser wird mit 200 ccm Äther überschichtet und unter guter Kühlung und fortwährendem Umschütteln eine eiskalte Lösung von 3 g Natriumnitrit (etwas mehr als die berechnete Menge) in 15 ccm Wasser langsam zutropfen gelassen. Hierbei bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Anfangs ist keine Gasentwicklung zu beobachten; erst nachdem etwa die Hälfte der Nitritlösung zugegeben, treten kleine Gasbläschen auf. Das Reaktionsgemisch wird noch ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde lang in der Kälte stehen gelassen, dann die ätherische Lösung des Azids von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch etwa dreimal mit kleinen Mengen Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge filtriert man durch ein vorher bei 100° getrocknetes Doppelfilter und dunstet sodann im Vakuumexsiccator bis auf einen kleinen Rest von öligem Konsistenz ein, wobei sich noch ein Teil des vom Äther aufgenommenen Wassers in Tropfen abscheidet. Die konzentrierte ätherische Lösung wird nunmehr von den Wassertropfen auf ein großes Uhrglas abgegossen und an freier Luft in der Kälte (am besten bei

Winterkälte) stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das Azid in farblosen, teils derben, tafelförmigen, teils konzentrisch-strahligen Krystallen aus, welche im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure völlig getrocknet werden. Ausbeute: 2,5 g trockenes Azid, entsprechend 62,7%.

Weinsäurediazid schmilzt bei 66° unter starkem Aufschäumen. Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es lebhaft. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht, in Äther etwas schwerer löslich, in Chloroform, Benzol und Ligroin unlöslich. Beim Erwärmen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung findet lebhaft Gasentwicklung statt. Im Exsiccator halten sich die trockenen Krystalle zunächst unverändert. Beim Öffnen des Gefäßes bemerkt man den betäubenden Geruch des verdampfenden Körpers, den man auch schon bei der Darstellung wahrnehmen kann. Die Substanz wurde wegen der Explosionsgefahr nicht analysiert.

Weinsäure-dianilid. Eine aus 5 g salzsaurem Hydrazid frisch bereitete ätherische Lösung von Weinsäureazid wird zum Trocknen ca. 10 Minuten mit Chlorcalcium geschüttelt, filtriert und das Filtrat mit 7,4 g frisch destillierten Anilins (4 Mol.) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich das Anilid langsam in feinen, weißen Nadelchen aus. Nach 5 stündigem Erhitzen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Erhalten wurden 1,2 g. Die Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 260°.

0,0947 g gaben 0,2216 g CO<sub>2</sub> und 0,0469 g H<sub>2</sub>O.

0,1481 g gaben 12,7 ccm N bei 27° und 748,5 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (300):		Gefunden:
C	64,00	63,82 %
H	5,33	5,50 „
N	9,33	9,32 „

Weinsäuredianilid wurde auf anderem Wege bereits mehrfach dargestellt. Die Angaben über den Schmp. schwanken von 255—256° bis zu 263—264°.

Weinsäure-di-p-toluidid. Entsteht ganz analog obigem Anilid bei längerem Erwärmen der ätherischen Lösung des Azids mit p-Toluidin und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, zarte, weiße, filzige Nadelchen vom Schmp. 264°.



## 222 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

0,1690 g gaben 12,5 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_2$ (228):	Gefunden:
N            8,54	8,68 %.

Auch diese Verbindung ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Der Schmelzpunkt wird merkwürdig verschieden angegeben, nämlich zu 230°, 240° und 264°.

### Glyoxal aus Weinsäurediazid.

#### I. Darstellung durch Zersetzen des Azids mit Alkohol.

Eine frisch bereitete ätherische Azidlösung (aus 12,5 g salzsaurem Hydrazid) wird 10 Minuten unter Eiskühlung über Chlorcalcium getrocknet, filtriert und das Filtrat (600 ccm) mit dem halben Volumen über Kalk destillierten absoluten Alkohols auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Gasentwicklung 5—6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die fast farblos gebliebene alkoholisch-ätherische Lösung wird im Vakuum bei 30—40° eingedampft. Man nimmt den Rückstand mit 30—40 ccm kaltem Wasser auf und filtriert von geringen Verunreinigungen ab. Auf Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin (s. S. 212 Anm. 2) scheidet sich nunmehr schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schön hellgelber, flockiger Niederschlag von Glyoxalphenylosazon ab. Er wird nach einstündigem Erwärmen auf 40—50° abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug bestenfalls nur 0,7 g, entsprechend einer Ausbeute von 6%. Zu einem Pulver zerrieben, färbte sich die Substanz beim Liegen im Exsiccator oder an der Luft nach einigen Tagen schön orangerot. Das Rohprodukt zeigte den Schmp. 160 bis 165°. Durch Umkrystallisieren der frisch dargestellten Substanz aus einer Mischung von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Wasser wurden glänzende, goldgelbe bis braungelbe Blättchen erhalten. Ein besonders reines Präparat schmolz bei 172° (vgl. S. 213 Anm. 1 und 2).

Die nachstehende Analyse I wurde mit dem Rohprodukt, die Analysen II, III und IV mit aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt.

- I. 0,1656 g gaben 88,2 ccm N bei 19° und 754 mm.  
 II. 0,1204 g gaben 0,8111 g CO<sub>2</sub> und 0,0669 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2096 g gaben 43,8 ccm N bei 19° und 750 mm.  
 III. 0,1250 g gaben 0,3252 g CO<sub>2</sub> und 0,0708 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2668 g gaben 55,6 ccm N bei 18° und 744 mm.  
 IV. 0,1375 g gaben 0,8574 g CO<sub>2</sub> und 0,0744 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:			
	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (238):	I.	II.	III.	IV.
C	70,59	—	70,47	70,96	70,89 %
H	5,88	—	6,17	6,29	6,01 „
N	23,53	22,86	23,70	23,55	— „

Aus der wäßrigen Mutterlauge scheiden sich beim Stehen noch weitere, kleine Mengen Osazon aus, die aber braun gefärbt und schon stark verunreinigt sind.

## II. Darstellung durch Zersetzen des Azids mit Wasser.

Aus 12,5 g salzsaurem Hydrazid gewonnenes festes Azid oder dessen konzentrierte ätherische Lösung wird mit 50 ccm Wasser aufgenommen und erst allmählich und schließlich auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei lebhaftere Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure, auch etwas Stickstoffwasserstoffsäure, wahrgenommen werden kann. Meist bleibt die Flüssigkeit dabei, insbesondere bei Anwendung des konzentrierten ätherischen Azidauszuges, nahezu farblos. Anderenfalls ist die Lösung nach dem Erhitzen schwach gelb bis rot gefärbt. Nach dem Erkalten filtriert man von einem geringen Niederschlag ab und versetzt das Filtrat mit einer aus 3 g salzsaurem Phenylhydrazin bereiteten frischen essigsäuren Phenylhydrazinlösung. Es entsteht sofort ein citronengelber, flockiger Niederschlag. Man erwärmt die Flüssigkeit noch eine Stunde auf 50°, läßt erkalten und saugt ab. Das so erhaltene Glyoxalphenylosazon war vollkommen identisch mit dem bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol gewonnenen Körper. Schmp. 166° unter vorherigem Sintern. Erhalten wurden 0,8 g Osazon, entsprechend einer Ausbeute von 6,7%. Das Rohprodukt gab nach dem Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 172°.

224 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

0,2139 g gaben 0,5548 g CO<sub>2</sub> und 0,1194 g H<sub>2</sub>O.  
0,1407 g gaben 28,9 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (238):		Gefunden:
C	70,59	70,74 %
H	5,89	6,20 „
N	23,53	23,60 „

Ein zum Vergleich aus käuflichem Glyoxalnatriumbisulfit und essigsaurem Phenylhydrazin dargestelltes Präparat von Glyoxalphenylosazon sinterte in rohem Zustande stark bei 165° und schmolz bei 170°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren, zuerst aus gewöhnlichem Alkohol und dann aus verdünntem (gleiche Vol. Alkohol und Wasser), stieg der Schmp. auf 171°.

Salzsaures Weinsäuredihydrazid läßt sich auch unmittelbar, ohne vorherige Isolierung des Azids, aber mit bedeutend schlechterer Ausbeute in Glyoxal überführen. Eine Lösung von 12,5 g salzsaurem Hydrazid in 50 ccm Wasser wird langsam, wie S. 220 angegeben, jedoch ohne mit Äther zu übersichten, mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Das entstehende Azid bleibt dabei im Wasser gelöst. Man erwärmt die Flüssigkeit ca. eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierbei tritt lebhafte Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure ein. Die erkaltete und filtrierte Flüssigkeit gibt auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin sofort einen gelben Niederschlag von Glyoxalphenylosazon. Erhalten wurden 0,4 g, entsprechend einer Ausbeute von nur 3,4%. Kocht man die wäßrige Lösung, die das Azid enthält, zuerst mit verdünnter Salzsäure, stumpft dann mit Soda und Natriumacetat ab und fügt endlich essigsaures Phenylhydrazin hinzu, so fällt überhaupt kein Osazon mehr aus.

Glyoxalosotetrazon aus Weinsäurediazid. Das bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol erhaltene Osazon wurde zur weiteren Charakterisierung nach v. Pechmann<sup>1)</sup> in das zugehörige Osotetrazon übergeführt. 0,8 g Osazon wurden mit einer Lösung von 0,7 g Kaliumbichromat in 10 ccm Wasser übergossen, 2 g 50prozent. Essigsäure hinzugefügt und das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Aufschäumen färbte sich das Osazon dunkelrot. Nach dem

<sup>1)</sup> Ber. 21, 2755 (1888).

Verdünnen mit 50 ccm kaltem Wasser wurde das gebildete Osotetrazon abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt vom Schmp. 138° lieferte, aus heißem verdünntem Alkohol (gleiche Vol. Alkohol und Wasser) umkrystallisiert, prachtvoll metallisch glänzende, bordeauxrote Nadelchen vom Schmp. 140°.

- I. 0,1740 g gaben 0,4547 g CO<sub>2</sub> und 0,0821 g H<sub>2</sub>O.  
0,0779 g gaben 16,9 ccm N bei 26° und 752 mm.  
II. 0,1905 g gaben 0,4974 g CO<sub>2</sub> und 0,0902 g H<sub>2</sub>O.  
0,1253 g gaben 26,3 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> (236):	Gefunden:	
		I.	II.
C	71,19	71,27	71,21 %
H	5,08	5,24	5,26 „
N	23,73	23,81	23,84 „

Ein zum Vergleich aus Glyoxalnatriumbisulfit gewonnenes Glyoxalosotetrazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 138°. Durch weiteres Umkrystallisieren stieg der Schmp. auf 148° und blieb von da an konstant. v. Pechmann gibt 152° an.<sup>1)</sup>

Glyoxal-p-nitrophenylosazon aus Weinsäure Diazid. Das Azid (aus 12,5 g salzsaurem Hydrazid) wird, wie S. 223 angegeben, mit Wasser zersetzt und die erkaltete, filtrierte Flüssigkeit mit einer Lösung von 2 g p-Nitrophenylhydrazin in 30 ccm Eisessig vermischt. Hierbei bildet sich sofort ein ziegelroter, krystallinischer Niederschlag. Man läßt noch 24 Stunden lang stehen und saugt dann ab. Die Ausbeute beträgt nur 0,9 g oder 5,5%. Das Rohprodukt wird zunächst mit einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Wasser ausgekocht, darauf in heißem Pyridin gelöst und mittels Toluol wieder gefällt. Die Substanz gab mit alkoholischem Kali eine tiefblaue Lösung, Bambergersche Reaktion auf Nitrophenylosazone.<sup>2)</sup> Schmp. 308°.

0,1665 g gaben 36,5 ccm N bei 15° und 752 mm.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> (328):	Gefunden:
N	25,61	25,41 %

<sup>1)</sup> Ber. 21, 2756 (1888).

<sup>2)</sup> Ber. 32, 1806 (1899).

226 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Die gleiche Verbindung wurde von Wohl und Neuberg<sup>1)</sup> aus Glykolaldehyd und p-Nitrophenylhydrazin dargestellt, die den Schmp. 311° fanden.

Glyoxalbenzoylosazon aus Weinsäurediazid. Die gleiche glyoxalhaltige Lösung, wie sie zu der Darstellung obigen p-Nitrophenylosazons verwandt wurde, gibt beim Vermischen mit einer Lösung von 2 g Benzhydrazid in 20 ccm Wasser sofort einen weißen, flockigen Niederschlag. Dieser wird nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Rohprodukt ist analysenrein. Die Ausbeute betrug etwa 0,7 g oder 4,8%. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des zuerst von Pinkus<sup>2)</sup> dargestellten Glyoxalbenzoylosazons.

0,1267 g gaben 0,3038 g CO<sub>2</sub> und 0,0569 g H<sub>2</sub>O.  
0,2537 g gaben 41,9 ccm N bei 17° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (294):		Gefunden:
C	65,31	65,39 %
H	4,76	4,99 „
N	19,05	19,17 „

Glyoxal-m-nitrobenzoylosazon,

CH:N.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>

CH:N.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>

1 g m-Nitrobenzhydrazid wird in 50 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst und mit einer durch Erhitzen zersetzten, wäßrigen Lösung von Weinsäurediazid (aus 12,5 g salzsaurem Hydrazid) vermischt. Es entsteht sofort ein feiner, weißer Niederschlag. Man läßt noch 24 Stunden lang stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und kocht dann zur Entfernung etwa beigemengten m-Nitrobenzhydrazids mit 100 ccm Alkohol aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Glyoxal-m-nitrobenzoylosazon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Es bildet ein feines, schwer verbrennliches Pulver, welches bei 320° unter Zersetzung schmilzt. Erhalten 1,1 g.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3107 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. 31, 84 (1898).

- I. 0,1292 g gaben 0,2847 g  $\text{CO}_2$  und 0,0415 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,0905 g gaben 17 ccm N bei  $17^\circ$  und 754 mm.

II. 0,2143 g gaben 0,3930 g  $\text{CO}_2$  und 0,0680 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$ (384):		I.	II.
C	50,00	49,54	50,01 %
H	3,12	3,57	3,58 „
N	21,88	21,02	— „

Zum Vergleich wurde die noch nicht beschriebene Verbindung auch aus käuflichem Glyoxalnatriumbisulfid dargestellt: 1,4 g des letzteren werden in 300 ccm Wasser gelöst und eine siedend heiße Lösung von 1,8 g m-Nitrobenzhydrazid in 200 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Es scheidet sich ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der weiter wie oben behandelt wird. Ausbeute: 1,3 g exsiccatorrockene Substanz, entsprechend 67,7%. Das Produkt schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol gleichfalls bei  $320^\circ$  unter Zersetzung.

0,1767 g gaben 0,3207 g  $\text{CO}_2$  und 0,0557 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1863 g gaben 34,9 ccm N bei  $16^\circ$  und 752 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$ (384):		Gefunden:
C	50,00	49,50 %
H	3,12	3,50 „
N	21,88	21,56 „

Weinsäurediphenylhydrazid aus Weinsäurediazid. Eine nach S. 224 bereitete, frische, wäßrige Lösung des Azids wird, ohne vorheriges Erwärmen, in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin vermischt. Alsbald beginnt die Abscheidung farbloser Blättchen, die sich bei einstündigem Erwärmen auf  $50^\circ$  im Wasserbad noch beträchtlich vermehren. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt bräunt sich bei  $220^\circ$  und schmilzt gegen  $226^\circ$  unter Zersetzung. Aus 6,27 g salzsaurem Hydrazid wurden 3,3 g Phenylhydrazid erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 40%. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem absolutem Alkohol (auf 1 g 300 ccm Alkohol) umkrystallisiert.

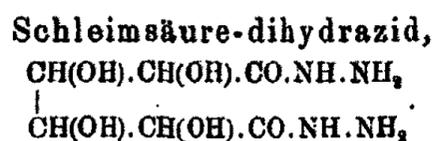
0,2263 g gaben 33,4 ccm N bei  $16^\circ$  und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6$ (380):		Gefunden:
N	16,97	17,16 %

Das so erhaltene Weinsäurephenylhydrazid bildete schön perlmutterglänzende, weiße Blättchen und war völlig identisch mit einem nach Bülow<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Weinsäure und Phenylhydrazin dargestellten Vergleichspräparat. Beide gaben, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit Violett-färbung.

## XII. Hydrazid und Azid der Schleimsäure.

[Bearbeitet von August Darapsky.<sup>2)</sup>]



Die Esterifizierung der Schleimsäure geschah nach dem von Malaguti<sup>3)</sup> angegebenen und von E. Fischer und Speier<sup>4)</sup> empfohlenen Verfahren. 1 Teil Schleimsäure wird in 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und die noch heiße Lösung mit 4 Teilen Alkohol versetzt. Den nach zwölfstündigem Stehen abgeschiedenen Ester reinigt man durch Krystallisation aus siedendem Alkohol.

Übergießt man Schleimsäureester mit Hydrazinhydrat, so erhitzt sich das Gemisch stark. Es empfiehlt sich darum, in alkoholischer Lösung zu arbeiten. Eine Mischung des fein pulverisierten Esters (1 Mol.) mit der zwölffachen Menge absoluten Alkohols wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt und einige Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das hierbei als weißes, krystallinisches Pulver abgeschiedene Hydrazid wird heiß filtriert und mit warmem absolutem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 98%. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus etwa der vierzigfachen Menge siedenden Wassers um. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazid in kleinen,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 195 (1886).

<sup>2)</sup> August Darapsky, „Über das Hydrazid der Schleimsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck der Universitäts-Buchdruckerei vorm. Ph. Wiese.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 63, 86 (1886).

<sup>4)</sup> Ber. 28, 3258 (1895).

glänzenden Blättchen aus, die sich bei 210° gelb färben und bei 215° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0,1299 g gaben 0,1429 g CO<sub>2</sub> und 0,0701 g H<sub>2</sub>O.  
0,1406 g gaben 27,5 ccm N bei 11° und 765 mm.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> (238):		Gefunden:
C	30,25	30,00 %
H	5,88	6,00 „
N	23,58	23,48 „

Schleimsäuredihydrazid ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, äußerst schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Kocht man die wäßrige Lösung längere Zeit, so wird Hydrazin abgespalten, und beim Schütteln mit Benzaldehyd entsteht dann ein Gemenge von Benzalschleimsäurehydrazid und Benzaldazin. Das Hydrazid reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung dagegen erst beim Erwärmen.

Dihydrochlorid. Eine Lösung von 10 g Hydrazid in 400 ccm heißem Wasser wird durch Einstellen in Eiswasser rasch abgekühlt. Sobald sich die Flüssigkeit trübt durch Abscheidung des in der Kälte schwer löslichen Hydrazids, fügt man unter Umschütteln 50 ccm rauchende Salzsäure hinzu. Hierbei verschwindet die Trübung wieder, wenige Sekunden später entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag, der sich auf Zugabe von 200 ccm Alkohol noch bedeutend vermehrt. Nach völligem Erkalten wird filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Im Durchschnitt erhält man 9 g salzsaures Salz, entsprechend einer Ausbeute von 69%. Schmp. 204° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem, noch leichter in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

I. 0,3105 g gaben 45,6 ccm N bei 9° und 772 mm.

0,354 g gaben 0,3233 g AgCl.

II. 0,2106 g gaben 0,193 g AgCl.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> · 2HCl (311):	Gefunden:	
		I.	II.
N	18,01	17,95	— %
Cl	22,83	22,59	22,67 „



230 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

**Dibenzalverbindung.** Man löst 1 Teil Hydrazid in ungefähr 200 Teilen heißen Wassers; eine derartige Lösung bleibt beim Abkühlen auf Zimmertemperatur klar und scheidet auf Zusatz der berechneten Menge Benzaldehyd nach kurzem Schütteln das Kondensationsprodukt als weiße, voluminöse Masse ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther ist die Verbindung analysenrein. Schmp. 221° unter Zersetzung. So gut wie unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol.

0,9405 g gaben 37,9 ccm N bei 11° und 765 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_6N_4$ (414):		Gefunden:
N	13,53	13,36 %.

**Di-o-oxybenzalverbindung.** Wird in analoger Weise durch Vereinigung des Hydrazids mit Salicylaldehyd erhalten. Äußerst schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Die Substanz färbt sich, im Kapillarrohr erhitzt, bei 210° gelb und schmilzt bei 232° unter völliger Zersetzung.

0,1808 g gaben 20 ccm N bei 22° und 764 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_8N_4$ (446):		Gefunden:
N	12,56	12,60 %.

**Diacetonverbindung.** Scheidet sich nach längerem Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Aceton als weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Die Substanz ist äußerst schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser, zerfällt aber dabei unter Hydrolyse in die Komponenten. Färbt sich gegen 200° zuerst gelb, dann braun, erweicht gegen 240° und sintert bei weiterem Erhitzen auf 270° zu einer dunklen, kohligen Masse zusammen.

0,2368 g gaben 38,3 ccm N bei 24° und 748 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6N_4$ (318):		Gefunden:
N	17,61	17,84 %.

Schleimsäure-diazid,

$CH(OH).CH(OH).CO.N_2$

$CH(OH).CH(OH).CO.N_2$

5 g salzsaures Schleimsäuredihydrazid werden in einem Kölbchen mit 30 ccm Wasser übergossen. Die breiige Mischung

wird in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz bis zum beginnenden Erstarren abgekühlt. Sodann fügt man eine Lösung von 2,2 g Natriumnitrit (die berechnete Menge) in 10 ccm Wasser auf einmal unter tüchtigem Umschütteln hinzu; es entsteht zunächst eine klare Lösung, unmittelbar darauf indes trübt sich die Flüssigkeit, und das gebildete Schleimsäure Diazid scheidet sich als weiße, schaumige Masse ab. Gleichzeitig macht sich der betäubende Geruch des Stickstoffwasserstoffs bemerkbar. Man läßt das Kölbchen noch etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang in Eiswasser stehen, saugt dann das Azid an der Pumpe ab, wäscht mehrmals mit Eiswasser aus und trocknet auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 2,5—3 g, entsprechend 60—72%. Verarbeitet man größere Mengen als 5 g salzsaures Hydrazid auf einmal, so ist die Ausbeute weit schlechter. Läßt man endlich in der sonst üblichen Weise zu einer durch Eis gekühlten Lösung von salzsaurem Hydrazid langsam Natriumnitritlösung zutropfen, so erhält man nur sehr geringe Mengen Azid.

Das trockene Azid bildet ein weißes, geruchloses, lockeres, mikrokristallinisches Pulver. Es ist unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser unter Entwicklung von Stickstoff, Kohlensäure und Stickstoffwasserstoff. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten gegen Alkohol; in der Kälte darin unlöslich, geht es beim Erwärmen mit viel Alkohol zunächst in Lösung, bei weiterem Erhitzen indes scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung der S. 233 näher beschriebene, in Alkohol schwer lösliche Körper ab. Das Azid hat keinen Schmelzpunkt, sondern verpufft, auf dem Platinblech allmählich erhitzt, mit schwachem Knall, ohne vorher zu schmelzen. Die Analysen ergaben stets einen Mindergehalt von etwa 1% Stickstoff.

- I. 0,2774 g gaben 70,4 ccm N bei 7° und 766 mm.  
 II. 0,1544 g gaben 42 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_8O_6N_6$ (260):		I.	II.
N	82,31	81,03	80,96 %.
			16*

Das Azid ist leicht verseifbar. Es löst sich bereits in der Kälte mit grügelber Farbe in verdünnter Natronlauge. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt Schleimsäure (Schmp. 210°) aus. Der gleichzeitig entstehende Stickstoffwasserstoff wurde durch Abdestillieren des sauren Filtrats und Fällen des Destillats mit Silbernitratlösung als Stickstoffsilber nachgewiesen.

**Schleimsäure-dianilid.** Erwärmt man eine ätherische Lösung von Anilin (4 Mol.) mit Schleimsäurediazid (1 Mol.), so tritt wohl infolge der Unlöslichkeit des Azids in Äther, selbst nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler, keinerlei Reaktion ein. Erhitzt man dagegen das Azid direkt mit etwa 10 Teilen Anilin allmählich im Ölbad, so löst es sich zunächst beinahe völlig auf; nach längerem Erwärmen aber wird die Flüssigkeit trübe und scheidet reichliche Mengen schöner, glänzender Blättchen ab. Man erhitzt schließlich bis zum Siedepunkt des Anilins, verdünnt nach dem Erkalten mit Alkohol, filtriert und wäscht zuerst mit Alkohol, dann mit heißem Wasser aus. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des früher von Köttwitz<sup>1)</sup> aus dem Ester und Anilin dargestellten Anilids.

0,163 g gaben 0,8596 g CO<sub>2</sub> und 0,0831 g H<sub>2</sub>O.

0,2878 g gaben 19,2 ccm N bei 8° und 749 mm.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (360):	Gefunden:
C	60,00	60,17 %
H	5,55	5,66 "
N	7,78	7,94 "

#### Schleimsäurediazid und Äthylalkohol.

Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes Schleimsäurediazid wird mit frisch über Kalk destilliertem absolutem Alkohol übergossen und im Wasserbade am Rückflußkühler allmählich zum Sieden erhitzt. Schon gegen 50° beginnt deutliche Gasentwicklung. Ist nach mehrstündigem Kochen die Gasentwicklung zu Ende, so läßt man erkalten, filtriert die bereits in der Wärme als weißes Pulver ausgeschiedene Substanz ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach.

<sup>1</sup> Dies. Journ. [2] 6, 148 (1873).

## a) Untersuchung der entwickelten Gase.

Das bei der Reaktion entweichende Gas wurde zuerst durch Silbernitratlösung, dann durch Barytwasser geleitet und endlich über Wasser aufgefangen. In der Silberlösung schied sich dabei etwas Stickstoffsilber und in dem Barytwasser eine geringe Menge kohlensaures Barium ab. Das aufgesammelte Gas erwies sich als reiner Stickstoff.

Versuch	Azid in g	N in ccm	N in g	N in g, ber. für 10 g Azid
I.	2	268	0,8	1,5
II.	7	1175	1,3	1,8
III.	9	1550	1,7	1,9
IV.	19	3240	3,6	1,9

Im Durchschnitt liefern also 10 g Azid 1,8 g N; für den Verlust von 4 Atomen Stickstoff auf 1 Mol. Azid berechnen sich 2,15 g N. Der entwickelte Stickstoff beträgt somit nur etwa 84% der erwarteten Menge.

## b) Der in Alkohol unlösliche Körper.

Die oben erwähnte bereits in der Wärme abgeschiedene Substanz ist in Alkohol so gut wie unlöslich, desgleichen in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in Eisessig, leichter in heißem Wasser mit neutraler Reaktion. Aus der heiß gesättigten wäßrigen Lösung erhält man beim Erkalten schön weiße, lebhaft glänzende Blättchen, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlen, ohne zu schmelzen. In Schmelzröhrchen erhitzt, färbt sich die Verbindung gegen 170° hellbraun und verwandelt sich bei 180° in eine dunkelbraune Masse, die sich gegen 250° schwarz färbt. Die gleiche Substanz entsteht auch beim Kochen des Azids mit Methylalkohol. Die Analysen führten zu der Formel  $C_6H_6O_5N_2$ .

- I. 0,2603 g gaben 0,8653 g  $CO_2$  und 0,0839 g  $H_2O$ .  
0,1468 g gaben 19,9 ccm N bei 21° und 740 mm.
- II. 0,1656 g gaben 0,2336 g  $CO_2$  und 0,0565 g  $H_2O$ .  
0,1543 g gaben 21,4 ccm N bei 32° und 757 mm.
- III. 0,1986 g gaben 0,2776 g  $CO_2$  und 0,0637 g  $H_2O$ .  
0,1916 g gaben 25,4 ccm N bei 22° und 754 mm.

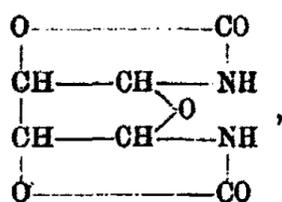
234 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_6H_6O_5N_2$ (186):	I.	II.	III.
C	38,71	38,27	38,47	39,10 %
H	3,23	3,58	3,79	3,66 „
N	15,05	15,02	14,81	14,89 „

Zu den unter I beschriebenen Analysen diente ein durch einmalige Krystallisation aus Wasser gereinigtes Präparat, die Verbrennungen II und III dagegen wurden mit der aus dem Azid und Methylalkohol erhaltenen, zweimal umkrystallisierten Substanz ausgeführt. Das Molekulargewicht ließ sich wegen der äußerst geringen Löslichkeit der Verbindung in indifferenten organischen Lösungsmitteln leider nicht auf kryoskopischem Wege bestimmen.

Dieser Körper  $C_6H_6O_5N_2$  enthält 1 Mol.  $H_2O$  weniger, als das normale Diisocyanat  $C_6H_8O_6N_2$ . Entgegen der Natur eines Isocyanats ist die Verbindung aber gegen Alkohol und Wasser auch in der Wärme völlig beständig. Wahrscheinlich lagert sich das zunächst entstehende Diisocyanat sofort zu einem doppelten „cyclischen Urethan“ um, das sodann unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser nochmaligen Ringschluß erleidet [vgl. dies. Journ. [2] 94, 289 (1916)]. Der Körper  $C_6H_6O_5N_2$  ist demnach als

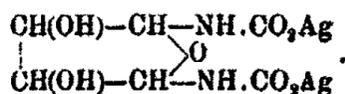
$\gamma$ -Dilacton der Dioxy-tetrahydrofuran-dicarbaminsäure,



zu betrachten.

Mit dieser Formel steht das Verhalten des Körpers völlig im Einklang. So wird die in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz von kalter verdünnter Natronlauge unter Öffnung der beiden Lactonringe leicht aufgenommen und aus dieser alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert wieder gefällt. Schon in gelinder Wärme indes bewirken sowohl Alkalien als Säuren tiefgreifende Zersetzung.

Dioxy-tetrahydrofuran-dicarbaminsaures Silber,



Man schüttelt etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang das fein gepulverte Dilacton (1 Mol.) mit reiner, aus metallischem Natrium bereiteter Natronlauge (1 Mol. NaOH) und filtriert vom Ungelösten ab. Das stark alkalisch reagierende Filtrat gibt auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat eine anfangs rein weiße, gallertige Fällung des in kaltem Wasser schwer löslichen Silbersalzes. Beim Absaugen und Auswaschen färbt sich die Verbindung leicht bräunlich. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

- I. 0,1553 g gaben 0,0764 g Ag.  
0,2945 g gaben 15,7 ccm N bei 18° und 742 mm.
- II. 0,147 g gaben 0,073 g Ag.  
0,352 g gaben 20,1 ccm N bei 14° und 748 mm.
- III. 0,2905 g gaben 0,1443 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:		
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (436):		I.	II.	III.
Ag	49,54	49,19	49,66	49,67 %
N	6,42	6,01	6,57	— „

Das Salz zersetzt sich bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers. Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech erfolgt schwaches Verpuffen.

Verhalten des Dilactons gegen Alkalien und Säuren in der Wärme.

Die farblose Lösung in kalter Natronlauge färbt sich bei gelindem Erwärmen dunkelbraunrot unter Entwicklung von Ammoniak. Dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Erwärmen mit Barytwasser. Zur näheren Untersuchung wurde die Substanz mit überschüssigem Barytwasser am absteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, und das entweichende Ammoniak in einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Die salzsaure Flüssigkeit ward stark eingedampft und dann mit Platinchlorid versetzt. Die hierbei entstehende gelbe, krystallinische Fällung krystallisierte aus heißem Wasser

## 236 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

in den für Platinsalmiak so charakteristischen, rötlichgelben Oktaedern.

0,0475 g gaben 0,0209 g Pt.

Berechnet für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ (443,8):	Gefunden:
Pt 43,89	44,00 %.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  verkohlt das Dilacton völlig. Kocht man es dagegen mit sehr verdünnter Schwefelsäure — 1 g wurde mit einer Mischung von 1 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser mehrere Tage lang am Rückflußkühler gekocht —, so färbt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von Kohlensäure erst rot, dann braun. Nach Entfernung der Schwefelsäure mittels Bariumcarbonat und starkem Einengen schieden sich zunächst glänzende Blättchen unangegriffener Substanz ab. Die Mutterlauge bildete nach völligem Verdunsten eine braune, schmierige Masse und gab beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak, das in der gleichen Weise, wie oben, in Ammoniumplatinchlorid übergeführt wurde.

0,1194 g gaben 0,0518 g Pt.

Berechnet für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ (443,8):	Gefunden:
Pt 43,89	43,38 %.

Am leichtesten wird das Dilacton durch verdünnte alkoholische Salzsäure zerlegt. Alkohol, der 3% Chlorwasserstoff enthält, löst nach kurzem Erwärmen mit rotbrauner Farbe, während Kohlensäure in Strömen entweicht. Dunstet man die dunkle Lösung im Vakuum ein, so hinterbleibt eine zähe, klebrige Masse, die sich zum größten Teil in Wasser löst und beim Verdampfen als braunschwarze Schmiere wieder abscheidet.

### Verhalten des Dilactons gegen Brom.

Eine abgewogene Menge des Dilactons wurde auf einem Uhrglas in dünner Schicht ausgebreitet und acht Tage lang unter einer Glasglocke neben einem mit trockenem Brom gefüllten Schälchen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde das Uhrglas mit der Substanz zur Entfernung mechanisch anhaftenden Broms in einen Vakuumexsiccator über Natronkalk gebracht. Eine Gewichtszunahme hatte nicht

stattgefunden; die Prüfung auf Brom durch Glühen der Substanz mit Kalk ergab gleichfalls ein negatives Resultat. Gasförmiges Brom wirkt somit bei gewöhnlicher Temperatur weder addierend, noch substituierend auf die Verbindung ein.

c) Das alkoholische Filtrat.

Das alkoholische Filtrat liefert beim Eindampfen unter gewöhnlichem Druck einen dunkelbraunen Sirup; destilliert man dagegen den Alkohol unter vermindertem Druck ab aus einem auf etwa 40° erwärmten Wasserbad, so erhält man eine nur schwach gelb gefärbte, klebrige Masse, die geringe Mengen einer festen, weißen Substanz in sich einschließt.

Um beide voneinander zu trennen, nimmt man mit kaltem absolutem Alkohol auf und filtriert vom Ungelösten ab. Der Rückstand ist in jeder Beziehung identisch mit dem unter b) beschriebenen Dilacton. Das im Vakuum eingedampfte Filtrat bildet, unter Umständen nach erneuter Behandlung mit kaltem absolutem Alkohol, einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen, zähen Sirup. Es gelang nicht, denselben durch längeres Stehenlassen im Vakuumexsiccator bei 0° zum Erstarren zu bringen. Die wäßrige Lösung des Sirups reagiert deutlich sauer. Auf Zusatz von Silbernitrat bleibt die Flüssigkeit in der Kälte fast klar, beim Erwärmen dagegen fällt Stickstoffsilber aus. Ammoniakalische Silberlösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch reduziert. Verdünnte Mineralsäuren spalten in der Hitze Kohlensäure ab, mit Natronlauge entsteht Ammoniak.

1. Carbaminsäure-azid,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$ .

Der Sirup wird wiederholt mit warmem Ligroin ausgezogen. Dabei gehen nur geringe Mengen Substanz in Lösung. Beim Abkühlen des Ligroins entstehen schöne, glänzende Nadelchen, die bei 94° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie mit schwachem Knall, ohne Rückstand zu hinterlassen. Die Substanz ist in Äther, Alkohol und Wasser leicht löslich. Charakteristisch ist das Verhalten der wäßrigen Lösung gegen Silbernitrat; während in der Kälte damit keine Fällung eintritt, entsteht



## 238 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

bei gelindem Erwärmen ein weißer Niederschlag von Stickstoffsilber.

Der Körper ist danach offenbar ein Derivat des Stickstoffwasserstoffs. Bei näherer Untersuchung erwies er sich als identisch mit dem von Thiele und Stange<sup>1)</sup> sowie von Curtius und Heidenreich<sup>2)</sup> beschriebenen Carbaminsäureazid.

0,0445 g gaben 25 ccn N bei 19° und 761 mm.

Berechnet für $\text{CH}_3\text{ON}_4$ (86):	Gefunden:
N 65,11	64,68 %.

Die Substanz liefert in der Kälte mit Natronlauge keine Spur Ammoniak. Kocht man die Substanz mit Wasser ein, so bleibt ein sirupöser Rückstand, während Stickstoffwasserstoff völlig überdestilliert. Der Rückstand entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd; die schwefelsaure Lösung gibt auf Zusatz von Natronlauge Ammoniak aus. Es entsteht also beim Kochen mit Wasser unter Verseifung Ammoniumcarbonat und Stickstoffwasserstoff. Ein auf dem gewöhnlichen Wege dargestelltes Vergleichspräparat von Carbaminsäureazid zeigte gegen Natronlauge und Wasser das gleiche Verhalten.

Bei öfterem Ausziehen mit Ligroin färbt sich der Sirup trotz sorgfältiger Vermeidung jeder Überhitzung bräunlich. Er enthält immer noch etwas Carbaminsäureazid, wie aus der Bildung von Stickstoffsilber beim Erwärmen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat hervorgeht.

### 2. Weinsäure-dialdehyd, $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ .

Bringt man eine klare wäßrige Lösung des Sirups mit einer frisch bereiteten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin (s. S. 212, Anm. 2) bei Zimmertemperatur zusammen, so trübt sich die Mischung sofort. Darauf scheidet sich ein flockiger, hellgelber Niederschlag ab, der sich indes in wenigen Minuten zu einer schmierigen, bräunlichen, an der Gefäßwand haftenden Masse zusammenballt. Zur Vermeidung dessen muß man die Lösung des Sirups und die des essigsauren Phenylhydrazins durch Einstellen in Eiswasser kühlen und gleichfalls unter guter Kühlung zusammenmischen. Sowie sich der Nieder-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 283, 37 (1894).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 52, 467 (1895).

schlag abgesetzt, und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden, saugt man ab, wäscht einige Male mit Eiswasser aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Die Operation gelingt nur beim Arbeiten mit kleinen Mengen; größere Mengen verwandeln sich meistens beim Absaugen in eine braune, klebrige Masse.

Die Substanz bildet nach dem Trocknen im Vakuum ein hellgelbes Pulver, welches aus Kügelchen besteht, die bei bedeutender Vergrößerung krystalline, radiaifaserige Struktur zeigen. Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei  $50^{\circ}$  zu sintern und zersetzt sich völlig gegen  $90^{\circ}$ . Sie ist wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform bereits in der Kälte, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Benzol unter partieller Verschmierung, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Infolge der leichten Zersetzlichkeit blieben Krystallisationsversuche erfolglos; die Analysen wurden darum mit dem im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Rohprodukt ausgeführt.

Die Analysen paßten annähernd auf die Formel eines Additionsproduktes von 2 Mol. Phenylhydrazin an 1 Mol. Weinsäuredialdehyd. Die Substanz scheint also 2 Mol. Wasser mehr zu enthalten, als das in neuerer Zeit von Wohl und Mylo<sup>1)</sup> beschriebene normale Bisphenylhydrazon vom Schmp.  $197,5^{\circ}$ . Vgl. auch dies. Journ. [2] 94, 289 (1916).

- I. 0,2056 g gaben 0,427 g  $\text{CO}_2$  und 0,1149 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1729 g gaben 24,6 ccm N bei  $17^{\circ}$  und 758 mm.
- II. 0,1197 g gaben 0,2523 g  $\text{CO}_2$  und 0,0661 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1055 g gaben 25,5 ccm N bei  $24^{\circ}$  und 746 mm.
- III. 0,0621 g gaben 0,1315 g  $\text{CO}_2$  und 0,0345 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- IV. 0,1255 g gaben 19 ccm N bei  $21^{\circ}$  und 756 mm.
- V. 0,1627 g gaben 24,6 ccm N bei  $26^{\circ}$  und 751 mm.

Berechnet für Bisphenylhydrazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ (298):		Berechnet für Bisphenylhydrazon + 2 Mol. Wasser, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ (334):	
C	64,43 %	C	57,48 %
H	6,04 „	H	6,59 „
N	18,79 „	N	16,77 „

<sup>1)</sup> Ber. 45, 346 (1912).

240 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	56,64	57,48	57,75	—	— %
H	6,20	6,14	6,17	—	— "
N	16,47	16,95	—	17,14	16,57 „

Auffallend ist der etwas zu niedrig gefundene Wasserstoffgehalt. Kocht man die Substanz mit natriumtrocknem Benzol in einem trocknen Reagenzglase, so tritt da, wo sich die Dämpfe an der kalten Wandung kondensieren, eine milchige Trübung auf. Verdichtet man das übergehende Benzol in einer kalten, trocknen Vorlage und bringt ein kleines Stückchen metallisches Natrium in das trübe Destillat, so verschwindet die Trübung unter Gasentwicklung. Die Verbindung verliert somit bereits beim Erwärmen mit Benzol Wasser.

In Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit obiger Phenylhydrazinverbindung wurde versucht, andere, beständigere Derivate des Dialdehyds der Weinsäure zu gewinnen. Übergießt man den Sirup mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit und rührt das Gemenge tüchtig durch, so scheidet sich auch nach mehrtägigem Stehen keine schwerlösliche Verbindung ab. Gleichfalls ohne Erfolg war die Einwirkung von Hydrazin. Eine wäßrige Lösung des Sirups bleibt auf Zugabe einer gesättigten Hydrazinsulfatlösung klar, auch nach dem Übersättigen mit Natriumacetat tritt keine Fällung ein. Auch Phenylcarbaminsäurehydrazid (Phenylsemicarbazid)<sup>1)</sup> liefert kein in Wasser schwer lösliches Kondensationsprodukt. Anders verhält sich Semicarbazid selbst. Die mit essigsaurem Natrium versetzte Lösung von salzsaurem Semicarbazid scheidet nach mehrtägigem Stehen mit einer wäßrigen Siruplösung eine weiße Substanz ab, in der vermutlich das Bissemicarbazon des Weinsäuredialdehyds vorliegen dürfte. Leider stimmten die Analysen des nur in geringer Menge erhaltenen Körpers zu wenig untereinander überein, um diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden; jedenfalls konnte aber nachgewiesen werden, daß die Substanz nicht aus essigsaurem Semicarbazid bestand. Wie Wohl und Mylo<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Curtius u. Hofmann, dies. Journ. [2] 53, 526 (1896); Burkhardt, dies. Journ. [2] 58, 220 (1898).

<sup>2)</sup> Ber. 45, 846 (1912).

gefunden haben, liefert Weinsäuredialdehyd in der Tat ein in Wasser schwer lösliches Bissemicarbazon.

### 3. Schleimsäure-ester.

Nach den Untersuchungen E. Fischers reagieren  $\alpha$ -Oxyaldehyde beim Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin unter Bildung von Osazonen. In gleicher Weise war hierbei aus Weinsäuredialdehyd, einem  $\alpha, \alpha'$ -Dioxydialdehyd, die Entstehung eines Diosazons zu erwarten.

Erwärmt man eine wäßrige Lösung des Sirups mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad, so verschwindet zunächst die beim Zusammenmischen entstandene Trübung. Nach kurzer Zeit aber trübt sich die Flüssigkeit von neuem, und allmählich scheiden sich gelbe, zum Teil netzförmig aneinander gereihte Kryställchen ab, die sich bei längerem Erhitzen beträchtlich vermehren. Gleichzeitig entweicht Kohlendioxyd, das durch vorgelegtes Barytwasser leicht nachgewiesen werden kann. Nach mehrstündigem Erhitzen läßt man erkalten, wobei die Fällung noch bedeutend zunimmt, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet im Vakuum.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß das Produkt ein Gemenge zweier Körper darstellt. Man kann deutlich zu Büscheln vereinigte Nadelchen und größere, tafelförmige Krystalle unterscheiden, auf denen erstere nach den verschiedensten Richtungen hin aufgewachsen sind. Beim Erwärmen mit Alkohol lösen sich die Nadeln leicht auf, während die Tafeln zurückbleiben.

Der in Alkohol unlösliche Teil ist auch in anderen Lösungsmitteln, wie Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, so gut wie unlöslich. Schmp. 227°.

0,123 g gaben 0,2332 g CO<sub>2</sub> und 0,0607 g H<sub>2</sub>O.

0,0967 g gaben 12,3 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Gefunden:
C	51,71 %
H	5,48 "
N	14,46 "
O	28,35 "
	<hr/>
	100,00 %.

Die Verbindung enthält somit beträchtliche Mengen Sauerstoff, während das erwartete Diosazon  $C_{28}H_{20}N_8$  sauerstofffrei ist. Daß der erhaltene Körper ein Derivat des Phenylhydrazins ist, beweist sein Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure. Erwärmt man die Substanz damit, so löst sie sich allmählich größtenteils auf. Verdünnt man sodann mit Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit Natriumacetat und Benzaldehyd, so scheidet sich sofort Benzalphenylhydrazon ab, das aus verdünntem Alkohol in den charakteristischen, an der Luft sich rötenden Blättchen vom Schmp.  $152^\circ$  erhalten wurde.

Die analysierte Substanz vom Schmp.  $227^\circ$  zeigt in ihren Eigenschaften Ähnlichkeit mit dem von Bülow<sup>1)</sup> aus Schleimsäure durch Erhitzen mit Phenylhydrazin dargestellten Schleimsäurediphenylhydrazid, das, aus siedendem Phenylhydrazin umkrystallisiert, freilich erst bei  $238\text{--}240^\circ$  schmilzt. Auch wurde bei obiger Analyse zu wenig Kohlenstoff gefunden.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_6N_4$ (390):		Gefunden:
C	55,88	51,71 %
H	5,64	5,48 „
N	14,86	14,46 „

Schleimsäurephenylhydrazid kann im vorliegenden Fall, beim Erhitzen in wäßriger Lösung, nur aus im Sirup vorhandenen Schleimsäureester entstanden sein. Eine kalte wäßrige Lösung von Schleimsäurediäthylester bleibt auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin klar; erwärmt man dagegen im Wasserbade, so scheiden sich nach kurzem Erhitzen weiße, glänzende Blättchen ab, die bei  $227^\circ$  schmelzen und auch alle übrigen Eigenschaften des aus dem Sirup erhaltenen Körpers zeigen. Bei der Analyse wurde gleichfalls zu wenig Kohlenstoff gefunden.

0,1202 g gaben 0,2352 g  $CO_2$  und 0,0606 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_6N_4$ (390):		Gefunden:
C	55,88	53,37 %
H	5,64	5,60 „

Der zweite beim Erwärmen des Sirups mit essigsaurem Phenylhydrazin entstehende Körper ist in Alkohol leicht lös-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 196 (1896).

lich. Es gelang nicht, denselben durch Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vakuum oder durch Behandeln mit anderen Lösungsmitteln in deutlich krystallisiertem Zustande zu gewinnen. Fällt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet er sich als bräunliches Pulver ab. Durch erneutes Lösen in Alkohol, Entfärben mit Tierkohle und Wierausfällen mit Wasser wurde ein hellbraunes Pulver erhalten. Die Substanz beginnt bei  $90^{\circ}$  zu sintern und zersetzt sich völlig gegen  $110^{\circ}$ . Sie ist sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht in Chloroform bereits in der Kälte, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, leichter in heißem, unlöslich in Ligroin. Dieses Verhalten stimmt, abgesehen von dem etwas höheren Zersetzungspunkt und der dunkleren Farbe, überein mit dem des in der Kälte erhaltenen wasserhaltigen Bisphenylhydrazons des Weinsäuredialdehyds. Auch die Stickstoffbestimmung des zweimal umgefällten Produktes ergab hierauf stimmende Zahlen.

0,1243 g gaben 18,1 cem N bei  $17^{\circ}$  und 762 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_4N_4$ (334):		Gefunden:
N	16,77	16,95 %.

Wohl und Mylo<sup>1)</sup> erhielten aus Weinsäuredialdehyd beim Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin gleichfalls kein Diosazon, sondern nur das normale Bisphenylhydrazon.

Ausbeuten an Dilacton und Weinsäuredialdehyd. 10 g Schleimsäurediazid geben durchschnittlich 5 g oder 70% Dilacton. Demgegenüber sind die Ausbeuten an Hydrazon äußerst schwankend; man erhält bestenfalls aus der gleichen Menge Azid etwa 2 g Hydrazon, entsprechend 0,7 g oder 15% Weinsäuredialdehyd.

#### Schleimsäurediazid und Methylalkohol.

Kocht man Schleimsäureazid an Stelle von Äthylalkohol mit absolutem Methylalkohol, so treten die gleichen Erscheinungen auf. Unter Entwicklung von Stickstoff, dem Kohlen-

<sup>1)</sup> Ber. 45, 346 (1912).

dioxyd und Stickstoffwasserstoff beigemischt sind, scheidet sich ein in Alkohol schwer löslicher Körper aus, der völlig identisch ist mit dem unter Anwendung von Äthylalkohol erhaltenen Dilacton,  $C_6H_6O_6N_2$  (s. S. 233).

Das alkoholische Filtrat hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum neben einem gelblichen Sirup geringe Mengen einer festen Substanz. Diese läßt sich durch kalten Methylalkohol, worin sie schwer löslich ist, von dem darin leicht löslichen Sirup trennen. Durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser wurden glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln gewonnen, die bei  $165-167^\circ$  unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung ist somit verschieden von dem bereits in der Wärme abgeschiedenen Dilacton, von dem sie sich unter anderem auch durch größere Löslichkeit in siedendem Wasser unterscheidet. Sie zeigte alle Eigenschaften des zuerst von Malaguti<sup>1)</sup> dargestellten Schleimsäuredimethylesters und auch bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,1095 g gaben 0,1598 g  $CO_2$  und 0,055 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_6H_{14}O_6$ (238):		Gefunden:
C	40,33	39,80 %
H	5,88	5,58 „

Der direkte Nachweis von Schleimsäureester bildet eine willkommene Bestätigung für die S. 242 angenommene Bildungsweise des Schleimsäurephenylhydrazids.

Der in Alkohol leicht lösliche Sirup enthielt endlich auch hier Spuren von Carbaminsäureazid und zeigte auch im übrigen alle Reaktionen des aus Schleimsäurediazid und Äthylalkohol gewonnenen Produktes. Das daraus durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin dargestellte Hydrazon besaß die gleichen Eigenschaften, wie die S. 239 beschriebene Verbindung.

#### Schleimsäurediazid und Wasser.

Das Azid löst sich beim Erwärmen mit Wasser leicht auf unter Entwicklung von Stickstoff. Die gleichzeitig entweichenden Mengen Stickstoffwasserstoff und Kohlendioxyd

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 63, 95 (1836).

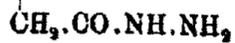
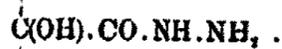
sind beträchtlich größer, als die beim Kochen des Azids mit Äthyl- oder Methylalkohol erhaltenen. Dampft man nach beendigter Gasentwicklung die schwach gelbe, klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so färbt sich dieselbe dunkel. Beim Verdunsten im Vakuumexsiccator nimmt dagegen die gelbe Färbung nur unbedeutend zu, und bei hinreichender Konzentration beginnt die Abscheidung glänzender Blättchen, die in jeder Beziehung mit dem S. 233 beschriebenen Dilacton,  $C_6H_6O_6N_2$ , identisch sind. Das Filtrat liefert nach völligem Eindampfen ein Gemenge der gleichen, in Wasser schwer löslichen Substanz und eines gelbbraunen, in Wasser leicht löslichen Sirups. Letzterer reagiert bereits in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin, das erhaltene Produkt verschmiert indes äußerst leicht trotz sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser. Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein Gemenge zweier Körper; der in Alkohol unlösliche ist Schleimsäurediphenylhydrazid, der in Alkohol lösliche und mit Wasser wieder gefällte dagegen ist seinem ganzen Verhalten nach identisch mit dem Hydrazon des Weinsäuredialdehyds.

2 g Schleimsäurediazid gaben 0,04 g Dilacton; die wäßrige Lösung des erhaltenen Sirups lieferte mit Phenylhydrazin in der Wärme 0,86 g Hydrazon (entsprechend 0,3 g Aldehyd) und 0,09 g Schleimsäurediphenylhydrazid.

Die folgende Tabelle zeigt, daß beim Kochen von Azid mit Äthylalkohol die Bildung des Dilactons, beim Kochen mit Wasser dagegen die des Weinsäuredialdehyds überwiegt:

Zersetzung mit:	Ausbeute an Dilacton:	Ausbeute an Aldehyd:
Äthylalkohol	70 %	15 %
Wasser	3 „	33 „



**XIII. Hydrazid und Azid der Citronensäure.**[Bearbeitet von Friedrich Sauvin.<sup>1)</sup>]**Citronensäure-trihydrazid,**

100 g Citronensäuretriäthylester, der nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier<sup>2)</sup> dargestellt wird, werden mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol vermischt, stark gekühlt, mit 58 g Hydrazinhydrat in ebensoviel Alkohol versetzt, gut durchgeschüttelt und längere Zeit stehen gelassen. Zum Schluß wird noch eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Die Hauptmenge des Hydrazids scheidet sich beim Erkalten in Form einer weißen Masse aus, welche in der Kälte fest, in der Wärme dick sirupös ist. Man gießt die alkoholische Flüssigkeit ab und digeriert die in der Wärme weiche Masse wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol. Das Rohprodukt wird beim Trocknen im Vakuum hart. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das reine Hydrazid in schönen zu Drusen vereinigten Täfelchen, die bei 107° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung dagegen erst beim Erwärmen.

0,1970 g gaben 0,2214 g CO<sub>2</sub> und 0,1008 g H<sub>2</sub>O.  
0,1281 g gaben 39,7 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> (234):		Gefunden:
C	30,77	30,65 %
H	5,98	5,69 "
N	35,90	35,44 "

<sup>1)</sup> Friedrich Sauvin, „Über das Hydrazid der Citronensäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

<sup>2)</sup> Ber. 28, 3252 (1895).

**Trihydrochlorid.** Rohes Citronensäuretrihydrazid wird in einem Kolben in wenig Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit rauchender Salzsäure so lange geschüttelt, bis die Masse völlig in einen dicken, weißen Brei verwandelt ist. Das Produkt wird sofort auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und längere Zeit über Kali im Vakuum getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man kleine, farblose Nadeln, welche bei  $162^{\circ}$  schmelzen und in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwerer löslich sind.

- I. 0,1766 g gaben 0,1346 g  $\text{CO}_2$  und 0,0844 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1410 g gaben 31 ccm N bei  $28^{\circ}$  und 757 mm.  
 II. 0,1762 g gaben 33,5 ccm N bei  $24^{\circ}$  und 760 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_6, 8\text{HCl}$ (343,5):		I.	II.
C	20,96	20,79	— %
H	4,95	5,31	— „
N	24,45	24,68	24,50 „

**Tribenzalverbindung.** Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Hydrazidlösung mit überschüssigem Benzaldehyd als etwas gelblicher, flockiger Niederschlag aus. Um etwaige Spuren von Benzaldazin zu entfernen, wird das Produkt mit Äther ausgezogen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne, längliche, farblose Krystalle vom Schmp.  $227^{\circ}$ . Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser.

- 0,1562 g gaben 0,3721 g  $\text{CO}_2$  und 0,0746 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1594 g gaben 22,8 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_6$ (498):		Gefunden:
C	65,06	64,97 %
H	5,22	5,31 „
N	16,87	16,78 „

**Tri-o-oxybenzalverbindung.** Entsteht analog durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd und bildet, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne, weiße Nadeln, welche bei  $180^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

- 0,1506 g gaben 21 ccm N bei  $22^{\circ}$  und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_6$ (546):		Gefunden:
N	15,38	15,71 %.

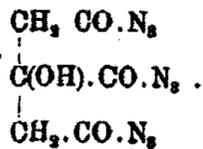
248 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Tribenzophenonverbindung. Fällt nach mehrstündigem Kochen einer Lösung von Citronensäuretrihydrazid und Benzophenon in 95 prozent. Alkohol am Rückflußkühler beim Erkalten als weißer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden farblose Nadeln erhalten vom Schmp. 159°.

0,1482 g gaben 15 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_6N_6$ (726):	Gefunden:
N 11,57	11,55 %.

Citronensäure-triazid,



10 g salzsaures Citronensäuretrihydrazid werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 200 ccm Äther überschichtet. Unter guter Kühlung und fortdauerndem Schütteln wird eine Lösung von 6 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Je langsamer dies geschieht, desto besser ist die Ausbeute. Die gesamte Flüssigkeit wird darauf im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, die wäßrige Lösung von der ätherischen getrennt und erstere noch ein bis zweimal mit kleinen Mengen Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch ein doppeltes, trockenes Filter gegossen und bis zur Hälfte im Vakuumexsiccator in einer Glasschale abgedunstet. Auf dem Boden der Schale sammeln sich dabei noch einige Tropfen Wasser an, von denen man die ätherische Schicht wieder durch ein trockenes Filter abgießt. Bei weiterem Eindunsten an freier, kühler Luft scheidet sich das Azid in farblosen Nadeln ab. Man entfernt den Rest des Äthers im Vakuumexsiccator und trocknet darin vollständig. Die Ausbeute beträgt bis 5 g, entsprechend 64 % der Theorie.

Citronensäuretriazid bildet prächtige, harte Nadeln, welche auf warmem Wasser schmelzen und dann heftig explodieren. In Äther ist es mäßig löslich, noch schwerer in kaltem Alkohol. Schüttelt man das Azid mit viel Wasser, so wird es in der Lösung nicht sofort verseift; Silbernitrat erzeugt darin anfangs nur Opalescenz, erst nach einiger Zeit fällt Stickstoffsilber aus.

Beim mehrtägigen Aufbewahren im Exsiccator entwickeln sich in den Krystallen Blasen, welche eine langsame Zersetzung andeuten. Das Azid explodiert in der Flamme mit heftigem Knall, ebenso durch Stoß oder Reiben. Es wurde wegen dieser stark explosiven Eigenschaften nicht analysiert.

**Citronensäure-triamid.** Man vermischt die durch Waschen mit Wasser von Stickstoffwasserstoff befreite und mit Chlorcalcium getrocknete, frisch dargestellte ätherische Lösung des Azids mit einer gesättigten ätherischen Lösung von Ammoniak. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag von Citramid und Stickstoffammonium aus. Er wird zur Entfernung des letzteren mit Alkohol digeriert, mit Äther nachgewaschen und aus verdünntem, heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen körnigen Krystalle schmelzen unter Schwärzung gegen  $210^{\circ}$ . Die Substanz zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des von Behrmann und A. W. Hofmann<sup>1)</sup> zuerst näher untersuchten Citramids.

0,1511 g gaben 28,35 ccm N bei  $15^{\circ}$  und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_4N_3$ (189):	Gefunden:
N 22,22	21,89 %.

**Citronensäure-trianilid.** Fällt bei längerem Stehen der frisch dargestellten trockenen ätherischen Lösung des Triazids mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin als weißer, krystallinischer Niederschlag aus und bildet, aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose, strahlenförmig zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp.  $192^{\circ}$ . Citranilid wurde auf anderem Wege schon vor längerer Zeit von Pebal<sup>2)</sup> dargestellt. Der Schmelzpunkt war bisher noch nicht bekannt.

0,1823 g gaben 0,4609 g  $CO_2$  und 0,0845 g  $H_2O$ .

0,1852 g gaben 16,5 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 750 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4N_3$ (417):	Gefunden:
C 69,06	68,95 %
H 5,51	5,15 "
N 10,07	10,06 "

**Citronensäure-tri-p-toluidid.** Entsteht analog obigem Anilid aus dem Azid und p-Toluidin in ätherischer Lösung

<sup>1)</sup> Ber. 17, 2684 (1884).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 82, 86 (1852).

## 250 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

bei allmählichem Verdunsten des Äthers als weißer, fester Körper. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Benzol werden weiße Krystalle erhalten. Schmp. 189° in Übereinstimmung mit den Angaben von Gill<sup>1)</sup>, der die Verbindung schon früher durch Erhitzen von Citronensäure und p-Toluidin dargestellt hat.

0,1082 g gaben 0,2801 g CO<sub>2</sub> und 0,0648 g H<sub>2</sub>O.  
0,1536 g gaben 12 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für C <sub>77</sub> H <sub>79</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (459):		Gefunden:
C	70,59	70,60 %
H	6,32	6,65 "
N	9,15	9,17 "

### Citronensäuretriazid und Äthylalkohol.

Völlig trocknes Citronensäureazid wurde mit frisch über Kalk destilliertem absolutem Alkohol übergossen und im Wasserbade am Rückflußkühler vorsichtig erwärmt. Schon gegen 50° begann Gasentwicklung. Das entweichende Gas wurde durch Silbernitratlösung, dann durch Barytwasser geleitet und endlich über Wasser nach der Verdrängungsmethode aufgefangen. Die alkoholische Flüssigkeit ward schließlich noch 2 Stunden lang gekocht. Sie färbte sich zuerst gelb, dann rot. In der Silberlösung und in dem Barytwasser hatten sich nur sehr geringe Mengen von Stickstoffsilber und von kohlensaurem Barium abgeschieden.

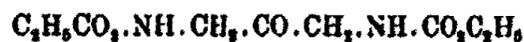
Bei wiederholten Versuchen mit 2,5 g Azid wurden 570—580 ccm Stickstoff erhalten, entsprechend 0,63—0,64 g N; für den Austritt von 6 Atomen Stickstoff aus 1 Mol. Azid berechnen sich 0,79 g. Der erhaltene Stickstoff beträgt somit etwa 81% der erwarteten Menge.

Nach beendeter Gasentwicklung wurde die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade zur Hälfte eingeeengt und dann im Exsiccator über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Der schmierige Rückstand wurde nochmals mit wenig kaltem Alkohol aufgenommen, filtriert und der Alkohol wiederum im Exsiccator entfernt. Dabei hinterblieb ein rotes Öl, das im Exsiccator erstarrte, aber an der Luft wieder zu einer schmierigen, röt-

<sup>1)</sup> Ber. 19, 2352 (1886).

lichen Masse wurde. Die Substanz konnte nicht gereinigt werden.

Das Rohprodukt, in dem das Urethan



vermutet wurde, wurde zur Spaltung und Überführung in salzsaures Diaminoaceton mit wenig Wasser und verdünnter Salzsäure aufgenommen und im Wasserbade erhitzt. Das entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde die rötliche Lösung im Exsiccator eingedunstet, der Rückstand mit äußerst wenig Wasser aufgenommen und mit 10prozent. Platinchloridlösung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich kleine Krystalle aus, die, wie das Mikroskop und die Platinbestimmung zeigten, nur aus Platinsalmiak bestanden.

0,1222 g gaben nach dem Glühen 0,0526 g Pt.

Berechnet für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_6$ (443,8):	Gefunden:
Pt 43,89	48,04 %.

Das Filtrat vom Platinsalmiak trocknete zu einer roten Masse ein, ohne ein charakteristisches Salz vorher abzuscheiden.

Es wurde nunmehr versucht, die Bildung und Zersetzung des Urethans gleichzeitig durchzuführen. 5 g Azid wurden in 10 g verdünnter Salzsäure suspendiert und mit 20 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler sehr vorsichtig erhitzt. Der vorher erwärmte Alkohol wird so lange in kleinen Portionen zum suspendierten Azid gesetzt, bis letzteres ganz in Lösung gegangen ist. Nach Beendigung der lebhaften Gasentwicklung wurde die rötliche Flüssigkeit, wie oben, weiter verarbeitet. Bei diesem Versuche wurde neben viel Platinsalmiak ein orangefarbener, in länglichen Tafeln krystallisierender Körper erhalten, welcher vom Platinsalmiak durch größere Löslichkeit getrennt werden konnte. Das Salz färbte sich gegen 200° dunkler und war bei 300° noch nicht geschmolzen. Es konnte wegen der erhaltenen geringen Menge nicht näher untersucht werden.

Citronensäuretriazid und wäßrige Salzsäure.  
(Bildung von Diaminoaceton.)

Trocknes Citronensäureazid wurde mit verdünnter Salzsäure (aus gleichen Teilen konzentrierter Säure und Wasser) übergossen und äußerst vorsichtig auf dem Wasserbade unter gutem Umschütteln bis höchstens 40° erwärmt. Unter lebhafter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung lösten sich die Krystalle des Azids allmählich auf, ohne vorher zu schmelzen. Tritt letzteres ein, so erfolgt fast jedesmal eine äußerst heftige Explosion unter Zertrümmerung des ganzen Apparates.<sup>1</sup> Die salzsaure Lösung wurde noch weitere 10 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die schwach gelbe Flüssigkeit ward sodann im Vakuumexsiccator eingeengt, mit Platinchlorid versetzt und im Exsiccator völlig zur Trockne gebracht. Der rote Rückstand wurde mit wenig absolutem Alkohol angerieben; hierbei ging hauptsächlich überschüssiges Platinchlorid in Lösung. Nachdem scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen war, blieb auf dem Filter ein feiner, hellgelber Niederschlag zurück. Dieser wurde von eiskaltem Wasser spielend bis auf einen Rückstand aufgenommen, welcher aus Platinsalmiak bestand. Beim Einengen der filtrierten Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure schied sich zunächst noch etwas Platinsalmiak ab, von dem die Flüssigkeit abgegossen und dann weiter eingedunstet wurde. Nunmehr bildeten sich luftbeständige, dunkelorange gelbe Krystalle. Diese zeigten die Zusammensetzung und Eigenschaften des zuerst von Rügheimer<sup>2)</sup> dargestellten platinchlorwasserstoffsäuren Diaminoacetons,



Die Ausbeute an reinem Salz war sehr gering.

- I. 0,1528 g verloren bei 120° 0,0118 g H<sub>2</sub>O.  
II. 0,1171 g verloren bei 120° 0,0080 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Gefunden:	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pt + 2H <sub>2</sub> O (533,8):	I.	II.
H <sub>2</sub> O      6,74	7,72	6,83 %.

<sup>1)</sup> Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 87, 528 (1918).

<sup>2)</sup> Ber. 22, 1955 (1889).

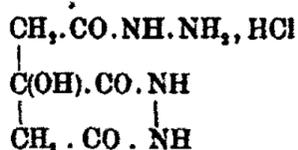
Das bei 120° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,1482 g gaben 0,0409 g CO<sub>2</sub> und 0,0208 g H<sub>2</sub>O.  
0,1429 g gaben 7,2 ccm N bei 18° und 755 mm.  
0,1091 g gaben 0,0415 g Pt.
- II. 0,1224 g gaben 0,0480 g Pt.
- III. 0,1410 g gaben 0,0551 g Pt.

Berechnet für		Gefunden:		
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> Pt (497,8):		I.	II.	III.
C	7,23	7,79	—	— %
H	2,01	1,81	—	— "
N	5,63	5,78	—	— "
Pt	39,18	38,04	39,21	39,08 "

Bei zahlreichen, anderen Versuchen wurden durch Zersetzung von Citronensäureazid mit gleich starker oder verdünnterer Salzsäure wie oben bei kürzerem Erwärmen, aber sonst gleicher Behandlung Platinsalze erhalten, die leicht verwitterten und in wasserfreiem Zustand nur 26—31% Platin enthielten.

Salzsaures Citronensäure-hydrazi-hydrazid,



20 g Citronensäuretriäthylester werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und tropfenweise 12 g Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach einigen Stunden scheidet sich ein dickes, öliges Produkt aus. Man gießt die Flüssigkeit warm ab und entfernt das überschüssige Hydrazinhydrat durch wiederholtes Digerieren mit kleinen Mengen kochenden Alkohols. Die grüngelbe Masse wird beim Erkalten hart und spröde. Sie wird im Mörser pulverisiert und mit so viel eiskalter rauchender Salzsäure verrieben, daß ein dicker Brei entsteht. Dieser wird sofort auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther



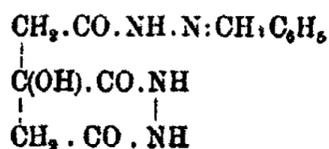
254 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

gewaschen und über Kali getrocknet. Löst man nunmehr das Produkt in der eben hinreichenden Menge warmen Wassers, so fällt beim Erkalten das schwerer lösliche Hydrochlorid des Hydrazihydrazids in körnigen Massen aus, während das leicht lösliche salzsaure Trihydrazid (s. S. 247) in Lösung bleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser und Waschen mit Alkohol und Äther wird das Salz gereinigt. Beim Erhitzen bräunt es sich gegen 200°, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich.

- I. 0,1263 g gaben 0,1374 g CO<sub>2</sub> und 0,0556 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1592 g gaben 81,2 ccm N bei 19° und 758 mm.  
 0,1328 g gaben nach Carius 0,0821 g AgCl.  
 II. 0,1197 g gaben 24 ccm N bei 14° und 760 mm.  
 0,1771 g gaben nach Carius 0,1180 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> , HCl (238,5):		I.	II.
C	30,19	29,67	— %
H	4,61	4,89	— "
N	23,48	23,10	23,59 "
Cl	14,88	15,30	15,78 "

Benzal-citronensäure-hydrazi-hydrazid,

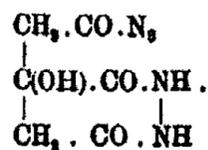


Salzsaures Citronensäurehydrazihydrazid wird in kaltem Wasser suspendiert und tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur Lösung hinzugefügt. Beim Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd erhält man einen weißen, flockigen Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Das fein krystalline Pulver schmilzt gegen 274° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

0,1451 g gaben 25 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (290):		Gefunden:
N	19,31	19,58 %

## Citronensäure-hydrazi-azid,

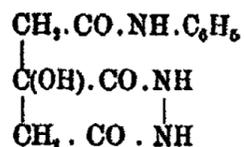


10 g salzsaures Citronensäurehydrazid werden in kaltem Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung tropfenweise eine wäßrige Lösung von 2,9 g Natriumnitrit zugefügt. Nach vorübergehender Lösung scheidet sich ein weißer, pulveriger Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Citronensäurehydrazidazid ist in Wasser und Alkohol in der Kälte unlöslich. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es mit weißem Rauch und hinterläßt einen grauen Beschlag mit schwer verbrennlicher Kohle, welche sich erst bei anhaltendem Glühen verflüchtigt. Zur Analyse wurde die Substanz gut mit gepulvertem Bleichromat vermengt.

0,1048 g gaben 29,0 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_5$ (213):	Gefunden:
N 32,86	32,22 %.

## Citronensäure-hydrazi-anilid,



Gut getrocknetes Citronensäurehydrazidazid wird mit wenig absolutem Alkohol und Äther angerieben und mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Darauf gibt man die Suspension in ein Kölbchen, spült mit etwas Alkohol nach und erwärmt langsam über der Flamme, bis eben Lösung erfolgt. Noch in der Wärme scheidet sich das Hydrazianilid als pulveriger Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 210° dunkler und schmilzt gegen 267°.

256 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

0,1645 g gaben 0,3278 g CO<sub>2</sub> und 0,0678 g H<sub>2</sub>O.  
0,1184 g gaben 16 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (268):		Gefunden:
C	54,75	54,35 %
H	4,94	4,58 "
N	15,97	15,73 "

Verhalten des Citronensäurehydraziazids gegen  
Wasser und Alkohol.

Beim Erhitzen des Hydraziazids mit Wasser wurde unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung ein gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, welches beim schnellen Erhitzen gegen 180° unter Zersetzung aufschäumte. Die Substanz ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren. Sie wurde noch nicht näher untersucht.

Kocht man das trockene Hydraziazid mit absolutem Alkohol, so löst es sich unter Stickstoffentwicklung zum Teil auf. Die abfiltrierte Lösung gab beim Eindunsten ein harziges Produkt, das ebenfalls noch nicht näher untersucht wurde.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Upsala.

Die Mikroelementaranalyse explosiver Körper;

von

G. Karl Almström.

Seitdem die Preglschen mikroanalytischen Methoden im Jahre 1914 durch Herrn Dr. E. Virgin im hiesigen Laboratorium eingeführt wurden, habe ich eine große Zahl organischer Verbindungen der verschiedensten Körperklassen auf diesem Wege analysiert. Beim genauen Einhalten der von Pregl<sup>1)</sup> angegebenen Arbeitsweisen versagten die Methoden nur in einem Falle, nämlich bei dem explosiven Bariumsalz einer organischen Säure. Die Bestimmungen von Barium und von Stickstoff boten keine Schwierigkeiten. Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung trat aber eine Verpuffung ein, wobei die Stetigkeit der Sauerstoffzufuhr unterbrochen wurde, was erfahrungsgemäß immer Verluste zur Folge hat. Es wurde zunächst versucht, die Verpuffung durch Überschichten des Körpers mit viel Kaliumdichromat (das ganze Schiffchen voll) zu mildern, ein Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit im Blasenähler konnte jedoch nicht vermieden werden. Da sich die freie Säure ohne besondere Schwierigkeiten analysieren ließ, konnte auf eine vollständige Analyse des Bariumsalzes verzichtet werden. Durch das Mißlingen der Analyse des Bariumsalzes wurde ich aber veranlaßt, ein Verfahren ausfindig zu machen, das auch bei explosiven Substanzen die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in kleinsten Mengen ermöglicht.

<sup>1)</sup> Die quantitative organ. Mikroanalyse. Berlin, Julius Springer, 1917.

Die Beobachtung, daß explosive Substanzen nach dem Vermischen mit Quarzsand nach Dennstedt analysiert werden können, zeigte den Weg an. — Feiner Quarzsand wurde durch Auskochen mit Königswasser und Ausglühen gereinigt und im Exsiccator aufbewahrt. Der Preglsche Einfülltrichter<sup>1)</sup> und ein Mischröhrchen<sup>2)</sup> mit eingeschliffenem Glasstopfen wurden neben dem Sande in den Exsiccator gebracht. In einem mit der Preglschen Universalfüllung beschickten Verbrennungsröhr wurde ein loser Asbestpfropfen bis 4 cm von der Universalfüllung eingeschoben, um zu verhindern, daß die Sandfüllung zu nahe an die Universalfüllung kommt. Das so vorbereitete Verbrennungsröhr wurde in gewöhnlicher Weise im Verbrennungsgestell ausgeglüht und getrocknet. Unter Durchleiten von Luft ließ ich es vollständig erkalten. Es wurde aus dem Verbrennungsgestell herausgenommen und beiderseits verschlossen. Das Abwägen der Substanz, das Vermischen mit Sand im Mischröhrchen und die Einfüllung in das Verbrennungsröhr wurden genau so ausgeführt, wie man bei Pregls Mikro-Dumas-Methode die Substanz mit Kupferoxyd vermischt und in das Verbrennungsröhr einführt. Unmittelbar darauf wurde das offene Röhr verschlossen, um ein Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Die Mischung der Substanz mit Sand nahm im Verbrennungsröhr eine Länge von 3 cm in Anspruch und drei Nachspülungen je 1 cm. Die Schichtlänge der Sandfüllung war demgemäß 6 cm. Das Verbrennungsröhr wurde in das Verbrennungsgestell eingelegt, und unter Durchleiten von Luft die Universalfüllung, nicht aber die Sandfüllung in gewöhnlicher Weise eine halbe Stunde lang erhitzt, um die während der Einfüllung des Sandes möglicherweise eingedrungene Feuchtigkeit zu entfernen. Dann wurden die Absorptionsapparate angeschlossen, und unter Durchleiten von Sauerstoff die Verbrennung durch langsames Durchglühen der Sandschicht und des leeren Raumes zwischen der Sandfüllung und der Universalfüllung ausgeführt. Endlich wurde in gewöhnlicher Weise unter nochmaligem Durchglühen des Rohres der Sauerstoff durch Luft verdrängt und die Absorptionsapparate zur Wägung vorbereitet.

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 89.

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 93.

Erstes Beispiel. Diazobenzolsulfosäure,  $C_6H_4O_2N_2S$ .

5,426 mg gaben 7,78 mg  $CO_2$  und 1,08 mg  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,10	39,10 %
H	2,19	2,23 „

Die Verbrennung dauerte 25 Minuten lang, und 80 ccm Sauerstoff wurden während dieser Zeit an der Mariotteschen Flasche gemessen. Am Blasenähler wurde keine Verminderung der Stromgeschwindigkeit beobachtet. Im leeren Raume zwischen der Universalfüllung und der Sandfüllung sammelte sich ein Öl. Es konnte ohne Schwierigkeit verbrannt werden.

Zweites Beispiel. Silberacetylid,  $Ag_2C_2$ .

9,564 mg gaben 3,41 mg  $CO_2$  und 0,24 mg  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	10,01	9,72 %
H	0,00	0,28 „

Die Verbrennung wurde mit 50 ccm Sauerstoff in 17 Minuten ausgeführt. Es konnte beobachtet werden, wie sich einzelne Körnchen des Silberacetylids unter Aufblitzen zersetzten, ohne daß dabei eine Verminderung der Stromgeschwindigkeit im Blasenähler eintrat. Selbst das furchtbar explosive Silberacetylid ließ sich also nach diesem Verfahren analysieren. Die Methode besitzt auch die Annehmlichkeit, daß das Verbrennungsrohr dabei nicht beschmutzt wird, sondern nach dem Herausnehmen des Sandes und des Asbestpfropfens wieder ganz sauber ist. Das Verfahren kann deshalb für explosive oder sich heftig zersetzende Körper empfohlen werden.

Handelt es sich um die Analyse alkalihaltiger, explosiver Substanzen, die bei der Verbrennung Kohlenstoff als glühbeständiges Carbonat zurücklassen können, so muß man sich anstatt des Sandes des Bleichromats bedienen, das sich mit dem Alkalicarbonat zu Bleicarbonat bzw. Bleioxyd und Kohlendioxyd umsetzt. — Das Bleichromat wurde heftig ausgeglüht, gepulvert, bei  $200^\circ$  getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt. Da es hygroskopisch ist, wurde das Verbrennungsrohr nach dem Einfüllen der mit Bleichromat gemischten Substanz eine

260 Almström: Mikroelementaranalyse expl. Körper.

ganze Stunde lang im Verbrennungsgestell unter Durchleiten von Luft getrocknet.

Drittes Beispiel. Kaliumpikrat,  $C_8H_4O_7N_2K$ .

8,805 mg gaben 8,27 mg  $CO_2$  und 0,73 mg  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	26,95	27,16 %
H	0,75	0,98 „

Die Verbrennung dauerte 15 Minuten lang, und 45 ccm Sauerstoff wurden an der Mariotteschen Flasche gemessen. Im Blasenähler wurde eine deutliche Verminderung der Stromgeschwindigkeit beobachtet, ohne daß jedoch die Stetigkeit der Sauerstoffzufuhr unterbrochen wurde. Die Anwendung von Bleichromat besitzt die Unannehmlichkeit, daß das Bleichromat an den Wänden des Verbrennungsrohres anschnilt, so daß dieses dadurch beschmutzt wird.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Erlangen.

Von Otto Fischer.

I. Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins (II).

Unter Mitbearbeitung von Constanze Bauer.

Die folgenden Mitteilungen enthalten einige Ergänzungen unserer ersten Abhandlung über denselben Gegenstand.<sup>1)</sup> Sie betreffen insbesondere die Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-Dioxynaphtalin und des letzteren Verhalten als Azokomponente.

Im 1,5-Dioxynaphtalin gibt es zwei Stellungen, nämlich 2 und 4, die bei substituierenden Einflüssen bevorzugt werden, und es hängt von verschiedenen Umständen ab, ob die Substitution in der einen oder der anderen Stellung stattfindet. Salpetrige Säure z. B. greift in die 2-Stellung ein und bildet, wie früher beschrieben, 2-Nitroso-1,5-dioxynaphtalin (5-Oxy-naphtochinon-2-oxim). Ebenso gibt Salpetersäure zunächst einen Mononitrokörper, dessen Nitrogruppe in die 2-Stellung eingetreten ist. Andererseits kuppelt 1,5-Dioxynaphtalin, wie schon mitgeteilt (a. a. O. S. 22), mit Benzol- oder p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zunächst in der 4-Stellung. Dasselbe gilt auch für Kuppelungen mit Diazobenzolsulfosäure und Diazobenzoensäuren. Die Einführung von diesen sauren Radikalen in das Molekül des Diazobenzols ändert also nicht den Modus des Kuppelns. Wohl aber ist dieses der Fall beim Kuppeln mit Diazophenolen. Hierbei wird in den bisher untersuchten Fällen nicht die 4-, sondern die 2-Stellung bevorzugt.

Bekannt ist z. B. das Diamantschwarz P. V. (Bayer), das aus diazotierter 2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure mit 1,5-Dioxy-naphtalin entsteht. Dieser Farbstoff muß schon wegen seiner

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 94, 13 (1916).



färberischen Eigenschaften als ein Abkömmling des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins betrachtet werden.

Daß die Verhältnisse tatsächlich so liegen, läßt sich leicht durch die Untersuchung der Reduktionsprodukte der betreffenden Azofarbstoffe beweisen; die einen geben 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin, die anderen 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin.

#### Reduktion des 2-Nitroso-1,5-dioxynaphtalins.

Zunächst sei über die Darstellung des Nitrosokörpers, die früher kurz behandelt wurde, erwähnt, daß sie sich zweckmäßig in folgender Weise ausführen läßt:

3,2 g 1,5-Dioxynaphtalin wurden in 120 g Alkohol (90%) kalt gelöst, dann die klare Lösung mit 100 g Eisstückchen versetzt und mit 20 ccm 20 Prozent. Essigsäure vermischt. Man ließ nun unter gutem Kühlen und Rühren 1,5 g Natriumnitrit, gelöst in 40 ccm Wasser, langsam zulaufen. Die Lösung wurde bald rotgelb. Man ließ nun etwa 5—6 Stunden lang stehen, filtrierte von etwas schwarzem, amorphem Nebenprodukt ab und versetzte das nun tieforange gefärbte Filtrat nach und nach mit 3 Volumen Wasser oder Eisstücken. Nach längerem Stehen schied die getrübe Lösung rote Nadelsternchen ab. Das Filtrat von diesen gab auf Zusatz von Salz oder Salpeter eine weitere Ausbeute. Umkrystallisiert wurde das Produkt aus stark verdünntem Alkohol oder aus wenig Essigäther.

1 Teil Nitrosoprodukt wurde mit 20 Teilen gut getrocknetem thiophenfreiem Benzol übergossen, dann zum Sieden erhitzt und nun tropfenweise frisch destilliertes Phenylhydrazin zugesetzt. Es beginnt alsbald Stickstoffentwicklung und geht alles in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion ist die Lösung nur noch schwach rötlich und scheidet beim Erkalten entweder direkt oder auf Zusatz von etwas trockenem Gasolin fast farblose Sternchen ab. Dieselben sind in Benzol schwer löslich, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol. Diese Base ist besonders im feuchten Zustande sehr empfindlich und färbt sich rasch unter teilweiser Verharzung am Licht. Das 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin wurde daher rasch mit etwas Gasolin gewaschen und im Vakuumexsiccator von dunklem Glas getrocknet.

O. Fischer u. Bauer: 1,5-Dioxynaphtalin (II). 263

0,1218 g gaben 8,6 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_2N$ :	Gefunden:
N 8,0	8,2 %.

Das salzsaure Salz ist in 20 Prozent. Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in grauweißen Nadeln oder Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

0,1820 g gaben 0,1228 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6O_2N_2Cl$ :	Gefunden:
Cl 16,7	16,8 %.

Reduziert man den Nitrosokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man ein in konzentrierter Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz, das in schönen, farblosen Nadeln krystallisiert. Das 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin verhält sich charakteristisch gegen Eisenchlorid, wobei es durchaus an 2-Amino- $\alpha$ -naphtol erinnert. Versetzt man die verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchloridlösung, so erhält man eine schöne, rotviolette Färbung, die nach und nach mehr braun und auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid tief rotbraun wird, wobei alsbald dunkle, tiefrote Nadeln sich abscheiden. Diese Reaktion findet auch in stark saurer Lösung statt.

Reduktion des 4-Benzolazo-1,5-dioxynaphtalins  
(a. a. O. S. 22).

Der Monoazofarbstoff wurde mit 30 Prozent. Salzsäure übergossen und nun durch Kochen mit überschüssigem Zinnchlorür bis zur Entfärbung und vollständigen Lösung behandelt. Die heiße, filtrierte Lösung ließ man in konzentrierte Salzsäure laufen und längere Zeit stehen, wonach sich bräunlich-gelbe Nadeln abschieden, die man in wenig stark verdünnter Salzsäure löste und durch konzentrierte Säure wieder zur Abscheidung brachte. Nach eventuell nochmaliger Behandlung in derselben Weise wurden so nur noch schwach gefärbte, zinnfreie Nadeln gewonnen, die, mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen, vollkommen frei von Anilin befunden wurden. Das so gewonnene salzsaure 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin wurde bei 100° getrocknet.

264 O. Fischer u. Bauer: 1,5-Dioxynaphtalin (II).

0,1313 g gaben 7,7 ccm N bei 14° und 741 mm.  
 0,1212 g gaben 0,0811 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2NCl$ :		Gefunden:
N	6,6	6,8%
Cl	16,7	16,5 „

Das Salz gibt in neutraler wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung, die bald braungelb wird. Die Rotfärbung tritt nicht ein, wenn man in saurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, hierbei färbt sich die Mischung etwas dunkler gelb und scheidet nach und nach feine, gelbe Nadelchen ab. Durch dieses Verhalten gegen Eisenchlorid läßt sich das 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin leicht vom oben beschriebenen 2-Amino-1,5-dioxynaphtalin unterscheiden.

2-o-Oxybenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin.

1 Mol. Diazophenolchlorid (aus o-Aminophenol) wurde in üblicher Weise mit 1 Mol. 1,5-Dioxynaphtalin in schwach alkalischer verdünnter Lösung gekuppelt, dann die tief rotviolette Lösung nach mehrstündigem Stehen filtriert und mit Salzsäure gefällt. Der abgeschiedene rote Niederschlag wurde aus heißer 70 prozent. Essigsäure, worin er sich hellrot löst, umkrystallisiert und dabei als grünschimmerndes, schwarzrotes, krystallinisches Pulver gewonnen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist stumpfviolett und wird beim Stehen oder durch Erwärmen schmutziggrün.

0,1168 g (bei 120° getr.) gaben 10,7 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$ :		Gefunden:
N	10,0	10,3%

Bei der Reduktion des Azofarbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde ein in Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz in Nadeln erhalten, das mit Eisenchlorid die charakteristische Reaktion des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins gab. Die Azogruppe greift also hier in die 2-Stellung des Dioxykörpers ein (s. Einleitung). Dasselbe ist der Fall beim Diamant-schwarz P. V. (Bayer)<sup>1)</sup>, wovon ich eine Probe Herrn Dr. E. Hepp verdanke. Dieser durch Kuppelung von 2-Amino-

<sup>1)</sup> Vgl. Schultz, Farbstofftabellen, V. Aufl., Nr. 157.

1-phenol-4-sulfosäure mit 1,5-Dioxynaphtalin erhaltene Farbstoff bildet, aus heißem Wasser mit Kochsalz abgeschieden, einen schwach bronzeglänzenden, dunkelschwarzen, krystallinen Niederschlag.

Die rote heiße Lösung desselben wird durch Zusatz von Hydrosulfidlösung (nach Grandmougin'schem Verfahren) reduziert. Die Flüssigkeit wird dabei rasch entfärbt und hellgelb. Die Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit 20-prozentiger Salzsäure das Aminodioxynaphtalin entzogen. Die salzsaure Lösung konzentrierte man durch Eindampfen, wobei etwas Zinnchlorür zugesetzt wurde, und erhielt so schwach gefärbte, lange Nadeln des salzsauren Salzes, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Salzsäure rein erhalten wurde. Das Salz zeigte die charakteristischen Reaktionen des 2-Amino-1,5-dioxynaphtalins.

Azofarbstoff aus o-Diazobenzoesäure (diazotierte Anthranilsäure) und 1,5-Dioxynaphtalin.

1 Mol. 1,5-Dioxynaphtalin wurde in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat mit 1 Mol. einer wäßrigen Auflösung von diazotierter salzsaurer Anthranilsäure in üblicher Weise gekuppelt. Die Lösung färbt sich zunächst hellrot, dann mehr dunkelrot und scheidet dunkelrote Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Man gewann so schöne, dunkelgrün metallisch glänzende Nadelchen, die bei ca. 257° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Holzgeist, Benzol sehr schwer, in Eisessig ziemlich schwer löslich. In Alkalien löst sich der Farbstoff mit fuchsinroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

0,1617 g (bei 120° getr.) gaben 13,0 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_4N_2$ :	Gefunden:
N            9,1	9,2 %.

Der Farbstoff ist als 4-o-Carboxylbenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin zu bezeichnen. Daß dem so ist, wurde durch Reduktion erkannt, indem beim Reduzieren mit Zinnchlorür und

266 O. Fischer u. Chur: Über die Einwirkung etc. (II).

verdünnter Salzsäure nach einigem Kochen Entfärbung eintrat und nach Filtrieren der heißen salzsauren Lösung und Eingießen in konzentrierte Salzsäure sich schön gezackte Blättchen abschieden, die sich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid als salzsaures 4-Amino-1,5-dioxynaphtalin erwiesen.

4-m-Carboxylbenzol-azo-1,5-dioxynaphtalin.

Dieser aus diazotierter Metaaminobenzoessäure nach demselben Verfahren gewonnene Farbstoff bildet ein tief dunkelrotes Pulver, das aus Eisessig ein voluminöses, grünmetallglänzendes Pulver darstellt. Der Farbstoff löst sich in Ammoniak mit hellroter, in Natronlauge mit fuchsinroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Bei der Reduktion verhielt sich der Farbstoff wie der vorhergehende.

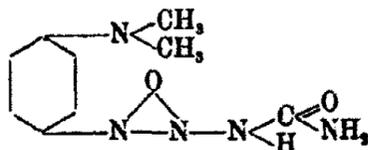
---

II. Über die Einwirkung von p-Nitrosobasen auf Hydrazine (II).

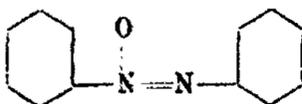
Mitbearbeitet von M. Chur.

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> wurde am Schlusse die Einwirkung von p-Nitrosoanilin und p-Nitrosodimethylanilin auf Semicarbazid kurz beschrieben.

Für die aus p-Nitrosodimethylanilin entstehende Verbindung wurde die Formel



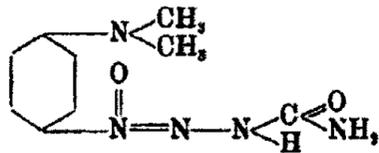
aufgestellt, die man natürlich, wenn man die neuerdings für Azoxybenzol mehr bevorzugte Formel



---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 92, 71 (1915).

annimmt, auch durch das Symbol



ausdrücken kann. Die Verbindung wurde als p-Dimethylaminodiazoxycarbonamidamin bezeichnet. Es wurde dabei berichtet, daß diese aus Semicarbazid entstehenden Produkte sich etwas anders verhalten, als die aus p-Nitrosobasen und aromatischen Aminen gebildeten Körper. Wir haben die Umwandlungsprodukte der Substanz genauer studiert und diese mit der angenommenen Formel in Übereinstimmung gefunden. Insbesondere wurde die schon in der früheren Abhandlung erwähnte Zersetzung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ verfolgt.

Die aus p-Nitrosodimethylanilin und Semicarbazid nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Substanz wurde aus Eisessig oder besser aus konzentrierter Ameisensäure umkrystallisiert und zersetzte sich beim Erhitzen bei ca. 180°. Übergießt man die Substanz mit 20 Prozent Schwefelsäure, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung unter Gasentwicklung ein, die aber erst nach einigen Tagen vollständig wird. Kocht man die Lösung, so ist die Gasentwicklung, die im wesentlichen aus Stickstoff und Kohlensäure besteht, nach kurzer Zeit beendet. Der Stickstoff wurde so bestimmt, daß man die Flüssigkeit im Kolben zunächst durch Einleiten von Kohlensäure luftfrei machte, dann den Kolben langsam anwärmte und den gebildeten Stickstoff durch die eingeleitete Kohlensäure in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer übertrieb. Der Apparat war nach Mehner<sup>1)</sup> konstruiert.

0,3016 g gaben 34,2 ccm N bei 17° und 729 mm.

0,3172 g gaben 35,1 ccm N bei 20° und 739 mm.

Die Substanz gibt also von den fünf darin enthaltenen Stickstoffatomen zwei in Form von elementarem N ab. Denn für die Formel  $C_9H_{12}O_2N_5$  beträgt der für 2 N berechnete Wert 12,56%, während 12,8 bzw. 12,54% N gefunden wurden.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 63, 306 (1901).

Die bei der Zersetzung der Substanz gebildete Kohlensäure wurde in einer neuen Substanzmenge so bestimmt, daß man die Zersetzungsgase mittels kohlensäurefreier Luft durch konzentrierte Schwefelsäure und ein Chlorcalciumrohr trieb und so vollständig trocken im Kaliapparat auffing.

0,1919 g gaben 0,0373 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet für 1 Mol. CO <sub>2</sub> :	Gefunden:
CO <sub>2</sub> 19,71	19,44 %.

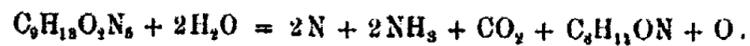
Die nach Abtreibung der Gase zurückbleibende stark gefärbte schwefelsaure Flüssigkeit gibt beim Übergießen mit Kalilauge starken Ammoniakgeruch, dem auch etwas Dimethylamingeruch anhaftet. Es wurde nun auch das gebildete Ammoniak quantitativ bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das erhaltene Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen und die konzentrierte Lösung mit Platinchlorid gefällt. Der Platinsalmiak wurde mit etwas absolutem Methylalkohol kalt gewaschen, um Spuren von platinchlorwasserstoffsäurem Dimethylamin zu entfernen, getrocknet und gewogen.

Hierbei ergaben 0,6815 g Substanz 1,3755 g Platinsalmiak gleich 15,4% NH<sub>3</sub>, so daß also bei der Zersetzung 2 Mol. NH<sub>3</sub> gebildet waren, die sich zu 15,26% berechnen.

Von den Stickstoffatomen der Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> werden demgemäß zwei in Form von N, zwei weitere als Ammoniak abgespalten, während das fünfte N-Atom meist am Benzolkern bleibt und in der nach Abtreibung der Zersetzungsgase rückständigen Flüssigkeit enthalten ist. Diese Flüssigkeit ist, wie bemerkt, stark gefärbt und enthält meist harzige Produkte, jedoch ließen sich aus einigen Beobachtungen Schlüsse auf deren Natur ziehen. Die schwefelsaure Flüssigkeit zeigt nämlich immer schwachen Chinongeruch, indessen konnte Chinon in Substanz daraus nur dargestellt werden, als man die Lösung mit Braunstein kochte; hierbei ging eine gelbe Flüssigkeit über, aus der sich neben einem in gelben Nadelchen vom Schmp. 160—161° krystallisierenden Körper, der bedeutend schwerer in Wasser löslich ist, auch Chinon abschied, das durch Überführung in Hydrochinon identifiziert wurde. Dabei nahm die zurückbleibende Flüssigkeit intensiv violette Färbung an,

die als von Methylviolett herrührend erkannt wurde. Die Bildung des Chinons deutet auf Anwesenheit von p-Dimethylaminophenol, während die Bildung von Methylviolett darauf hinweist, daß sich etwas Dimethylanilin gebildet hat.

Die Zersetzung von  $C_9H_{13}O_2N_5$  beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure ergibt also, daß dabei der Hauptsache nach folgender Vorgang stattfindet:



Diese Zersetzung stimmt mit der aufgestellten Formel gut überein, jedoch muß betont werden, daß sich das p-Dimethylaminophenol direkt nicht nachweisen ließ.

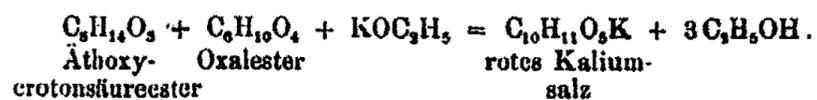
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Tübingen.

Über die Kondensation von Oxalester  
mit Äthoxycrotonsäureester, Äthoxypropen und  
Acetondiäthylacetal;

von

Wilhelm Wislicenus und Karl Schöllkopf.

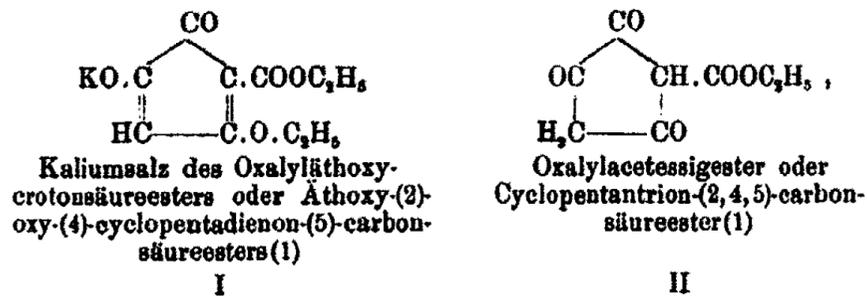
Unter den Esterkondensationen, die in der letzten Zeit im Tübinger Laboratorium ausgeführt worden sind, ist eine durch ihr Ergebnis besonders auffallend. Oxalester und  $\beta$ -Äthoxycrotonsäureester verbinden sich unter dem kondensierenden Einfluß von Natrium- oder Kaliumäthylat zu Salzen, die eine tief purpurrote Farbe besitzen. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



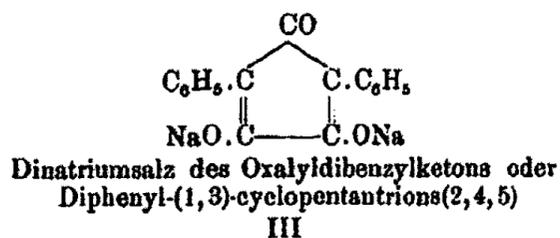
Die Ausbeute wird besser, wenn man doppelt soviel Kaliumäthylat anwendet, als die Theorie erfordert. Die beiden Ester kondensieren sich mithin zu einem Produkt, das zwei Mole-



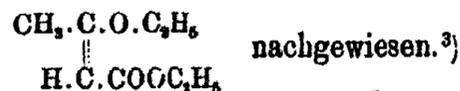
kühle Alkohol weniger enthält, was auf einen Ringschluß hindeutet. Aus der Synthese ergibt sich für das purpurrote Kaliumsalz die Konstitutionsformel I:



dem ein Cyclopentantrion-(2,4,5)-carbonsäureester oder Oxalylacetessigester (Formel II) zugrunde liegt. Diese Formel wird auch durch die weiteren Versuche bestätigt. Abkömmlinge dieses Cyclopentantrionringes sind schon mehrere bekannt<sup>1)</sup>, und das Diphenyl-(1,3)-cyclopentantrion-(2,4,5) von Claisen und Ewan<sup>2)</sup> z. B. erinnert in der intensiv violetten Farbe seiner (nicht isolierten) Dinatriumverbindung an das rote Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters. Wenn man die Formel des Claisen-Ewanschen Salzes in der den heutigen Anschauungen besser entsprechenden Dienolform<sup>3)</sup> (Formel III) aufzeichnet,



so ergibt sich die Analogie unmittelbar. Durch den Ringschluß ist für den nur in einer Form bekannten Äthoxycrotonsäureester selbst die räumliche Form

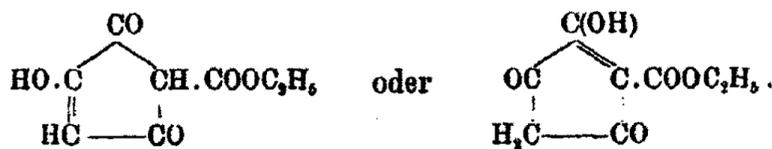


<sup>1)</sup> Claisen u. Ewan, Ann. Chem. 284, 245 (1894); Rimini, Gazz. chim. 26, II, 375 (1896); Diels, Sielisch u. Müller, Ber. 39, 1334 (1906).

<sup>2)</sup> Es ist noch eine zweite Dienolform möglich, die aber ein ganz ähnliches Bild gibt.

<sup>3)</sup> Dem entsprechend gibt der Crotonsäureester bei seiner Kondensation mit Oxalester nach Lapworth [Journ. Chem. Soc. 79, 1276

Der dem roten Kaliumsalz zugehörige Oxalyläthoxycrotonsäureester konnte in freiem Zustande nicht erhalten werden, weil sich beim Ansäuern die Äthylgruppe abspaltet. Man erhält an Stelle der erwarteten Verbindung  $C_{10}H_{12}O_6$  eine solche von der Zusammensetzung  $C_8H_8O_5$ . Da sie fast farblos ist, kann sie nicht mehr ein Abkömmling des eigentlichen Cyclopentandienons sein. Sie ist vielmehr sehr wahrscheinlich eine Monoenolform des Oxalylacetessigesters (Formel II):

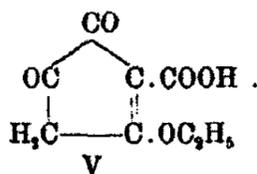


Monoenolformen des Oxalylacetessigesters.  
 $\alpha$ -Oxalylacetessigester.

IV

Weil sie sich in eine isomere Substanz verwandeln läßt, bezeichnen wir sie als  $\alpha$ -Form.

Die empirische Formel  $C_8H_8O_5$  könnte übrigens auch auf eine Carbonsäure hindeuten, die durch Verseifung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters entstanden sein könnte, etwa:



Da die Verbindung sich aber mit Alkohol und Chlorwasserstoff nicht esterifizieren läßt und das Phenylhydrazon unter Alkoholabspaltung in ein Pyrazolonderivat übergeht, so ist die Formel einer Carbonsäure (V) ausgeschlossen. Auf ein Enol im Sinne der Formel IV weisen die kräftig sauren

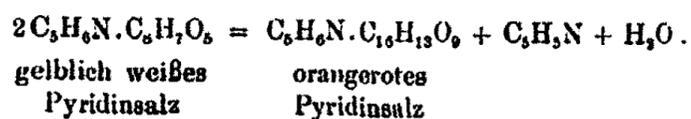
(1901] keinen Ring, da er nicht die geeignete räumliche Anordnung besitzt. Den Oxalcrotonsäureester kann man übrigens viel schneller und mit besserer Ausbeute gewinnen, wenn man Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung als Kondensationsmittel anwendet. Herr Schweizer hat im Tübinger Institut auf diese Weise die gelbe Kaliumverbindung in wenig Stunden und in einer Ausbeute von über 70% erhalten, während Lapworth mit Natriumäthylat nach 8 tägiger Einwirkung nur 40% erzielte. Die Versuche werden mit Isocrotonsäureester und anderen Olefin-carbonsäuren fortgesetzt. W. Wislicenus.

Eigenschaften und die intensiv gelbrote Eisenchloridreaktion hin. Die oben nicht berücksichtigte Enolisierung an der dritten Carbonylgruppe (Stelle 2 des Ringes) ist an sich wenig wahrscheinlich, weil diese einem Acetessigesterrest angehört. Im Acetessigester ist aber bekanntlich die Enolisierungstendenz viel geringer als im Oxalessigester, zu dessen Gruppierung die beiden anderen — in den Formeln IV enolisiert angenommenen — Carbonylgruppen gehören.

Eine eigenartige — an einen Desmotropiefall erinnernde — Umlagerung erleidet die  $\alpha$ -Form, wenn man sie kurze Zeit mit Wasser kocht, wobei die Lösung gelb wird. Vollständiger wird die Umwandlung, wenn man in Soda löst und mit einem beträchtlichen Überschuß verdünnter Schwefel- oder Salzsäure versetzt. Es fällt dann eine neue Form, der  $\beta$ -Oxalylacetessigester, aus. Man kann ihn auch unmittelbar aus dem roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester durch Ansäuern in wäßriger Lösung, Wiederalkalischmachen mit fester Soda und — nach einigem Stehen — abermaligen Zusatz von Säure darstellen. Die Umlagerung wird also entweder durch Kochen mit Wasser oder besser und vollständiger durch Überführen in ein lösliches Salz herbeigeführt. Zur Abscheidung der  $\beta$ -Form ist aber immer ein Überschuß von Mineralsäure nötig. Selbst wenn man die fertige Verbindung in Wasser löst, erfolgt die Krystallisation erst auf Säurezusatz, nicht durch bloßes Abkühlen der heißen Lösung. Wir vermuten in ihr eine Ketoform, den Cyclopentantrion-(2,4,5)-carbonsäureester(1) (vgl. Formel II). Er ist dunkelgelb, weniger sauer und beim Erhitzen weniger beständig als die  $\alpha$ -Form. Er schmilzt unter völliger Zersetzung zwischen 105 und 110°. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung reagiert nur sehr schwach sauer. Auf Zusatz von Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung zwar etwas dunkler, zeigt aber keine so intensive Färbung, wie man es bei den gewöhnlichen Eisenchloridreaktionen zu sehen gewohnt ist. Das Verhalten der beiden Formen gegen Alkali ist ganz verschieden. Die  $\alpha$ -Form entwickelt beim Übergießen mit wenig Sodalösung sofort Kohlendioxyd und löst sich mit gelber Farbe. Die Lösung wird beim Erwärmen deutlich rot, beim Abkühlen wieder gelb. Eine Probe der  $\beta$ -Form, mit wenig Sodalösung

übergossen, löst sich nur langsam mit rotgelber Farbe, die sowohl beim Erwärmen, als auch auf Zusatz von mehr Alkali tief purpurrot wird. Ähnlich ist das Verhalten der beiden Isomeren zu Ammoniakflüssigkeit. Die purpurrote Farbe der Alkalisalze, die bei der  $\beta$ -Form bei Überschuß von Alkali sofort, bei der  $\alpha$ -Form in geringerem Maße erst beim Erwärmen der Sodalösung auftritt, beruht auf der Bildung eines Dialkalisalzes, das einen Cyclopentadienonring (vgl. Formel VI) enthält.

Bei den Versuchen zur Reindarstellung der Salze haben sich so abnorme Verhältnisse ergeben, daß erst eine nähere Untersuchung völlige Aufklärung bringen kann. Von normal zusammengesetzten Salzen liegt zurzeit nur ein gelblichweißes Pyridinsalz der  $\alpha$ -Form,  $C_6H_6N.C_8H_7O_6 + 3H_2O$ , vor, aus dem man die  $\alpha$ -Form zurückgewinnen und Derivate der  $\alpha$ -Form darstellen kann. Die übrigen isolierten Salze, die wegen ihrer geringeren Löslichkeit und besseren Krystallisationsfähigkeit offenbar leichter gefaßt werden können als die normalen, gehören einem ganz anderen Typus an. Bei ihrer Bildung vereinigen sich zwei Moleküle des Oxalylacetessigesters unter Wasseraustritt und bilden so eine neue einbasische Säure  $C_{16}H_{14}O_9$ , die aber nur in Form der Salze ( $C_{16}H_{13}O_9Me$ ) existiert — oder in anderer Fassung — es kondensiert sich ein Molekül eines normal zusammengesetzten Salzes  $C_8H_7O_6Me$  mit einem Molekül des freien Oxalylacetessigesters unter Wasseraustritt. Das Kondensationsprodukt ist aber nicht von Dauer, aus den Salzen dieser Art wird beim Ansäuern mit überschüssiger Säure die  $\beta$ -Form abgeschieden. Die abnormen Salze gehören also zu dieser Form bzw. zu einem aus dieser entstehenden Enol. Was wir bis jetzt darüber festgestellt haben, ist im einzelnen folgendes: Ein orangerotes Pyridinsalz entsteht z. B. schon beim Kochen der alkoholischen Lösung des normalen Salzes der  $\alpha$ -Form unter Freiwerden der Hälfte des Pyridins und Wasseraustritt:



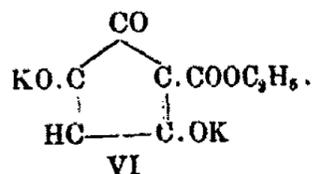
Noch leichter bekommt man es aus der  $\beta$ -Form, wenn man

diese in Aceton mit der für  $\frac{1}{2}$  Molekül berechneten Menge Pyridin kurz aufkocht:



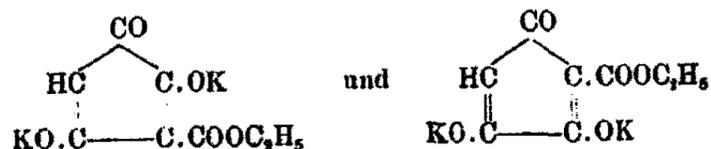
Es kann also aus beiden Isomeren hergestellt werden, gibt aber beim Ansäuern nur die  $\beta$ -Form zurück.

Zur gleichen Reihe gehört auch ein gelbes Kaliumsalz  $C_{10}H_{13}O_9K$  und ein gelbes Ammonsalz  $C_{10}H_{13}O_9 \cdot NH_4$ , die beide aus der  $\beta$ -Form entstehen, wenn man zwei Moleküle derselben mit einem Molekül Kali oder Ammoniak in alkoholischer Lösung in Reaktion bringt. Von diesen Salzen konnte das mit Kalium auch aus der  $\alpha$ -Form erhalten werden. Beide geben beim Ansäuern aber wieder  $\beta$ -Form. Daß etwa die  $\beta$ -Form das Kondensationsprodukt  $C_{10}H_{14}O_9$  sei, ist durch die Analysen widerlegt und auch der niedere Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt spricht dagegen. Das dunkel purpurrote Dikaliumsalz der  $\beta$ -Form ließ sich durch einen Überschuß von alkoholischer Kalilauge ausfällen. Es ist aber amorph und so veränderlich, daß eine Analyse nicht gelang. Aus einem im experimentellen Teil mitgeteilten Titrationsversuch geht hervor, daß die rote Farbe erst anfängt aufzutreten, wenn auf ein Molekül der  $\beta$ -Form mehr als ein Molekül Alkali kommt. Die rote Dikaliumverbindung wird jedenfalls eine dem roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester (Formel I) entsprechende Konstitution<sup>1)</sup> besitzen:



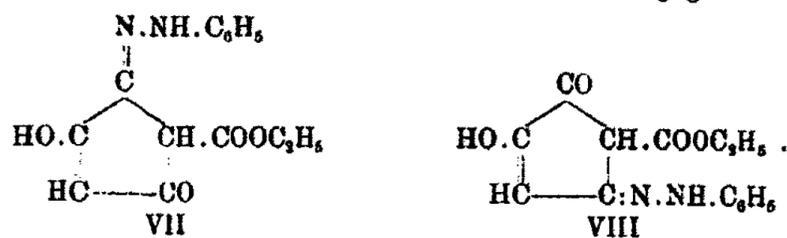
Phenylhydrazin gibt mit  $\alpha$ -Oxalylacetessigester ein gelbes Phenylhydrazon, das durch Kochen mit Eisessig

<sup>1)</sup> Es sind noch die beiden Formen

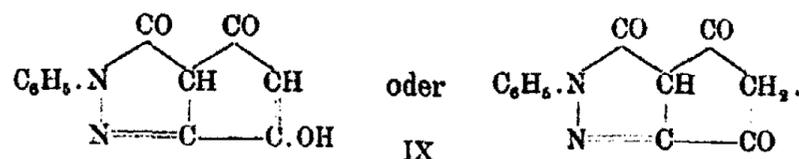


denkbar, die sich auch bilden könnten, die aber den farbigen Cyclopentandienonring in gleicher Weise enthalten. Eine Entscheidung läßt sich hier nicht treffen.

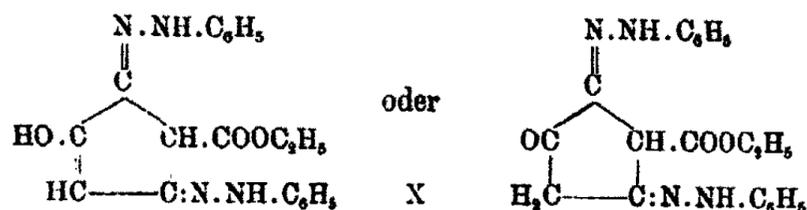
in ein bräunlichgelbes Pyrazolonderivat übergeführt werden kann. Danach muß der Phenylhydrazinrest in  $\beta$ -Stellung zur Carbäthoxygruppe eingreifen, wofür zwei Möglichkeiten bestehen, die durch die Formeln VII und VIII wiedergegeben sind:



(Für die Enolformen können natürlich auch die entsprechenden Ketoformen in Betracht kommen.) Da aus dem Phenylhydrazon durch die Einwirkung von *o*-Phenylendiamin ein unten näher beschriebenes „Phenazin“derivat unter Verdrängung des Phenylhydrazonrestes entsteht, so verdient die Formel VII den Vorzug. Im Falle der Formel VIII hätte das Phenazin den Phenylhydrazonrest an seiner Stelle belassen können. Für das Pyrazolon ergibt sich dann die Formel IX:



Wirkt auf das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Oxalylacetessigesters ein weiteres Molekül Phenylhydrazin bei nicht zu hoher Temperatur ein, so entsteht zunächst ein hellgelbes, wasserlösliches, salzartiges Additionsprodukt, das erst beim Kochen mit Alkohol Wasser verliert und in ein Diphenylhydrazon übergeht. Noch leichter läßt sich diese Verbindung unmittelbar aus dem roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester in verdünnt essigsaurer Lösung darstellen, wenn man die zwei Molekülen entsprechende Menge Phenylhydrazin anwendet. Hierbei wird die Äthoxygruppe abgespalten. Dieser Umstand und die fast völlige Farblosigkeit lassen Formel X als wahrscheinlich erscheinen.

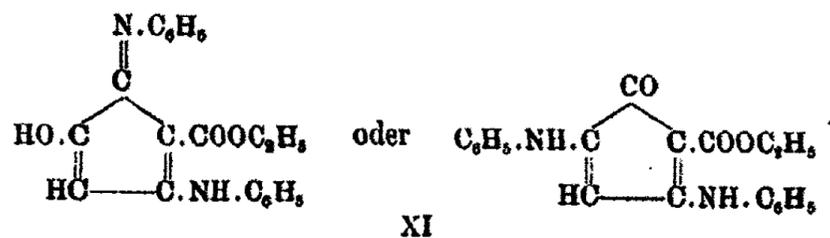


Jedenfalls kann ein Phenylsazon mit benachbarter Stellung der Phenylhydrazonreste nicht vorliegen, das ja stark gelb sein müßte. Die in Formel X angenommene Enolstruktur ist wahrscheinlicher wegen der tiefroten Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung und wegen der momentanen Ausfällung eines Kaliumsalzes durch eine Kaliumäthylatlösung. Charakteristisch ist das Verhalten zu Methylalkohol, der sich an die Verbindung anzulagern scheint. Besonders schön läßt sich die Erscheinung unter dem Mikroskop beobachten, wo man aus den Krystallblättchen bei Berührung mit Methylalkohol haarfeine Nadelchen herauswachsen sieht.

Ein drittes Molekül Phenylhydrazin scheint nicht mehr zur Reaktion zu bringen zu sein. Dagegen kann eine zweite isomere Form des beschriebenen Diphenylhydrazons erhalten werden, wenn man längere Zeit in Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Eisessig kocht. Die neue Verbindung ist durch eine starke, grünlichgelbe Farbe sowie durch den Mangel jener Methylalkoholreaktion von der ersten Form verschieden, während sie im übrigen ein ähnliches Verhalten zeigt. Durch Kaliumäthylatlösung wird, wenn auch in geringerer Menge, die erwähnte Kaliumverbindung der ersten Form gefällt, aus der dann durch Ansäuern diese letztere zurückerhalten wird. Diese Isomerie der Diphenylhydrazone durch bestimmte Formeln auszudrücken, reichen die bisherigen Beobachtungen nicht aus. Vielleicht ist das zweite Diphenylhydrazon eine Ketoform.

Auffallenderweise gibt die  $\beta$ -Form des Oxalylacetessigesters mit Phenylhydrazin keine der obigen Verbindungen, sondern ein tiefrotes, schwer lösliches Derivat, das mit dem Monophenylhydrazon der  $\alpha$ -Form isomer ist.

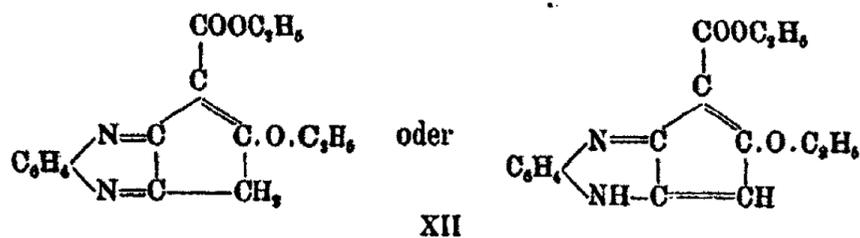
Anilin gibt mit dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxalylacetessigester keine gut isolierbaren Produkte, dagegen konnte durch Einwirkung von essigsaurem Anilin auf den roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester unter Abspaltung von Wasser und Alkohol ein dunkelrotes Dianilid des Oxalylacetessigesters dargestellt werden. Die intensive Farbe spricht für ein Ringsystem, wie in der roten Kaliumverbindung, die Verdrängung der Äthoxygruppe für die Besetzung der Stelle 2 des Cyclopentadienringes. So ergibt sich als naheliegend, wenn auch noch nicht als bewiesen, eine der Formeln XI für das Dianilid:



XI

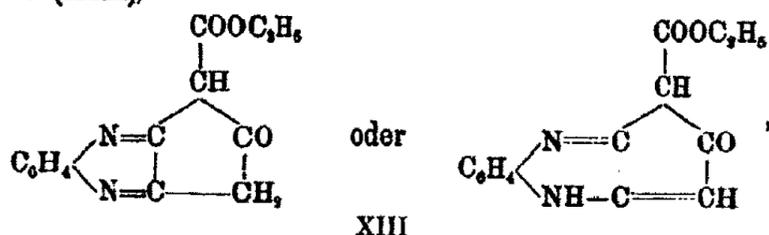
Dianilid des Oxalylacetessigesters

Läßt man an Stelle von 2 Mol. Anilin 1 Mol. Ortho-phenylendiamin auf den roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester in ähnlicher Weise einwirken, so bleibt die Äthoxygruppe erhalten, und es entsteht das Phenazin des Oxalyläthoxycrotonsäureesters (XII):



XII

Die Substanz krystallisiert in gelbroten Nadeln. Beim Kochen mit 50 Prozent. Essigsäure wird die Äthylgruppe abgespalten und man erhält das Phenazin des Oxalylacetessigesters (XIII),



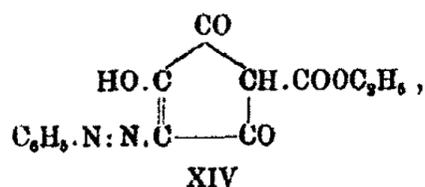
XIII

welches gelbe Krystalle bildet. Die Lösungen sind durch starke, hellblaugrüne Fluorescenz ausgezeichnet. Vielleicht deutet diese Eigenschaft auf die zweite der beiden Formeln hin, welche einen Dihydrochinolinring enthält, dessen Derivate durch Fluorescenz ausgezeichnet sind. Dieses Phenazin des Oxalylacetessigesters ist, soweit die Beschreibung einen Vergleich zuläßt, identisch mit dem „Benzob- $\beta$ -ketopentamethylen-azin-carbonsäureester“ oder dem „Phenazin des Cyclopentantrion-(2, 4, 5)-carbonsäure-



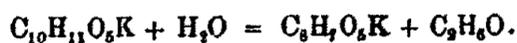
esters“, den Thomas-Mamert und Striabel<sup>1)</sup> aus dem Chinoxalindiessigsäurediäthylester dargestellt haben.

Aus dem  $\beta$ -Oxalylacetessigester ließ sich kein Phenazinderivat erhalten. Ebensowenig scheint die  $\beta$ -Form mit Benzoldiazoniumchlorid zu reagieren, während die  $\alpha$ -Form leicht den Benzolazooxalylacetessigester,



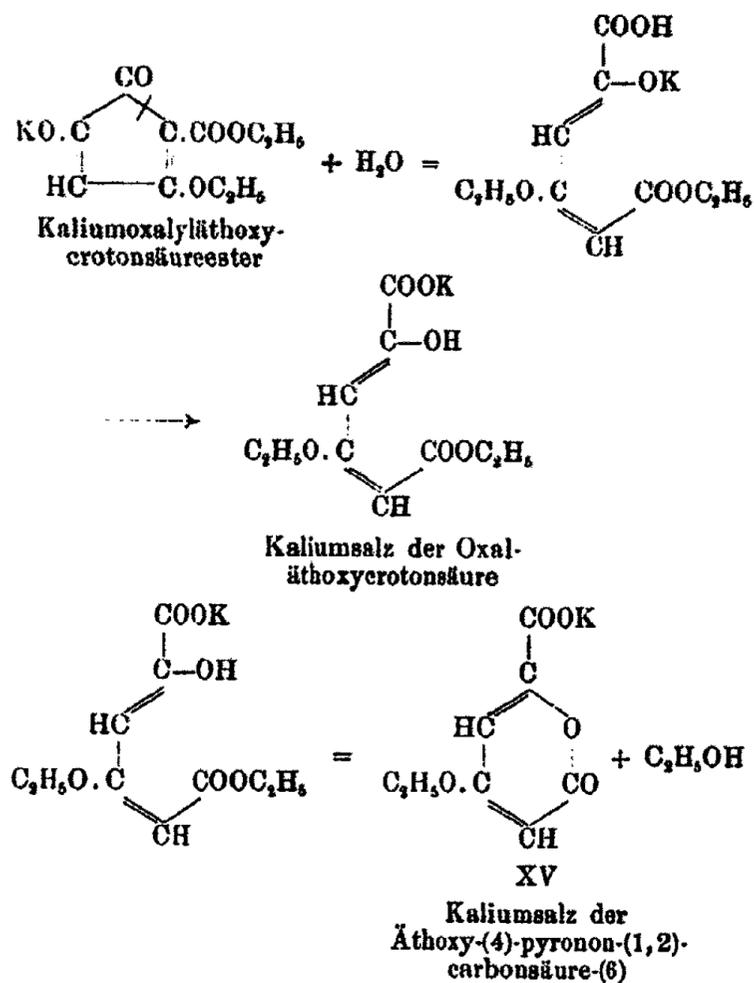
liefert, dem die Formel XIV zuzuerteilen ist. Die gleiche Substanz kann man auch aus dem Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester und Benzoldiazoniumchlorid darstellen. Sie krystallisiert in roten flachen Nadeln.

Schließlich wurde noch die Veränderung untersucht, welche der rote Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester in Berührung mit Wasser erleidet. Die frisch bereitete Lösung ist tiefrot, verliert aber diese Farbe beim Stehen und wird gelb. Rascher wurde diese Umwandlung durch Kochen mit der 30fachen Menge gewöhnlichen (wasserhaltigen) Alkohols erreicht. Die gelbe Lösung gibt beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation eines etwas bräunlich gefärbten Kaliumsalzes. Daraus wird durch Säuren eine in farblosen Nadeln krystallisierende Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$  gefällt. Die Gleichung des Vorganges läßt auf eine Verseifung der Carbäthoxylgruppe schließen:



Die Farbänderung macht aber die Annahme einer gleichzeitigen tiefgreifenden Umlagerung nötig. Das Verhalten der neuen Substanz deutet auf ein Pyronderivat (Formel XV). Der Vorgang läßt sich als eine Aufspaltung des Cyclopentanringes unter Wasseraufnahme und darauffolgende Ringschließung unter Alkoholabspaltung leicht erklären:

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 25, 718 (1901).

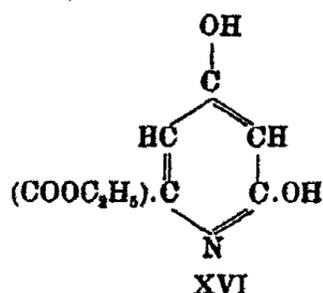


Zum Nachweis der Carboxylgruppe wurde die Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoff in den Äthylester verwandelt (farblose Nadeln vom Schmp. 84—86°).

Sehr eigenartig ist das Verhalten dieses Esters gegen Kaliumäthylatlösung. Eine zuerst auftretende Gelbfärbung macht sehr schnell einem tiefen Purpurrot Platz und nach einigem Stehen ist die Lösung erfüllt von dem roten krystallinischen Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester. Es hat also (nach vorübergehender Aufspaltung des 6gliedrigen Ringes) eine Rückbildung des ursprünglichen Cyclopentanringes stattgefunden. Die Äthoxygruppe bleibt bei diesen Reaktionen erhalten.

Als Pyronderivat muß sich der Äthoxypyrononcarbonsäureester durch Ammoniak leicht in ein Pyridinderivat um-

wandeln lassen. Dies ist in der Tat der Fall, nur wird hier zugleich die Äthylgruppe abgestoßen, so daß der Äthylester einer Dioxy-(2,4)-pyridin-6-carbonsäure entsteht:



Die Verbindung gleicht den bisher bekannten Dioxy-pyridincarbonsäureestern in bezug auf Wasserlöslichkeit, neutrale Reaktion und Schmelzpunkt, der bei diesen in der Nähe von 200° liegt. Der obige Ester schmilzt bei 198—200°.

Feist<sup>1)</sup> hat eine Esterkondensation zwischen Oxalester und Tetrolsäureester mit Hilfe von Natriumamid versucht und ein „ziegelbraunes“ Natriumsalz als Kondensationsprodukt erhalten, aus dem sich aber keine sicher charakterisierte Substanz isolieren ließ. Da er unter den Nebenprodukten der Reaktion den Äthoxycrotonsäureester nachgewiesen hat, welcher sich durch Anlagerung von Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat an den Tetrolsäureester bilden kann, so vermuteten wir, daß das ziegelbraune Produkt unreiner Natriumoxalyläthoxycrotonsäureester sein könnte. Wir haben aber bei einer Nachuntersuchung mit den Substanzen ebenso wenig anfangen können, wie Feist. Dagegen erhielten wir bei einer geringen Änderung des Verfahrens leicht den roten Kaliumoxalyläthoxycrotonsäureester. Es wurde zu diesem Zwecke Tetrolsäureester zunächst einige Zeit in einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung stehen gelassen, wobei sich offenbar Alkohol addiert und der Äthoxycrotonsäureester entsteht. Als dann Oxalester zu der Mischung gegeben wurde, bildete sich in reichlicher Menge das beschriebene purpurrote Kaliumsalz, das sich besonders leicht durch Überführung in die tiefrote Dianilinverbindung identifizieren läßt. Es ist da-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 345, 109 (1906).

durch wahrscheinlich, daß die lebhaft gefärbten Natriumverbindungen aus Tetrolsäureester, welche Feist beschreibt, durch Kondensationsprodukte des Äthoxycrotonsäureesters verunreinigt sind.

Auch durch Kondensation von Oxalester mit Amidocrotonsäureester konnten wir farbige Produkte erhalten, doch wird hier zunächst die Amidogruppe durch den Oxalsäurerest substituiert, ehe die Esterkondensation eintritt. Über die Fortführung dieser Versuche wird später berichtet werden.

#### Beschreibung der Versuche.

Der Äthoxycrotonsäureester wurde nach dem Verfahren von Claisen<sup>1)</sup> dargestellt. Es erwies sich als vorteilhaft, das Reaktionsgemisch aus Acetessigester, Orthoameisensäureester und Acetylchlorid nicht gleich vollständig zu fraktionieren, sondern den auf dem Wasserbad von den flüchtigen Substanzen befreiten Rückstand in Äther aufzunehmen und mit Natronlauge zu schütteln, bis eine Probe der ätherischen Lösung keine Eisenchloridreaktion mehr zeigt. Der unveränderte Acetessigester ist dann entfernt. Die Ätherlösung wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Das zum größten Teil zwischen 190 und 200° Übergehende ist fast reiner Äthoxycrotonsäureester, der beim Abkühlen leicht erstarrt. Es ist zweckmäßig, nicht zu große Mengen auf einmal zu verarbeiten. Aus 45 g Acetessigester konnten so durchschnittlich 25 g Äthoxycrotonsäureester erhalten werden.

#### Kaliumverbindung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters (Formel I).

15,6 g von der Kruste befreites Kalium<sup>2)</sup> werden unter 100 ccm absolutem Äther mit 55 g ganz wasserfreien Alkohols durch leichtes Erwärmen am Rückflußkühler in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen setzt man 30 g reinen Oxalsäureäthylester hinzu, läßt etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang stehen und versetzt

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2731 (1893).

<sup>2)</sup> Vgl. Ber. 46, 3398 Anm. (1913).

dann mit einer Lösung von 32 g Äthoxycrotonsäureester in 100 ccm absolutem Äther. In wenigen Minuten nimmt die Flüssigkeit eine intensive, dunkelrote Farbe an und erstarrt allmählich zu einer gallertigen Masse. In einigen Tagen verwandelt sich diese in ein krystallinisches Pulver. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt über 90% der berechneten Menge. Die völlige Reinigung ist mühsam. Man kann kleine Mengen aus viel ganz absolutem Alkohol (1 g aus 1 Liter) umkrystallisieren und erhält so mikroskopisch kleine, rote, büschelig gruppierte Nadelchen, die beim Erhitzen auf 240° unter Zersetzung schmelzen. Die Farbe des Krystallpulvers ist ein stumpfes Dunkelpurpurrot.

0,1681 g gaben 0,2948 g CO<sub>2</sub> und 0,0700 g H<sub>2</sub>O.

0,6714 g gaben 0,2316 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> K:		Gefunden:
C	48,0	47,8 %
H	4,4	4,6 „
K	15,6	15,5 „

Die wäßrige Lösung gibt mit Salzlösungen von Calcium, Barium, Silber rote Niederschläge. Bei längerem Stehen der Lösung, schneller beim Erwärmen und ebenso beim Kochen des Salzes mit wasserhaltigem Alkohol tritt Entfärbung ein, deren Ursache der Übergang in ein farbloses (Pyron-)Produkt ist. Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Lauge wird Oxalsäure abgespalten.

Die der Kaliumverbindung zugrunde liegende Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> konnte nicht isoliert werden. Beim Ansäuern der kalt bereiteten wäßrigen Lösung mit ungefähr der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure bleibt die tief gelbrote Flüssigkeit klar und gibt an Äther nur eine sehr kleine Menge einer gelblichen festen Substanz ab. Dagegen ließ sich nach einem anderen Verfahren eine Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> erhalten, die wir als

#### Oxalylacetessigester (Formel IV)

bezeichnen. Diese Substanz kann in zwei Formen auftreten, die anscheinend ein Desmotropenpaar bilden. Die α-Form wird am besten gewonnen, indem man die fein zerriebene rote Kaliumverbindung im Rohzustande mit der vierfachen Menge absoluten Äthers übergießt und dazu unter Kühlung 2 Äqui-

valente (1 Mol.) in Äther gelöste konzentrierte Schwefelsäure hinzugibt. Man schüttelt nun, bis keine roten Teilchen mehr zu sehen sind. Der gelbe Zersetzungsrückstand besteht aus Kaliumbisulfat und dem  $\alpha$ -Oxalylacetessigester; die Ätherlösung enthält nur wenig von dem letzteren. Der feste Rückstand wird zweimal mit siedendem Aceton (etwa dem Vierfachen der angewendeten Kaliumverbindung) ausgezogen. Beim Abkühlen krystallisiert der  $\alpha$ -Ester aus, von dem etwa 50—60% der theoretischen Menge erhalten wurden. Er bildet fast farblose, etwas gelbliche Nadelchen, die unscharf zwischen 145 und 150° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

0,1680 g gaben 0,3113 g CO<sub>2</sub> und 0,0624 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> :		Gefunden:
C	52,2	52,1 %
H	4,4	4,3 „

Molekulargewicht.

- I. 0,2924 g gaben in 20 g Naphtalin: Gefrierpunktniedr. 0,502°.  
 II. 0,8473 g gaben in 20 g Naphtalin: Gefrierpunktniedr. 1,498°.

M	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> :	I.	II.
	184	201	195.

In Äther und Ligroin ist die Verbindung nur wenig, in Alkohol, Aceton, Eisessig in der Wärme leicht löslich. Von kaltem Wasser wird sie reichlich und mit saurer Reaktion aufgenommen. Beim Kochen nimmt die wäßrige Lösung eine tiefgelbe Farbe an und enthält dann die  $\beta$ -Form. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid eine intensiv gelbrote Färbung hervor. In Soda und Laugen löst sich der Ester sehr leicht (in ersterer unter Kohlendioxydentwicklung) mit rotgelber Farbe, die in der Wärme rot wird, beim Abkühlen aber die alte Farbe wieder annimmt. Kaliumäthylat fällt aus der alkoholischen Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich mit weiterem Äthylat nicht verändert. Versetzt man die Eisessiglösung mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Thiophen, so beobachtet man eine erst grüne, dann tiefblaue Farbe (Laubenheimersche Reaktion). Durch Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff wurde eine Veränderung (Esterbildung) nicht erreicht. Auch mit Benzoyl-

chlorid und Phenylisocyanat wurden keine faßbaren Produkte erhalten.

Die  $\beta$ -Form (vgl. Formel II) wurde zuerst in folgender Weise erhalten: 40 g der roten ursprünglichen Kaliumverbindung wurden in 200 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 50 ccm 25 prozent. Schwefelsäure angesäuert. Die gelbrote Flüssigkeit wurde hierauf mit so viel fester Soda versetzt, bis die Farbe nach Dunkelrot umgeschlagen war, und dann viel 25 prozent. Schwefelsäure zum zweiten Male hinzugegeben. Beim Stehen schied sich die gelbe  $\beta$ -Form in einer Menge von etwa 15 g aus. Dieses Verhalten erklärt sich sowohl so, daß beim ersten Ansäuern die  $\alpha$ -Form entsteht (unter Abspaltung der Äthylgruppe), die dann bei der Überführung in das Natriumsalz durch die Soda eine Umlagerung erfährt. Aus dem neuen in Lösung befindlichen Natriumsalz fällt dann die  $\beta$ -Form aus, wozu nach unserer Beobachtung immer ein größerer Überschuß von Schwefelsäure nötig ist. Dementsprechend kann man auch die reine  $\alpha$ -Form in Soda lösen und mit viel Schwefelsäure versetzen. Endlich gelingt die Umlagerung auch ohne Alkali, wenn man die  $\alpha$ -Form in wäßriger Lösung kurz aufkocht und nach dem Abkühlen Schwefelsäure hinzufügt. Auch wenn man die  $\beta$ -Form in Wasser löst, so scheidet die rotbraune Lösung erst wieder Krystalle ab, wenn man einen starken Überschuß von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure hinzusetzt. In allen Fällen erhält man die  $\beta$ -Form als schön gelben Niederschlag. In kleinen Mengen von wenigen Gramm läßt sie sich aus Essigester umkrystallisieren, wobei man am besten so verfährt, daß man die Probe mit siedendem Essigester übergießt, ohne die vollständige Lösung abzuwarten, rasch filtriert und stark kühlt. Es krystallisieren dann mikroskopisch kleine, gelbe, längliche Blättchen, die unter Zersetzung bei 105–110° schmelzen.

- I. 0,1681 g gaben 0,3205 g CO<sub>2</sub> und 0,0641 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1797 g gaben 0,3408 g CO<sub>2</sub> und 0,0686 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1391 g gaben 0,2618 g CO<sub>2</sub> und 0,0516 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden:		
	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> :	I.	II.	III.
C	52,2	52,0	51,7	51,8 %
H	4,4	4,3	4,3	4,2 „

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab einen etwas zu niedrigen Wert.

In den organischen Lösungsmitteln ist die Substanz weniger löslich als ihr Isomeres. In Wasser löst sie sich leicht, namentlich in der Wärme, mit tief bräunlichgelber Farbe. Die verdünnte Lösung reagiert nicht oder kaum merklich sauer. Eisenchloridreaktion ist nur undeutlich vorhanden; die Lösung wird etwas dunkler rotbraun. In der Eisessiglösung wird durch konzentrierte Schwefelsäure und eine Spur Thiophen eine rote Färbung hervorgerufen, die bei längerem Stehen in Blau übergeht. Von wäßrigem Natriumcarbonat wird die  $\beta$ -Form nur langsam gelöst; beim Kochen nimmt die Flüssigkeit eine tiefrote Farbe an, die beim Erkalten wieder verblaßt, gerade wie es die alkalischen Lösungen der  $\alpha$ -Form auch tun. Laugen lösen schon in der Kälte mit roter Farbe, doch ist hierzu mehr als 1 Mol. Alkalihydroxyd nötig, wie folgender Versuch beweist:

Eine sehr verdünnte wäßrige Lösung der  $\beta$ -Form wurde mit  $n/100$ -Kalilauge versetzt. Die anfänglich gelbe Farbe ging in Rot über, sowie 1 Mol. Kaliumhydroxyd zugesetzt war. Der Umschlag war selbst bei dieser großen Verdünnung noch ziemlich scharf. Weitere Zugabe von Kalilauge vertiefte die rote Farbe, doch wurde das Maximum der Färbung nur mit stärkerer Lauge erreicht.

Es geht aus diesem Versuch hervor, daß die Monokaliumverbindung, die aus der  $\beta$ -Form entsteht, gelb und erst die Dikaliumverbindung (Formel VI) rot ist. Letztere wird in stark verdünnten Lösungen teilweise hydrolytisch gespalten. In absolut alkoholischer Lösung gibt Kaliumäthylatlösung zuerst einen gelben amorphen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz (im Unterschied von der  $\alpha$ -Form) tief dunkelrot färbt. Das rote Salz zersetzt sich bald.

Die  $\beta$ -Form ist in der Wärme unbeständig. Beim Kochen mit Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Essigester, entsteht eine in glänzenden, etwas bräunlich gefärbten Blättchen kristallisierende Substanz, die bei etwa  $220^\circ$  sich zersetzt, ohne zu schmelzen. Sie ist in Alkohol sehr schwer, in verdünnten Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich. Eine Analyse gab 58,0% C und 3,0% H. Eine weitere Untersuchung ist nicht erfolgt.



## Abnorme Salze des Oxalylacetessigesters.

Kaliumsalz,  $C_{16}H_{13}O_9K$ .

1 g der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Form wurden in 100 ccm gewöhnlichen Alkohols gelöst und die einem halben Molekül Kaliumhydroxyd entsprechende Menge alkoholischer Kalilauge hinzugegeben. Der zunächst ausgeschiedene flockige Niederschlag ging durch kurzes Erwärmen in Lösung. Beim Erkalten schieden sich gelbe, büschelig angeordnete Nadelchen aus, deren Menge beim Eindampfen der Mutterlauge noch vermehrt wurde.

0,1907 g gaben 0,3482 g  $CO_2$  und 0,0618 g  $H_2O$ .  
0,3925 g gaben 0,0728 g  $K_2SO_4$ .

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_9K$ :		Gefunden:
C	49,4	49,1 %
H	3,3	3,6 "
K	10,1	9,8 "

Nach Zufügen eines weiteren halben Moleküls Kalilauge zu der verdünnten wäßrigen Lösung dieses Salzes schlägt die anfangs gelbe Farbe in Rot um, wie bei dem oben beschriebenen Versuch. Wenn man es mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in wäßriger Lösung oder unter Äther mit der berechneten Menge fast konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, so erhält man die  $\beta$ -Form des Oxalylacetessigesters zurück.

Ammoniumsalz,  $C_{16}H_{13}O_9 \cdot NH_4$ .

Zu der alkoholischen Lösung der  $\beta$ -Form wurde alkoholisches Ammoniak tropfenweise zugegeben, solange sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ausschied. Dieser krystallisiert aus heißem Alkohol in goldgelben, verfilzten dünnen Nadelchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

0,1649 g gaben 0,3135 g  $CO_2$  und 0,0744 g  $H_2O$ .  
0,1842 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 728 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_9N$ :		Gefunden:
C	52,3	51,9 %
H	4,7	5,0 "
N	3,8	4,0 "

Aus der  $\alpha$ -Form wurde bei gleicher Behandlung eine gelbbraune zersetzliche Masse erhalten.

Normales Pyridinsalz der  $\alpha$ -Form des Oxalyl-  
acetessigesters,  $C_8H_8O_6 \cdot C_5H_5N$ .

Eine Lösung der  $\alpha$ -Form in feuchtem Essigester wurde mit etwas mehr als der für ein Molekül berechneten Menge Pyridin versetzt. Es krystallisieren gelblichweiße Nadeln vom Schmp.  $55^\circ$  aus. In diesem Zustande enthält das Salz 3 Mol. Krystallwasser, die im evakuierten Exsiccator verflüchtigt werden.

0,3042 g Substanz gaben 0,0519 g Gewichtsverlust.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_6N + 3H_2O$ :		Gefunden:
$H_2O$	17,0	17,1 %.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei etwa  $98^\circ$ .

0,1842 g gaben 0,3996 g  $CO_2$  und 0,0857 g  $H_2O$ .

0,1616 g gaben 8,0 ccm N bei  $17^\circ$  und 731 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_6N$ :		Gefunden:
C	59,8	59,2 %
H	4,9	5,2 „
N	5,8	5,6 „

Die Substanz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Äther fast unlöslich. Wird die wäßrige Lösung mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so entsteht kein Niederschlag. Unter Äther mit der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, liefert sie die  $\alpha$ -Form zurück. Mit o-Phenylendiamin und Phenylhydrazin erhält man dieselben Produkte wie aus der  $\alpha$ -Form selbst.

Beim Erhitzen tritt der Geruch nach Pyridin auf. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich die Substanz langsam. Beim Kochen in Alkohol scheidet sich nach einiger Zeit das

Pyridinsalz,  $C_{16}H_{14}O_9 \cdot C_5H_5N$ ,

als orangeroter Niederschlag ab. Es entsteht auch unmittelbar aus der  $\alpha$ -Form, wenn man diese mit Alkohol und Pyridin einige Zeit kocht. Am glattesten erhält man es aber aus der  $\beta$ -Form, wenn man diese mit der einem halben Molekül entsprechenden Menge Pyridin in Aceton kurz aufkocht. Aus Methylalkohol krystallisiert es in orangeroten kleinen Prismen. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz, ohne vorher zu schmelzen.

288 Wislicenus u. Schöllkopf: Kondensation etc.

0,1941 g gaben 0,4145 g CO<sub>2</sub> und 0,0791 g H<sub>2</sub>O.  
0,1757 g gaben 5,3 ccm N bei 18° und 730 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N:		Gefunden:
C	58,7	58,3 %
H	4,4	4,6 „
N	3,3	3,4 „

In warmem Wasser ist sie ziemlich leicht, in Alkohol nicht sehr leicht löslich. Durch Zersetzung der wäßrigen Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhält man die  $\beta$ -Form des Oxalylacetessigesters.

Monophenylhydrazon des  $\alpha$ -Oxalylacetessigesters  
(Formel VII).

2 g der  $\alpha$ -Form des Oxalylacetessigesters wurden in Benzol heiß gelöst und zu der noch lauwarmen Lösung 1,2 g Phenylhydrazin in Benzollösung langsam hinzugegeben. Es fiel ein gelber feinkristallinischer Niederschlag aus, der das Phenylhydrazon ist. Aus Methylalkohol krystallisiert es in kleinen, gelben Täfelchen, die unter Braunfärbung und Zersetzung bei 184—186° schmelzen.

0,1607 g gaben 0,3591 g CO<sub>2</sub> und 0,0766 g H<sub>2</sub>O.  
0,1713 g gaben 16,0 ccm N bei 16° und 730 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	61,3	60,9 %
H	5,1	5,3 „
N	10,2	10,4 „

In Wasser, Äther, Ligroin ist es schwer, in warmem Alkohol und Benzol ziemlich löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung oder einer Spur festen Kaliumbichromats in ein tiefes Grün übergeht. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

Pyrazolon aus  $\alpha$ -Oxalylacetessigester  
(Formel IX).

Das Monophenylhydrazon wurde kurze Zeit mit Eisessig gekocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied sich auf Wasserzusatz zuerst eine braune, amorphe Masse, danach ein bräunlichgelber, kristallinischer Niederschlag ab. Zur Reinigung

## Wislicenus u. Schöllkopf: Kondensation etc. 289

wurde der letztere in verdünnter Lauge gelöst, mit Schwefelsäure wieder ausgefällt, wobei man von zuerst sich ausscheidenden roten Flocken abfiltriert, ehe man mit dem Säurezusatz fortfährt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wurde eine reine Substanz in Form kleiner, gelber, sternförmig gruppierter Kryställchen erhalten, die sich bei ungefähr 190° ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzen.

0,1340 g gaben 0,3103 g CO<sub>2</sub> und 0,0461 g H<sub>2</sub>O.  
0,1309 g gaben 14,7 ccm N bei 20° und 731 mm.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	63,1	63,2 %
H	3,5	3,8 „
N	12,4	12,5 „

In warmem Alkohol ist die Substanz ziemlich schwer, in Eisessig leichter löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erhält man eine schön blaue Färbung.

### Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf den $\alpha$ -Oxalylacetessigester.

#### Additionsprodukt.

Gibt man die heiße Benzollösung von 1,8 g  $\alpha$ -Oxalylacetessigester zu einer eben solchen von 2,1 g Phenylhydrazin, so scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab. Derselbe entsteht auch, wenn man das oben beschriebene Monophenylhydrazon in gleicher Weise mit der molekularen Menge Phenylhydrazin behandelt. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren von kleinen Mengen aus Essigester (unter Vermeidung längerer Erwärmung) erhält man mikroskopisch kleine hellgelbe Nadelchen, die sich als ein Additionsprodukt von 1 Mol. Phenylhydrazin an das Monophenylhydrazon erweisen.

0,1499 g gaben 0,3430 g CO<sub>2</sub> und 0,0783 g H<sub>2</sub>O.  
0,1950 g gaben 25,6 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	62,8	62,4 %
H	5,7	5,8 „
N	14,7	14,9 „

Die Substanz schmilzt bei ungefähr  $148^{\circ}$  unter Zersetzung. Zum Unterschied von dem Monophenylhydrazon ist sie in heißem Wasser ziemlich löslich und läßt sich daraus unverändert umkrystallisieren. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchloridlösung oder Kaliumbichromat zeigt sie dieselbe tiefe Grünfärbung wie das Monophenylhydrazon. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kaliumäthylatlösung wird das addierte Phenylhydrazin abgespalten: Es entsteht ein krystallinisches Kaliumsalz, aus dem man mit Methylalkohol und Salzsäure das Phenylhydrazon mit dem Schmp.  $184-186^{\circ}$  abscheiden kann.

Erste Form des Diphenylhydrazons des  $\alpha$ -Oxalylacetessigesters (Formel X). Das eben beschriebene Additionsprodukt geht beim Kochen der Essigester- oder noch rascher der methylalkoholischen Lösung in ein „Dihydrazon“ über. Zur Darstellung dieser Substanz kann man bequemer von dem ursprünglichen, bei der Einwirkung von Oxalester auf Äthoxycrotonsäureester erhaltenen roten Kaliumsalz ausgehen.

10 g davon wurden in 300 ccm kaltem Wasser gelöst und allmählich in eine Lösung von 8,6 g (= 2 Mol.) Phenylhydrazin in 100 ccm 15 prozent. Essigsäure eingetragen. Es entsteht ein gelber Niederschlag in reichlicher Menge. Man reinigt ihn durch aufeinanderfolgendes Umkrystallisieren aus Methylalkohol und dann aus Aceton. Aus ersterem scheiden sich beim Abkühlen fast farblose fadendünne, verfilzte Krystallnadelchen ab, die, rasch erhitzt oder in ein vorerhitztes Bad getaucht, zunächst zwischen  $170^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  schmelzen, dann wieder erstarren, um sich bei etwa  $200^{\circ}$  zum zweitenmal unter Gasentwicklung und Zersetzung zu verflüssigen.

Aus Aceton krystallisieren fast farblose, leicht bräunlich gefärbte Blättchen von rhombischem Umriß, die gleich bei  $198-202^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Berührt man diese unter dem Mikroskop mit Methylalkohol, so sieht man überall die haarfeinen gebogenen Nadelchen der aus Methylalkohol krystallisierenden Form hervorwachsen. Das Verhalten beim Erhitzen scheint dafür zu sprechen, daß die haarfeinen Kryställchen aus einem Additionsprodukt von Methylalkohol bestehen. Die Erscheinung ist so charakteristisch, daß man sie zum Nachweis der Verbindung benutzen kann.

- I. 0,1646 g gaben 0,3959 g CO<sub>2</sub> und 0,0857 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1624 g gaben 22,8 ccm N bei 20° und 730 mm.  
 II. 0,1515 g gaben 20,8 ccm N bei 18° und 731 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> :	I.	II.
C	65,9	65,6	— %
H	5,5	5,8	— "
N	15,4	15,7	15,5 "

Die alkoholische Lösung der Substanz färbt sich mit Eisenchlorid tiefrot. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung oder einer Spur Kaliumbichromat in Tiefblau umschlägt. Mit alkoholischer Kaliumäthylatlösung entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag einer Kaliumverbindung. Diese geht in Methylalkohol durch Salzsäure in die oben erwähnten haarfeinen Nadelchen der freien Verbindung über.

Zweite Form des Diphenylhydrazons des  $\alpha$ -Oxalylacetessigesters. Eine isomere Umlagerung des Diphenylhydrazons tritt bei längerem Kochen in höher siedenden Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Xylol, ein, auffallenderweise aber nicht beim Erhitzen für sich. In einer Probe, die einige Zeit auf 180—190° erhitzt worden war, war ein Teil der Substanz zersetzt, ein Teil unverändert, wie sich beim Übergießen mit Methylalkohol zeigte. Es entstanden dabei die charakteristischen haarfeinen Kryställchen. Eine andere Probe wurde in Xylol gelöst und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Auf Zusatz von Petroläther schied sich die isomere Verbindung ab. Sie wurde in Chloroform gelöst und von einem flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von wenig Petroläther ausfiel, abfiltriert. Weiterer Petrolätherzusatz brachte dann die neue Substanz in Form stark farbiger, grünlichgelber Nadeln zur Krystallisation. Aus Alkohol krystallisiert sie in Tafelchen vom Schmp. 198—200°.

- 0,1600 g gaben 0,3844 g CO<sub>2</sub> und 0,0772 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1827 g gaben 15,1 ccm N bei 17° und 732 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> :	I.	II.
C	65,9	65,5 %	
H	5,5	5,4 "	
N	15,4	15,3 "	

Wie der Schmelzpunkt, so stimmt auch das Verhalten gegen Eisenchlorid, gegen konzentrierte Schwefelsäure und

Eisenchlorid oder Kaliumbichromat (Blaufärbung) mit dem Verhalten der ersten Form überein. Auch die Löslichkeit der beiden Formen ist nicht wesentlich verschieden: Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, leichter in den heißen Flüssigkeiten, leicht löslich in heißem Xylol und Eisessig. Von Chloroform wird diese anscheinend etwas reichlicher aufgenommen als die erste Form. Mit Methylalkohol tritt die charakteristische Erscheinung der Bildung feiner Nadelchen nicht ein, wodurch die beiden Formen sich unterscheiden. Erst nach längerem Kochen mit Methylalkohol geht ein Teil der Substanz wieder in die erste Form über, die dann beim Abkühlen in Form jener haarfeinen Nadelchen neben unveränderten Krystallen der zweiten Form erscheint. Durch Kaliumäthylat in konzentrierter alkoholischer Lösung wird das gleiche Kaliumsalz gebildet wie bei der ersten Form, nur in geringerer Menge; beim Ansäuern fällt dann diese letztere aus. Damit ist ein Übergang der zweiten in die erste Form festgestellt. Eine Pyrazolonbildung ist bei diesen Diphenylhydrazonen nicht beobachtet worden. Ebenso wenig konnten bisher 3 Mol. Phenylhydrazin mit dem Oxalylacetessigester vereinigt werden.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin auf den $\beta$ -Oxalylacetessigester.

Die alkoholische Lösung der  $\beta$ -Form des Oxalylacetessigesters wird mit der auf 1 Mol. berechneten Menge Phenylhydrazin kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach einigem Stehen krystallisieren in guter Ausbeute mikroskopisch kleine, dunkelrote Stäbchen einer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslichen Substanz, die von Säuren und Alkalien kaum verändert wird.

0,1778 g gaben 0,3992 g  $\text{CO}_2$  und 0,0817 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1431 g gaben 13,5 ccm N bei  $23^\circ$  und 735 mm.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ :		Gefunden:
C	61,3	61,3 %
H	5,1	5,1 "
N	10,2	10,5 "

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dieses rote Phenylhydrazon mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Eisenchloridlösung schmutzig braun wird.

Dianilid des Oxalylacetessigesters (Formel XI).

Diese Verbindung konnte nur aus dem ursprünglichen roten Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters erhalten werden und ist zur Identifizierung desselben geeignet. Man versetzt die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit einer Lösung der zweifach molekularen Menge von Anilin in Essigsäure. Der in reichlicher Menge ausfallende rote Niederschlag kristallisiert aus Alkohol in schönen, langgestreckten, schiefwinkligen, stark glänzenden Blättchen von dunkel rubinroter Farbe.

0,1716 g gaben 0,4498 g CO<sub>2</sub> und 0,0828 g H<sub>2</sub>O.  
0,1817 g gaben 14,0 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	71,8	71,5 %
H	5,4	5,4 ..
N	8,4	8,7 ..

In Wasser, Äther, Petroläther ist die Substanz nicht, in heißem Alkohol und Benzol ziemlich gut löslich. Die Lösungen sind sehr intensiv purpurfarbig. Die Analyse ergibt, daß wie beim Ansäuern der roten Kaliumverbindung, so auch bei der Einwirkung von essigsäurem Anilin die Äthylgruppe des Oxalyläthoxycrotonsäureester abgespalten wird. Mit Monomethylanilin wurde kein analoges Derivat erhalten.

Phenazin des Oxalyläthoxycrotonsäureesters  
(Formel XII).

Versetzt man gleichmolekulare wäßrige Lösungen der roten Kaliumverbindung und von Orthophenylendiaminchlorhydrat mit Natriumacetat, so entsteht gleichfalls ein roter Niederschlag, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton in Form gelbroter Nadelchen erhalten wird. Bei 183—185° schmelzen sie unter Zersetzung.

0,1490 g gaben 0,3680 g CO<sub>2</sub> und 0,0805 g H<sub>2</sub>O.  
0,1698 g gaben 15,2 ccm N bei 19° und 727 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	67,6	67,4 %
H	5,7	6,0 ..
N	9,9	10,0 ..



Die Substanz ist in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aceton beim Sieden nicht sehr leicht, in heißem Eisessig reichlicher löslich. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit gelbroter Farbe leicht löslich. Die Äthoxygruppe des Oxalyläthoxycrotonsäureesters ist in diesem Derivat erhalten geblieben und wird erst beim Kochen mit etwa 50 Prozent Essigsäure unter Abspaltung des Äthyls verändert. Dabei entsteht das Phenazin des Oxalylacetessigesters, das auch direkt aus dem Oxalylacetessigeste erhalten werden kann.

Phenazin des Oxalylacetessigesters. (Benzo- $\beta$ -keto-pentamethylenazincarbonsäureester.) [Äthylester des Phenazins der Cyclopentantrion-(2,4,5)-carbonsäure(1)] (Formel XIII).

Alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen von  $\alpha$ -Oxalylacetessigeste und Orthophenylendiamin geben vermischt nach kurzer Zeit eine Krystallisation gelber, langer, flacher, rechteckig abgestutzter Nadelchen, die sich ohne zu schmelzen zwischen 210 und 220° zersetzen. Aus Chloroform krystallisieren haarfeine, büschelig gruppierte Nadelchen, aus Benzol werden sie größer.

0,1722 g gaben 0,4123 g CO<sub>2</sub> und 0,7650 g H<sub>2</sub>O.

0,1601 g gaben 15,6 ccm N bei 19° und 732 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	65,6	65,3 %
H	4,7	5,0 „
N	10,9	10,9 „

Die Substanz ist in den organischen Lösungsmitteln meist schwer löslich. Die Lösungen in Alkohol, Benzol, Chloroform zeigen eine schöne hell blaugrüne Fluorescenz. Konzentrierte Salzsäure löst mit dunkelgelber Farbe, auf Wasserzusatz fällt die Verbindung in gelben Flocken wieder aus, nach dem Aufkochen nicht mehr.

Benzolazooxalylacetessigeste (Formel XIV).

Gibt man zu der Lösung von Benzoldiazoniumchlorid eine frisch bereitete wäßrige Lösung der roten Kaliumverbindung des

Oxalyläthoxycrotonsäureesters, so erhält man unter Abspaltung der Äthylgruppe einen zunächst orangeroten Niederschlag, den man aus Aceton umkrystallisieren kann. Die schönen glänzenden, dunkelroten, flachen Nadelchen zersetzen sich beim Erhitzen auf etwa 180°.

0,1882 g gaben 0,4002 g CO<sub>2</sub> und 0,0760 g H<sub>2</sub>O.  
0,1919 g gaben 16,9 ccm N bei 19° und 729 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	58,3	58,0 %
H	4,2	4,5 „
N	9,7	9,8 „

Die Substanz ist in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich, mäßig in heißem Alkohol, Benzol und Aceton, leichter in heißem Eisessig. Die gelbrote alkoholische Lösung wird auf Zusatz von etwas Eisenchlorid dunkel blutrot, mit Kalilauge scheidet sie ein rotes amorphes Salz aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe. Eine Sodaauslösung des  $\alpha$ -Oxalylacetessigesters, langsam mit der diazotierten Anilinlösung versetzt, gibt zunächst ein Natriumsalz, das dann beim Ansäuern die eben beschriebene Azoverbindung liefert. Die  $\beta$ -Form des Oxalylacetessigesters gibt diese Verbindung nicht. Es wurde nur eine geringe Menge brauner Flocken beobachtet.

Äthoxy-(2)-pyronon-(1,2)-carbonsäure (6)  
(vgl. Formel XV).

Es ist schon oben erwähnt worden, daß die ursprünglich entstandene dunkelrote Kaliumverbindung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters sich in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung langsam entfärbt, während man sie mit wasserfreiem Alkohol stundenlang kochen kann, ohne daß eine Veränderung eintritt. Das rote Kaliumsalz wurde mit der 30fachen Menge 96prozent. Alkohols am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, bis alles in Lösung gegangen war und diese eine gelbe Farbe angenommen hatte, was 1—2 Stunden in Anspruch nahm. Beim Erkalten schied sich ein Kaliumsalz ab, dessen konzentrierte wäßrige Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine etwas gelblich gefärbte Säure ab-

schied, deren Menge etwa der Hälfte des angewandten roten Salzes gleichkam. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, Alkohol oder Benzol erhält man die Verbindung in Form farbloser Nadelchen. Der Schmelzpunkt ist bei dem gewöhnlichen Bestimmungsverfahren sehr unscharf. Über  $120^{\circ}$  tritt teilweises Sintern ein, vollständiges Schmelzen erfolgt erst bei ungefähr  $160^{\circ}$ . Bringt man eine Probe in ein Bad von  $150^{\circ}$ , so schmilzt sie unter Gasentwicklung zusammen, um sofort wieder zu erstarren. Bei  $164\text{--}166^{\circ}$  schmilzt sie dann endgültig.

0,1723 g gaben 0,3283 g  $\text{CO}_2$  und 0,0664 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$ :		Gefunden:
C	52,2	52,0 %
H	4,4	4,3 „

In heißem Wasser, Chloroform oder Benzol löst sich die Substanz leicht, in der Kälte weniger, in Alkohol, Aceton und Eisessig ist sie leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer.

#### Äthoxy-(4)-pyronon-(1,2)-carbonsäureäthylester (6).

Die absolut alkoholische Lösung der Säure wurde mit Chlorwasserstoff behandelt. Der Ester krystallisiert in langen, glänzenden, farblosen Nadeln aus Chloroform auf Zusatz von Petroläther oder auch aus heißem Wasser. Schmp.  $84\text{--}86^{\circ}$ .

0,1856 g gaben 0,3839 g  $\text{CO}_2$  und 0,0974 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$ :		Gefunden:
C	56,6	56,4 %
H	5,6	5,9 „

Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Der Ester kann leicht in das rote Kaliumsalz des  $\alpha$ -Oxalyläthoxycrotonsäureesters zurückverwandelt werden. Eine konzentrierte Lösung des Esters in Benzol wird mit einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung versetzt, welche die für 1 Atom auf 1 Mol. Ester berechnete Menge Kalium enthält. Die Farbe geht über Gelb sofort in Tiefrot über, und bald erstarrt das Ganze zu einer Gallerte. Nach einigem Stehen ist daraus ein Brei einer körnig-krystallinischen filtrierbaren Masse geworden. Die Substanz hat wieder alle Eigenschaften der ursprünglichen roten

Kaliumverbindung des Oxalyläthoxycrotonensäureesters; sie kristallisiert aus absolutem Alkohol in mikroskopisch kleinen roten Nadelchen, die bei etwa  $240^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Zur weiteren Sicherstellung wurden sie noch in die Anilinverbindung und in das Diphenylhydrazon des Oxalylacetessigesters übergeführt, welche Reaktionen sich sehr gut zur Identifizierung eignen.

Dioxy-(2,4)-pyridincarbonsäureäthylester (6)  
(Formel XVI).

Kocht man die alkoholische Lösung des Äthoxyprotoncarbonsäureesters kurze Zeit mit ungefähr der gleichen Menge konzentriertem wäßrigem Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten der Dioxyprotoncarbonsäureester in farblosen Nadeln ab, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei  $198$  bis  $200^{\circ}$  schmelzen.

0,1698 g gaben 0,3252 g  $\text{CO}_2$  und 0,0779 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,2104 g gaben 14,5 ccm N bei  $19^{\circ}$  und 737 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ :		Gefunden:
C	52,4	52,2 %
H	4,9	5,1 „
N	7,6	7,8 „

Kondensation von Oxalester mit  $\beta$ -Äthoxypropen  
und Acetondiäthylacetal.

Im Anschluß an vorhergehende Versuche wurde die Kondensationsfähigkeit von  $\beta$ -Äthoxypropen,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$ , und Acetondiäthylacetal,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ , mit Oxalester untersucht. Beide Verbindungen reagieren als „Methenkomponenten“ der Esterkondensationen<sup>1)</sup>, und zwar mit 2 Mol. Oxalester. Das Reaktionsprodukt ist aber nichts anderes als der bekannte Acetondioxalester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Zu einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Kaliumäthylat wurden nacheinander Oxalester und  $\beta$ -Äthoxypropen gegeben. Der Versuch wurde mit gleichmolekularen Mengen ausgeführt, doch ergibt sich aus dem Produkt, daß die Mengen von Kalium-

<sup>1)</sup> Benennung nach dem Vorschlag in Ber. 43, 1826 (1910).

298 Wislicenus u. Schöllkopf: Kondensation etc.

äthylat und Oxalester dem Äthoxypropen gegenüber besser zu verdoppeln sind. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines feinen, schwer filtrierbaren gelben Niederschlages, die nach einigen Stunden zu Ende kommt. Nach mehrmaligem Dekantieren mit Äther läßt sich die Substanz absaugen. Sie ist jetzt, vermutlich durch etwas Feuchtigkeit unter Abspaltung der Äthylgruppe entstanden, die Dikaliumverbindung des Acetondioxalesters.

0,5021 g gaben 0,2872 g  $K_2SO_4$ .

Berechnet für  $C_{11}H_{14}O_7K_2$ :  
K 23,4

Gefunden:  
23,9 %.

Das Kaliumsalz gibt beim Zersetzen mit Salzsäure<sup>1)</sup> den Claisenschen Acetondioxalester<sup>2)</sup> (gelblichweiße Nadelchen aus Ligroin, Schmp. 103—104°).

I. 0,1537 g gaben 0,2888 g  $CO_2$  und 0,0766 g  $H_2O$ .

II. 0,1664 g gaben 0,3105 g  $CO_2$  und 0,0824 g  $H_2O$ .

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{11}H_{14}O_7$ :		I.	II.
C	51,2	51,3	50,9 %
H	5,4	5,6	5,6 „

Charakteristisch für die Verbindung ist die intensive und beständige Gelbfärbung der Haut, wenn sie mit Wasser angefeuchtet mit derselben in Berührung kommt, wie schon Willstätter und Pummerer (a. a. O. S. 3738) angegeben haben.

Ganz ähnlich verlief die Kondensation von Oxalester mit Acetondiäthylacetal, nur schied sich die Kaliumverbindung aus dem rotgelben Reaktionsgemisch erst ab, als etwas Wasser hinzugegeben wurde. Offenbar wird aus dem zuerst entstandenen löslichen Produkt  $COOC_2H_5 \cdot C(OK) : CH \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH : C(OK) \cdot COOC_2H_5$  durch das Wasser Äthylalkohol abgespalten, und es entsteht auch hier der Dikaliumacetondioxalester, wie oben.

<sup>1)</sup> Vgl. Willstätter u. Pummerer, Ber. 37, 3734 (1904).

<sup>2)</sup> Ber. 21, 116 (1891).

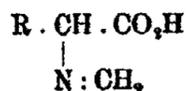
Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Methylenaminosäuren;

von

Hartwig Franzen und Ernst Fellmer.

Die Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit den Aminosäuren, die Methylenaminosäuren, von der allgemeinen Formel



besitzen vom pflanzenchemischen Standpunkt aus ein gewisses Interesse, da die Pflanze sie möglicherweise als Zwischenkörper beim Aufbau der Kohlenhydrate aus der Kohlensäure benutzt. Sie zeigen beim Erhitzen in wäßriger Lösung ein eigentümliches Verhalten; unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von flüchtigen Aminen färbt sich ihre Lösung braun. Der Formaldehyd verschwindet als solcher; wird ein Überschuß des Aldehyds angewandt, so verschwinden weit mehr als zwei Moleküle auf ein Molekül Aminosäure. Die Aufklärung dieser merkwürdigen Reaktion wurde bisher durch den Krieg verhindert; ihr eingehendes Studium soll später wieder aufgenommen werden. Als Vorarbeit für diese Untersuchung wurden einige Methylenaminosäuren und ihre Salze dargestellt, um ihre Eigenschaften etwas näher kennen zu lernen.

Der erste, welcher sich eingehender mit den Methylenaminosäuren beschäftigte, war Schiff.<sup>1)</sup> Ausführlicher wurden von ihm die Methylderivate des Asparagins studiert; er konnte drei Körper in fester Form fassen, das Dimethylenasparagin, das Sesquimethylenasparagin und das Methylen-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 310, 25 (1900).

asparagin. Flüchtig wurden noch die Methylenverbindungen des Homoasparagins, des  $\alpha$ -Asparagins, des Monomethyl- und Dimethylasparagins, des Methylenaminodimethylsuccinamids und des Glutamins untersucht. Später gelang es Schiff<sup>1)</sup> dann noch, das Kupfersalz des Methylenalanins darzustellen. Die weiteren Arbeiten Schiffs<sup>2)</sup> über Methylenaminosäuren beziehen sich auf die Trennung von Amin- und Säurefunktion in den Aminosäuren. Haus und Astrid Euler<sup>3)</sup> haben noch ein Trimethylenasparagin gewonnen. Auch andere Aminosäuren, wie z. B. die Aminobenzoesäuren, sind gelegentlich mit Formaldehyd, anderen Aldehyden und mit Ketonen in Reaktion gebracht worden.<sup>4)</sup>

Einer Reindarstellung der Methylenaminosäuren stellen sich wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Werden wäßrige Lösungen der Aminosäuren mit der berechneten Menge oder auch mit einem Überschuß von Formaldehyd versetzt und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, so erhält man farblose, teilweise sehr hygroskopische Stoffe, die aber meistens einen viel zu geringen Formaldehydgehalt aufweisen. Läßt man diese Körper längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure liegen, dann verlieren sie noch mehr Formaldehyd. Nur in einigen Fällen gelang es, auf diesem Wege die reinen Methylenaminosäuren zu gewinnen. Wird eine konzentrierte wäßrige Lösung der Methylenaminosäuren mit Alkohol gefällt, so zeigen die Fällungen ebenfalls einen viel zu geringen Formaldehydgehalt. Die Methylenaminosäuren werden also ebenso wie durch Wasser, worauf schon Schiff an verschiedenen Stellen seiner Abhandlungen hingewiesen hat, auch durch Alkohol wieder in ihre Komponenten gespalten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 319, 63 (1901).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 325, 348 (1902).

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 1905, I, S. 941.

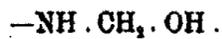
<sup>4)</sup> Schiff, Ann. Chem. 210, 117 (1881); Niementowski u. Orzechowski, Ber. 23, 2809 (1895); D.R.P. Nr. 157617; Chem. Centr. 1905, I, S. 316; Niementowski, Ber. 27, 1344 (1894); Houben u. Arnold, Ber. 41, 1565 (1903); Melmer, dies. Journ. [2] 53, 243 (1896); Erdmann, dies. Journ. [2] 63, 387 (1901); D.R.P. Nr. 117924; Heller u. Fieselmann, Ann. Chem. 324, 118 (1902).

Im Gegensatz zu den freien Methylenaminosäuren sind ihre Salze recht beständig; es gelang daher auch, eine große Anzahl letzterer in reinem Zustande zu erhalten. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich, so daß es nur in wenigen Fällen möglich ist, sie durch doppelte Umsetzung zu gewinnen.

Alle Salze der Methylenaminosäuren und auch die freien Säuren enthalten Krystallwasser. Diese Erscheinung läßt die Vermutung aufkommen, daß sie gar nicht die Gruppierung



enthalten, sondern die Gruppierung



Sie würden dann gleich den von Einhorn studierten Methylol-säureamiden, z. B. Methylolbenzamid,



konstituiert sein.

#### Bestimmung des Formaldehyds.

Die Methylengruppe in den Methylenaminosäuren läßt sich durch Kochen mit verdünnten Säuren quantitativ als Formaldehyd abspalten und dann nach der Methode von Romijn<sup>1)</sup> titrieren.

Eine bestimmte Menge der Methylenaminosäure — 0,1 bis 0,3 g — wird in einem Kjeldahlkolben mit 50 ccm Wasser und 10—20 ccm 50 prozent. Phosphorsäure übergossen und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis ein Tropfen des Destillats sich mit fuchsinschwefliger Säure nicht mehr rot färbt. Durch eine kleine Flamme wird verhindert, daß sich die Flüssigkeitsmenge in dem Kolben vergrößert. Aller Formaldehyd ist abgetrieben, wenn ungefähr ein Liter Destillat übergegangen ist.

Zunächst wurde untersucht, ob sich der Formaldehyd in so stark verdünnten Lösungen, wie sie zu erwarten waren, nach der Methode von Romijn noch gut bestimmen läßt. Von einer käuflichen 40 prozent. Formaldehydlösung wurden drei Verdünnungen mit einem ungefähren Gehalt von 0,8, 0,08 und 0,008% Formaldehyd hergestellt und dann mit n/10-Jod-

<sup>1)</sup> Z. f. analyt. Chem. 36, 19 (1897).



lösung titriert. Der Gehalt der ursprünglichen käuflichen Lösung berechnet sich aus der Titration der

0,8	prozent. Lösung	zu	39,96—40,05	%	Formaldehyd
0,08	„	„	40,02—40,08	„	„
0,008	„	„	38,61—40,41	„	„

Da bei der Titration der sehr stark verdünnten Lösung keine befriedigenden Werte zu erhalten waren, wurde sie nochmals mit n/100-Jodlösung titriert, wobei 39,87, 39,00 und 39,84% Formaldehyd gefunden wurden.

Ein nach Schiff dargestelltes Methylenasparagin gab nach dieser Methode folgende Formaldehydwerte:

- I. 0,4946 g verbrauchten 68,2 ccm n/10-Jodlösung.
- II. 0,3003 g verbrauchten 42,4 ccm n/10-Jodlösung.
- III. 0,3151 g verbrauchten 44,1 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_6H_8O_8N_2$ :	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Formaldehyd	20,83	20,68	21,18	21,01 %.

In der geschilderten Weise wurden sämtliche Formaldehydbestimmungen durchgeführt.

#### Methylenglycin, $CH_2:N.CH_2.CO_2H$ .

Eine gesättigte Lösung von 10 g Glykokoll in Wasser wurde mit der berechneten Menge 40 prozent. Formaldehydlösung versetzt und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet; es blieb eine zähe Masse zurück, die durch Anreiben mit Alkohol in ein sehr hygroskopisches, farbloses Pulver verwandelt wurde. Der Formaldehydgehalt war viel zu gering.

0,1107 g verbrauchten 8,8 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_2H_5O_2N$ :	Gefunden:
Formaldehyd	34,40	11,93 %.

Beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure gibt der Körper weiter langsam Formaldehyd ab; nach 4 Tagen war der Formaldehydgehalt 11,08% und nach 8 Tagen 10,63%.

7,5 g Glykokoll wurden in dem Vierfachen der berechneten Menge 40 prozent. Formaldehydlösung in der Kälte durch längeres Schütteln gelöst, die Lösung mit dem mehrfachen Volumen absolutem Alkohol versetzt, der farblose Niederschlag

Franzen u. Fellmer: Über Methylenaminosäuren. 303

scharf abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure schnell getrocknet.

0,0627 g verbrauchten 5,8 ccm n/10-Jodlösung.

Berechnet für $C_6H_8O_4N_2$ :		Gefunden:
Formaldehyd	34,40	13,96 %.

Eine konzentrierte Kaliumsalzlösung des Methylenglycins gibt mit den kalt gesättigten Lösungen von Kobaltnitrat, Nickelnitrat, Mercurichlorid und Calciumchlorid keine, mit Kupfersulfat und Bleinitrat ganz geringe Niederschläge. Mercuronitratlösung wird sofort reduziert; Silbernitratlösung gibt zunächst einen farblosen Niederschlag, der sich aber sehr schnell schwärzt. Mit Zinksulfatlösung entsteht schnell ein dicker, farbloser Krystallbrei, der aber aus Kalium-Zinksulfat besteht. Bariumchloridlösung liefert eine farblose, ziemlich reichliche Fällung.

Bariumsalz,  $C_6H_8O_4N_2Ba + 4H_2O$ . Der durch Fällen einer konzentrierten Methylenglycinkaliumlösung mit Bariumchlorid erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Farbloses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

0,2737 g verbrauchten 25,0 ccm n/10-Jodlösung.

0,2687 g verbrauchten 22,6 ccm n/10-Jodlösung.

0,3066 g gaben 0,2173 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für $C_6H_{16}O_8N_2Ba$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	15,72	13,69	12,67 %.
Ba	36,01	41,72	— „ .

5 g Glykokoll werden in wenig Wasser gelöst, 4,3 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung (ber. Menge) und dann eine konzentrierte wäßrige Lösung von 10,52 g Barythydrat hinzugefügt und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Vor dem völligen Eintrocknen werden die schön ausgebildeten farblosen Krystalle abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1142 g verbrauchten 11,7 ccm n/10-Jodlösung.

0,1339 g verbrauchten 14,3 ccm n/10-Jodlösung.

0,0924 g gaben 0,0565 g  $BaSO_4$ .

0,0936 g gaben 0,0571 g  $BaSO_4$ .

304 Franzen u. Fellmer: Über Methylenaminosäuren.

Berechnet für $C_6H_{16}O_8N_2Ba$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	15,72	15,32	16,07 %
Ba	36,01	35,99	35,91 „

Calciumsalz,  $C_6H_8O_4N_2Ca + 4H_2O$ . In einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5 g Glykokoll werden durch gelindes Erwärmen 1,866 g Kalk gelöst, die abgekühlte Lösung mit der berechneten Menge 40 Prozent. Formaldehydlösung (4,3 ccm) versetzt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farbloses Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser löst.

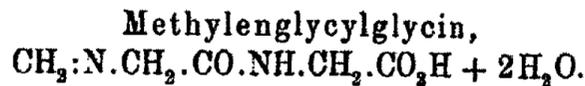
0,1166 g verbrauchten 16,9 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0859 g gaben 0,0411 g  $CaSO_4$ .  
 0,0860 g gaben 0,0413 g  $CaSO_4$ .

Berechnet für $C_6H_{16}O_8N_2Ca$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	21,11	21,80	— %
Ca	14,11	14,10	14,15 „

Kupfersalz,  $C_6H_8O_4N_2Cu + 2H_2O$ . 3,3 g Glykokollkupfer werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 3,7 ccm 40 Prozent. Formaldehydlösung (das Doppelte der berechneten Menge) hinzugefügt, die Lösung über Schwefelsäure etwas eingeengt, mit Alkohol gefällt, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Blauviolette Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser löst.

0,0970 g verbrauchten 14,6 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0841 g verbrauchten 12,4 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0577 g gaben 0,0164 g  $CuO$ .  
 0,0375 g gaben 0,0108 g  $CuO$ .

Berechnet für $C_6H_{16}O_8N_2Cu$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	22,08	22,62	22,20 %
Cu	23,41	22,71	23,01 „



Das zur Darstellung des Körpers notwendige Glycylglycin wurde nicht nach E. Fischer durch Behandlung von Glycinanhydrid mit Salzsäure, sondern durch Aufspaltung dieses Körpers mit Barythydrat gewonnen. 300 ccm kalt gesättigte Barytlösung werden zum Sieden erhitzt und 5 g Glycinanhydrid

eingetragen, die nach 5 Minuten in Lösung gegangen sind. Dann wird das Barium sofort mit der berechneten Menge siedender n/10-Schwefelsäure gefällt, das Bariumsulfat abfiltriert, die Lösung im Vakuum bis annähernd zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Alkohol wieder ausgefällt. Schöne, weiße Blättchen, welche die von E. Fischer angegebenen Eigenschaften besitzen.

1,3 g Glycylglycin wird in wenig Wasser gelöst, 0,7 ccm 40 Prozent. Formaldehydlösung (ber. Menge) hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farbloses, etwas hygroskopisches Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser löst.

- I. 0,1472 g verbrauchten 16,1 ccm n/10-Jodlösung.  
 II. 0,1248 g verbrauchten 13,7 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_6N_2$ :	Gefunden:	
		I.	II.
Formaldehyd	16,66	16,87	16,50 %.

Eine konzentrierte Methylenglycylglycinnatriumlösung gibt mit den kalt gesättigten Lösungen von Kupferchlorid, Kobaltnitrat, Nickelnitrat, Magnesiumchlorid, Strontiumchlorid, Zinksulfat keine Niederschläge. Geringe Niederschläge geben die Lösungen von Bariumchlorid, Cadmiumnitrat und Bleiacetat. Silbernitratlösung gibt einen käsigen Niederschlag, der sich aber bald bräunt. Mercurichloridlösung gibt einen starken, krystallinen, aus Kalomel bestehenden Niederschlag. Mit Ausnahme des Silbersalzes scheinen die meisten Salze des Methylen-glycins in Wasser leicht löslich zu sein.

Bariumsalz,  $C_{10}H_{14}O_6N_4Ba + 4H_2O$ . 2,64 g Glycylglycin werden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, 1,5 ccm 40 Prozent. Formaldehydlösung (ber. Menge) und eine kalt gesättigte Lösung von 5,15 g Barythydrat hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farbloses Krystallpulver.

- 0,3063 g verbrauchten 25,9 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,2480 g verbrauchten 20,4 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0855 g gaben 0,0400 g  $BaSO_4$ .  
 0,0817 g gaben 0,3383 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6N_4Ba$ :	Gefunden:	
Formaldehyd	12,11	12,69	12,35 %.
Ba	27,73	27,54	27,60 „.

Methylen- $\alpha$ -alanin,  $\text{CH}_2\text{:N.CH(CH}_3\text{).CO}_2\text{H}$ .

8,9 g Alanin werden in wenig Wasser gelöst, 6,9 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farbloses Pulver.

- I. 0,1239 g verbrauchten 13,2 ccm n/10-Jodlösung.  
 II. 0,0956 g verbrauchten 10,0 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ :	Gefunden:	
		I.	II.
Formaldehyd	29,69	15,95	15,76 %.

8,9 g Alanin werden mit 20,5 ccm 40 prozent. Formaldehyd (dem Dreifachen der berechneten Menge) übergossen, gelinde bis zur Lösung des Alanins erwärmt, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, die nach einigen Stunden ausgefallene schleimige Masse abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und schnell getrocknet. Farbloses Pulver, welches an der Luft zerfließt.

- I. 0,0468 g verbrauchten 1,5 ccm n/10-Jodlösung.  
 II. 0,0611 g verbrauchten 1,9 ccm n/10-Jodlösung.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ :	Gefunden:	
		I.	II.
Formaldehyd	29,69	4,71	4,76 %.

Eine konzentrierte Methylenalaninkaliumlösung gibt mit den kalt gesättigten Lösungen von Kupfersulfat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat und Zinksulfat keine Niederschläge. Silbernitrat-, Mercurichlorid- und Mercuronitratlösung liefern schnell sich schwärzende Niederschläge. Bariumchloridlösung gibt einen farblosen, Bleinitratlösung einen gelblichen Niederschlag.

Bariumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ . 4,5 g Alanin werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 6,2 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung (das  $1\frac{1}{2}$  fache der berechneten Menge) hinzugefügt, mit einer gesättigten Barytlösung neutralisiert und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Farblose, nicht hygroskopische Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen.

- 0,1427 g verbrauchten 13,6 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,1272 g verbrauchten 12,1 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,1448 g gaben 0,0795 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 0,0886 g gaben 0,0489 g  $\text{BaSO}_4$ .

Franzen u. Fellmer: Über Methylenaminosäuren. 307

Berechnet für $C_8H_{10}O_6N_7Ba$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	14,65	14,25	14,28 %
Ba	33,58	33,07	33,24 „

Calciumsalz,  $C_8H_{12}O_4N_2Ca + 2H_2O$ . In einer Lösung von 8,9 g Alanin in wenig Wasser werden 2,8 g Kalk gelöst, 6,9 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Die sich abscheidende krystalline Masse wird abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Farbloses Pulver, welches sich leicht in Wasser löst.

0,0882 g verbrauchten 12,6 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0505 g gaben 0,0241 g  $CaSO_4$ .  
 0,0684 g gaben 0,0332 g  $CaSO_4$ .

Berechnet für $C_8H_{10}O_6N_2$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	21,72	21,45	— %
Ca	14,52	14,06	14,30 „

Kupfersalz,  $C_8H_{12}O_4N_2Cu + 2H_2O$ . 2,92 g Alaninkupfer werden in wenig Wasser gelöst, die anderthalbfache der berechneten Menge 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugefügt und die Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Blaues, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver.

0,0749 g verbrauchten 10,2 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0757 g verbrauchten 10,1 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0582 g gaben 0,0156 g  $CuO$ .  
 0,0580 g gaben 0,0157 g  $CuO$ .

Berechnet für $C_8H_{10}O_6N_2Cu$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	20,02	20,52	19,98 %
Cu	21,22	21,42	21,63 „

Methylen- $\beta$ -alanin,  $CH_2:N.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O$ .

1,78 g  $\beta$ -Alanin werden mit  $2\frac{1}{2}$  ccm 40 prozent. Formaldehydlösung geschüttelt; die zunächst entstandene klare Lösung erstarrt allmählich zu einem dicken Krystallbrei. Die Masse wird mit absolutem Alkohol angerührt, abgesaugt, mit

308 Franzen u. Fellmer: Über Methylenaminosäuren.

absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet. Farbloses, kristallines Pulver, welches sich leicht in Wasser löst.

0,0847 g verbrauchten 14,5 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0882 g verbrauchten 15,2 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,2564 g gaben 26,9 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $C_4H_9O_3N$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	25,20	25,14	25,93 %
N	11,77	11,66	— „

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Methylen- $\beta$ -alanin gibt mit den konzentrierten wäßrigen Lösungen von Kupfersulfat, Kobaltnitrat, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat keine Niederschläge. Nickelnitrat gibt einen geringen, blaßroten, Zinksulfat und Bariumchlorid geringe, farblose und Bleinitrat einen starken, farblosen Niederschlag. Die mit Silbernitrat- und Mercuronitratlösung erhaltenen farblosen Niederschläge schwärzen sich rasch. Aus Mercurichloridlösung wird Kalomel gefällt.

Calciumsalz,  $C_8H_{12}O_4N_2Ca + 2H_2O$ . 1,78 g  $\beta$ -Alanin werden in wenig Wasser gelöst, 10 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugefügt, mit 25 prozent. Natronlauge neutralisiert, mit einer konzentrierten Lösung von 1,11 g Calciumchlorid versetzt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

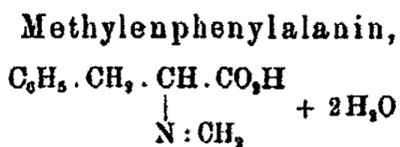
0,0841 g verbrauchten 12,5 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0904 g verbrauchten 12,7 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0401 g gaben 0,0197 g  $CaSO_4$ .  
 0,0473 g gaben 0,0234 g  $CaSO_4$ .

Berechnet für $C_8H_{16}O_6N_2Ca$ :		Gefunden:	
Formaldehyd	21,72	22,24	21,10 %
Ca	14,52	14,58	14,58 „

Bariumsalz,  $C_8H_{12}O_4N_2Ba + 2H_2O$ . 1,78 g  $\beta$ -Alanin werden in wenig Wasser gelöst, 5 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung und dann eine Lösung von 3,16 g Barythydrat hinzugefügt. Nachdem die Lösung im Vakuum etwas eingedunstet ist, wird mit Alkohol gefällt, der äußerst feine Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Farbloses Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist.

0,1019 g verbrauchten 10,9 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,1088 g verbrauchten 11,2 ccm n/10-Jodlösung.  
 0,0381 g gaben 0,0240 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0,0546 g gaben 0,0341 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Ba:		Gefunden:	
Formaldehyd	16,06	16,10	15,40 %
Ba	36,79	37,07	36,76 „



2,3 g racemisches Phenylalanin werden in 60 ccm 20 prozentiger Formaldehydlösung suspendiert, mit 25 prozent. Natronlauge neutralisiert und unter Kühlung mit der berechneten Menge halbverdünnter Schwefelsäure versetzt. Die beim Kühlen mit Eis sich allmählich abscheidenden Krystalle werden abgesaugt, mit formaldehydhaltigem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Farbloses, krystallines Pulver, welches sich leicht in Wasser löst.

I. 0,0647 g verbrauchten 5,8 ccm n/10-Jodlösung.  
 II. 0,1061 g verbrauchten 9,6 ccm n/10-Jodlösung.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N:		Gefunden:	
		I.	II.
Formaldehyd	14,08	13,54	13,32 %

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Methylenphenylalaninnatrium gibt mit Kupfersulfatlösung zunächst eine tief dunkelblaue Lösung, dann einen dicken, blauen Niederschlag. Quecksilberchloridlösung gibt eine farblose Trübung, Magnesiumchlorid-, Strontiumnitrat- und Cadmiumsulfatlösung farblose, schleimige Niederschläge. Zinksulfatlösung gibt einen dicken, farblosen, Kobaltnitrat einen hellroten, Nickelnitrat einen hellblauen und Uranylacetat einen gelben Niederschlag.

Bariumsalz, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ba + H<sub>2</sub>O. Eine ziemlich konzentrierte Methylenphenylalaninnatriumlösung wird mit einer konzentrierten Bariumchloridlösung versetzt, der feinpulverige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.



310 Franzen u. Fellmer: Über Methylenaminosäuren.

0,1064 g verbrauchten 8,6 cem n/10-Jodlösung.  
 0,1504 g verbrauchten 12,2 cem n/10-Jodlösung.  
 0,0865 g gaben 0,0392 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0,0565 g gaben 0,0258 g BaSO<sub>4</sub>.

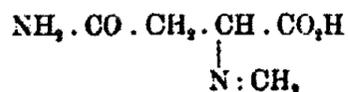
Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:	
Formaldehyd	11,81	12,07	12,13 %
Ba	27,07	26,67	26,88 „

Kupfersalz, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cu + 2H<sub>2</sub>O. Eine konzentrierte Methylenphenylalaninnatriumlösung wird mit einer konzentrierten Kupferchloridlösung gefällt, der blaue Niederschlag abgesaugt, mit formaldehydhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet. Blaues Pulver.

0,0594 g verbrauchten 5,4 cem n/10-Jodlösung.  
 0,0701 g verbrauchten 6,0 cem n/10-Jodlösung.  
 0,0260 g gaben 0,0046 g CuO.  
 0,0365 g gaben 0,0064 g CuO.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:	
Formaldehyd	13,28	13,69	12,93 %
Cu	14,08	14,14	14,01 „

Methylenasparagin,



Konzentrierte Methylenasparaginalkalisalzlösungen geben mit Kupfersulfatlösungen einen tiefblauen, mit Nickelnitratlösung einen blaugrünen, mit Kobaltnitratlösung einen blaßroten und mit Zinksulfat einen farblosen Niederschlag. Silbernitratlösung und Mercuronitratlösung geben schnell sich schwärzende Fällungen.

Bariumsals, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Ba + 3H<sub>2</sub>O. 7,2 g Methylenasparagin werden in wenig Wasser gelöst, eine Lösung von 7,88 g Barythydrat hinzugefügt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Nach einigen Tagen hat sich ein dickes Öl gebildet, welches ganz plötzlich zu einer festen, farblosen Masse erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser.

Franzen u. Fellmer: Über Methylenaminosäuren. 311

0,1147 g verbrauchten 9,6 ccm n/10-Jodlösung.

0,0998 g verbrauchten 8,4 ccm n/10-Jodlösung.

0,0932 g gaben 0,0461 g BaSO<sub>4</sub>.

0,1193 g gaben 0,0583 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub> Ba:		Gefunden:	
Formaldehyd	12,56	12,56	12,60 %
Ba	28,78	29,11	28,77 „

Calciumsalz, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Ca + 4H<sub>2</sub>O. In einer Lösung von 7,5 g Methylenasparagin in wenig Wasser werden 1,46 g Kalk gelöst, im Vakuum eingedunstet und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert. Farbloses Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser löst.

0,0913 g verbrauchten 9,4 ccm n/10-Jodlösung.

0,1422 g verbrauchten 14,4 ccm n/10-Jodlösung.

0,1247 g gaben 0,0417 g CaSO<sub>4</sub>.

0,1165 g gaben 0,0393 g CaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> Ca:		Gefunden:	
Formaldehyd	15,06	15,38	15,15 %
Ca	10,07	9,85	9,86 „

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

144. Über Hydrazide und Azide von Sulfo-carbonsäuren;

von

Ernst Schrader.

I. Die Einwirkung von Hydrazin auf *o*-Sulfamido-  
benzoesäureäthylester.

Neuere Untersuchungen von Theodor Curtius<sup>1)</sup> behandeln das Verhalten von Aziden der Sulfosäuren beim Erhitzen in Lösungsmitteln. Während bei den Carbonaziden unter diesen Umständen nach der Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff der Rest in der Regel eine Umlagerung erfährt, und je nach der Art des Lösungsmittels Isocyanate, Harnstoffe oder Urethane gebildet werden, ist bei den Sulfoaziden der nach der Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff verbleibende Rest befähigt, ohne Umlagerung auf das Lösungsmittel einzuwirken.

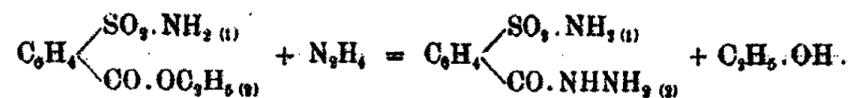
Es erschien verlockend, zu untersuchen, wie sich Verbindungen verhalten, in denen sowohl die Sulfazido-, als auch die Carbonazidogruppierung vorhanden ist, um so mehr als über die Azide und Hydrazide der Sulfo-carbonsäuren bisher überhaupt noch nichts bekannt wurde. Besonders mußten Azide und Hydrazide solcher Sulfo-carbonsäuren zu näherem Studium einladen, in denen die beiden Säuregruppen in Orthostellung zu einander stehen, da in diesem Falle interessante Ring-schlüsse zwischen den beiden reaktionsfähigen Gruppen zu erwarten waren. Es wurde daher zunächst die Untersuchung

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 38, 332 (1914); Z. angew. Chem. 27, III, 213 (1914). Die erste ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Gütige Privatmitteilung von Prof. Curtius.

der Hydrazide und Azide der o-Sulfobenzoessäure auf breiterer Grundlage in Angriff genommen.

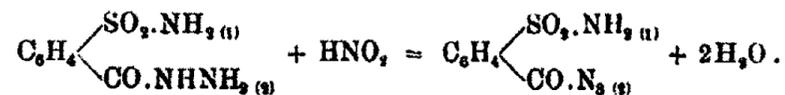
In der vorliegenden Arbeit soll vorerst über die Einwirkung von Hydrazin auf den o-Sulfamidbenzoessäureäthylester berichtet werden.

1. Läßt man Hydrazinhydrat oder Hydrazin, unverdünnt oder in alkoholischer Lösung, kalt oder bei der Temperatur siedenden Alkohols auf den o-Sulfamidbenzoessäureäthylester einwirken, so bleibt die Sulfamidogruppe stets unverändert, und man erhält immer nur o-Sulfamidobenzhydrazid:

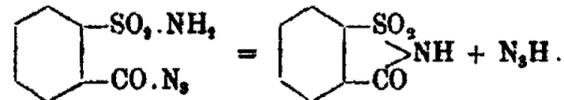


Diese Widerstandsfähigkeit der Sulfamidogruppe bestätigt Beobachtungen von Curtius und Lorenzen<sup>1)</sup> über das Verhalten von Benzolsulfamid gegen Hydrazin.

Das o-Sulfamidobenzhydrazid zeigt alle für ein Hydrazid charakteristischen Eigenschaften. Von diesen wird im experimentellen Teil ausführlich die Rede sein. Es läßt sich un schwer in das o-Sulfamidobenzoylazid überführen:



Das o-Sulfamidobenzoylazid erwies sich unter allen Bedingungen als nicht explosiv. Wird es mit Anilin erwärmt, so findet keine Sprengung des N<sub>3</sub>-Ringes statt, sondern unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure wird das schon bekannte o-Sulfamidobenzanilid gebildet. Auch wenn es im Exsiccator aufbewahrt wird, spaltet das Azid Stickstoffwasserstoffsäure ab und ist schon nach einigen Tagen in Saccharin übergegangen:

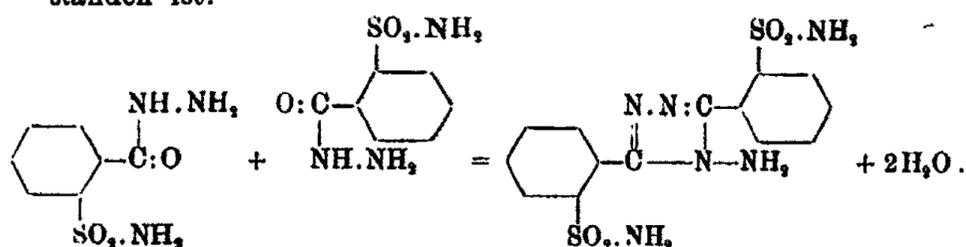


Auch durch Einwirkung von Hydrazin auf Saccharin bei Erwärmen unter gewöhnlichem Druck kann das o-Sulfamidobenzhydrazid erhalten werden.

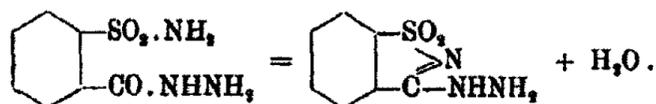
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 58, 161 (1898).

2. Geht die Einwirkung mit einem Überschuß von wasserfreiem Hydrazin bei 125° im Bombenrohr vor sich, so findet Wasserabspaltung statt, und es entstehen zwei neue Verbindungen.

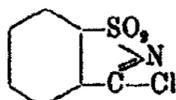
a) Einerseits bildet sich ein Körper vom Schmp. 242°, der keine Hydrazideigenschaften mehr zeigt und aus der hydrazinischen Lösung schon mit Wasser gefällt werden kann. Ihm kommt, wie gezeigt werden wird, und vor allem auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung die Konstitution eines 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazols zu, das durch den Zusammentritt zweier Moleküle o-Sulfamidobenzhydrazid unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser nach folgender Gleichung entstanden ist:



b) Andererseits kann nach der Abscheidung dieses Körpers aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure ein zweiter Körper vom Schmp. 257° gefällt werden, der sich als typisches Hydrazid erweist. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:



Danach liegt ein Pseudosaccharinhydrazid vor. Um diese Auffassung zu stützen, wurde die Verbindung noch auf einem anderen Wege dargestellt. Jesurun<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Saccharin bei 180° ein Pseudosaccharinchlorid

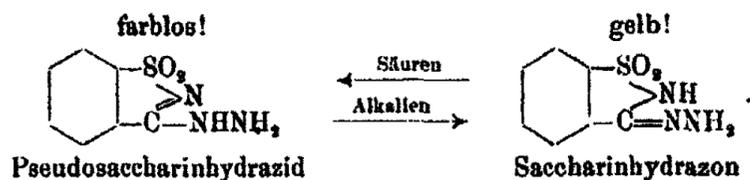


gewonnen und dieses mit Äthylalkohol in Pseudosaccharin-äthyläther übergeführt. Es konnte gezeigt werden, daß dieser

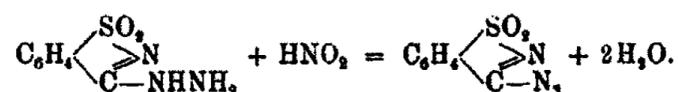
<sup>1)</sup> Ber. 26, 2287 (1893).

Äther schon in der Kälte mit Hydrazin reagiert und dabei eine Substanz entsteht, die mit dem neuen Hydrazid identisch ist. Damit ist die angenommene Konstitution erwiesen.

Auffallend und nicht in Übereinstimmung mit dieser Strukturformel ist das Verhalten des Pseudosaccharinhydrazids gegen Alkalien. In Natronlauge, Natriumcarbonat- und Natriumbicarbonatlösung löst sich das Hydrazid langsam und unter intensiver Gelbfärbung auf, und beim Eindampfen hinterbleibt eine eigelbe Verbindung, aus der nach Zusatz von Essigsäure das farblose Hydrazid wiedergewonnen wird. Dieses Verhalten entspricht durchaus der sauren Natur des Saccharins und erklärt sich bei letzterem durch die Säurefunktion des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms. Die amphotere Natur des neuen Hydrazids zwingt zu der Annahme, daß in alkalischer Lösung die Pseudosaccharinstruktur unter Wanderung des Wasserstoffatoms in die Saccharinstruktur übergeht, und daß in saurer Lösung der umgekehrte Verlauf stattfindet, entsprechend dem Schema:



Frei von der Aminotriazolverbindung kann das Pseudosaccharinhydrazid erhalten werden, wenn man Saccharin mit wasserfreiem Hydrazin einige Zeit im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Das Pseudosaccharinhydrazid wird durch Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung glatt in das Pseudosaccharinazid übergeführt:



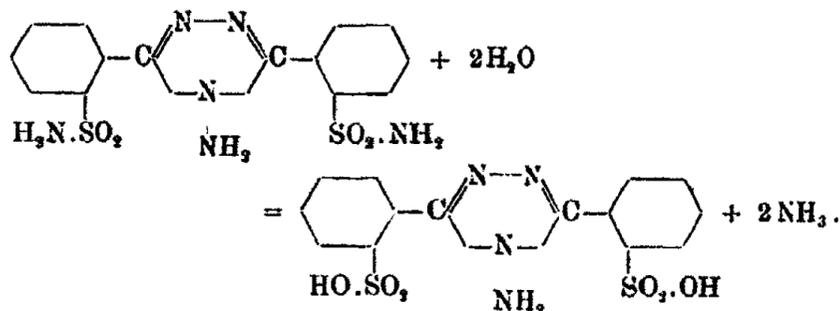
Dasselbe Azid läßt sich auch gewinnen, wenn Pseudosaccharinchlorid mit einer konzentrierten Lösung von Natriumazid einige Zeit geschüttelt wird.

Auch dieses Azid hat sich bisher als nicht explosiv erwiesen. Durch Einwirkung von Anilin wird unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure das schon bekannte Pseudosaccharinanilid erhalten. Beim Erwärmen mit Säuren oder

Alkalien wurde ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten und unmittelbar oder nach dem Ansäuern Saccharin gewonnen, das durch Umlagerung aus dem primär entstehenden Pseudosaccharin gebildet wird. Das Pseudosaccharinazid ist relativ beständig und kann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

Der andere bei der Einwirkung von Hydrazin auf den Ester entstehende Körper a) vom Schmp.  $242^{\circ}$  wurde als substituiertes Aminotriazol erkannt. Die Analyse ergab, daß er ein Isomeres oder Polymeres des gleichzeitig entstehenden Hydrazids ist. Eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Anilin ergab zwar die einfache Molekulargröße, Bestimmungen in siedendem Nitrobenzol zeigten jedoch, daß ihm das doppelte Molekulargewicht zukommt. Durch die Einwirkung von Benzaldehyd konnte — allerdings erst nach längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung — eine Benzalverbindung dargestellt und so die Existenz einer  $>NNH_2$ -Gruppe nachgewiesen werden.

Achtzehnstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $180^{\circ}$  führte zur quantitativen Abspaltung von zweien der sechs Stickstoffatome als Ammoniak und daneben zu der freien Säure, der bisher nicht bekannten 1-Amino-1,3,4-triazol-2,5-benzolsulfosäure nach der Gleichung:



Die Auffassung, daß der Körper ein substituiertes N-Aminotriazol darstellt, wurde endlich dadurch bestätigt gefunden, daß entsprechend einem von Bülow<sup>1)</sup> aufgestellten Lehrsatz die am Stickstoff haftende Aminogruppe durch salpetrige Säure abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden konnte. Daraus ergibt sich, daß entsprechend der Gleichung auf S. 314

<sup>1)</sup> Ber. 40, 4750 (1907).

2 Mol. *o*-Sulfamidobenzhydrazid unter Wasseraustritt zum 1-Amino-2,5-*o*-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol zusammengetreten sind. Ähnliche Beobachtungen wurden von Silberrad<sup>1)</sup>, Stollé<sup>2)</sup>, Pellizari<sup>3)</sup> und Curtius<sup>4)</sup> gemacht und seit den Arbeiten Bülows in gleichem Sinne gedeutet.

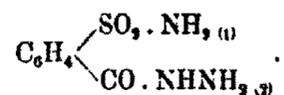
3. Steigert man endlich die Temperatur noch weiter, etwa auf 160—170°, so macht sich beim Öffnen des Rohres sehr starker Druck bemerkbar, Schwefelwasserstoff entweicht, und aus der Reaktionsmasse ist nichts Einheitliches zu isolieren. Bei den hohen Temperaturen ist die Sulfamidogruppe durch das Hydrazin offenbar völlig reduziert und auch abgespalten worden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Saccharinfabrik, Aktien-Gesellschaft, vorm. Fahlberg, List & Co., spreche ich für die Überlassung von Ausgangsmaterial auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

#### Experimentelles.

*o*-Sulfamido-benzhydrazid,



I. 500 g Saccharin wurden mit 125 g Hydrazinhydrat 4 Stunden lang unter Rückfluß im Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen schieden sich 120 g fast reines Hydrazid vom Schmp. 178° ab. Durch längeres Erhitzen konnte nochmals etwas unreines Hydrazid erhalten werden. Beim Eindampfen hinterblieb ein zähes Öl, in der Hauptsache das Diammoniumsalz des Saccharins, aus dem unverändertes Saccharin durch Ansäuern mit Salzsäure fast quantitativ wieder gewonnen werden konnte.

II. Besser geht man vom *o*-Sulfamidobenzoessäureäthylester aus. Die besten Ausbeuten an Hydrazid werden erhalten,

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 77, 1190 (1900).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 68, 464 (1903).

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 39, I, 535 (1909).

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 89, 514 (1914); vgl. auch Franzen, dies. Journ. [2] 73, 545 (1906); Hantzsch, Ber. 33, 58 (1900).



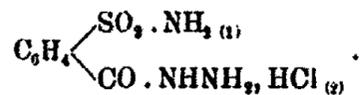
318 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

wenn die Reaktion in alkoholischer Lösung vorgenommen wird. 100 g o-Sulfamidobenzoesäureäthylester werden in 400 g absolutem Alkohol gelöst und 24 g wasserfreies Hydrazin dazugegeben. Das Ganze wird auf dem Wasserbade 5 Stunden lang unter Rückfluß im Sieden erhalten. Am anderen Tage hat sich das Hydrazid meist krystallinisch und rein abgeschieden. Aus der Mutterlauge lassen sich nach dem Abdestillieren des Alkohols noch weitere Mengen gewinnen, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein sind. Gesamtausbeute 80 g. Schmp. 182°. Das Hydrazid ist leicht löslich in heißem Wasser, aus dem es beim Abkühlen in zolllangen Spießen erhalten werden kann; in Alkohol ist es weniger löslich und krystallisiert daraus in feinen Nadelchen. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden unter Stickstoffentwicklung schon in der Kälte reduziert. Das Hydrazid löst sich in Mineralsäuren, mit denen es beständige Salze bildet. Auch in Natronlauge ist es löslich und kann mit Essigsäure daraus unverändert gefällt werden.

0,1252 g gaben 0,1803 g CO<sub>2</sub> und 0,0550 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2290 g gaben 39,2 ccm N bei 17,5° und 749 mm.  
 0,6883 g gaben 0,7300 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S:		Gefunden:
C	39,07	39,27 %
H	4,18	4,91 „
N	19,53	19,43 „
S	14,88	14,56 „

o-Sulfamido-benzhydrazid-chlorhydrat,

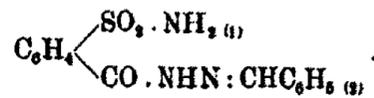


Das Hydrazid wird in verdünnter Salzsäure kalt gelöst und die Lösung in eine Kältemischung gestellt. Es scheiden sich Krystallnadeln ab, die filtriert und über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1,0566 g gaben 0,5815 g AgCl.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S, HCl:		Gefunden:
Cl	14,11	13,61 %

Benzal-o-sulfamido-benzhydrazid,

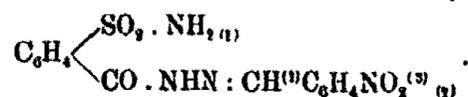


Die Benzalverbindung fällt aus der schwach salzsauren Lösung des Hydrazids beim Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Benzaldehyd in Wasser aus. Sie ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Äther. Aus Wasser werden haarfeine, farblose Nadeln erhalten. Schmp. 174°.

3,561 mg gaben 0,417 ccm N bei 20° und 758 mm. <sup>1)</sup>

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S:	Gefunden:
N 13,86	13,61 %.

m-Nitrobenzal-o-sulfamido-benzhydrazid,

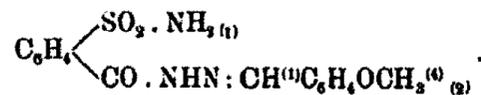


Die Verbindung wird beim Schütteln einer schwach salzsauren Lösung des Hydrazids mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd erhalten. Sie ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol (1 g in 500 ccm). Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 215°.

3,579 mg gaben 0,500 ccm N bei 19,5° und 758 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S:	Gefunden:
N 16,09	16,26 %.

p-Methoxybenzal-o-sulfamido-benzhydrazid,



2 g Hydrazid werden in 500 ccm Alkohol mit 1,5 g Anisaldehyd 2 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und das Ganze in 1 Liter Wasser gegossen. Das Kondensationsprodukt scheidet sich beim Umrühren flockig ab. Es krystallisiert aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Schmp. 184°.

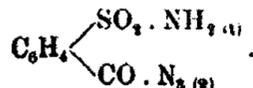
<sup>1)</sup> Diese und die folgenden Mikroelementaranalysen wurden nach der Methode von Pregl ausgeführt; vgl. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin 1917.

320 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

3,886 mg gaben 0,421 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_4N_3S$ :		Gefunden:
N	12,61	12,90 %.

o-Sulfamido-benzoylazid,



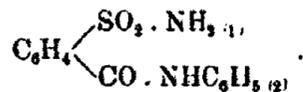
20 g o-Sulfamidobenzhydrazid werden in 50 ccm 8 prozent. Salzsäure in der Kälte gelöst. Wenn das salzsaure Salz ausfällt, wird es durch Wasser gerade wieder in Lösung gebracht. Unter guter Kühlung läßt man eine Lösung von 7 g Natriumnitrit hinzufießen, wobei das Azid sich als weißer Krystallbrei abscheidet. Nach kurzem Stehen wird dieser abgenutscht und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt entspricht der Theorie. Das Azid ist in Äther sehr wenig löslich; besser löslich ist es in Aceton, aus dem es auf Zusatz von Ligroin in feinen, schneeweißen Krystallnadeln herauskommt, die bei 84° verpuffen.

Das Azid spaltet dauernd Stickstoffwasserstoffsäure ab. Genaue Analysen konnten daher nicht erhalten werden.

4,012 mg gaben 0,821 ccm N bei 26° und 755 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_3N_4S$ :		Gefunden:
N	24,77	23,20 %.

o-Sulfamido-benzanilid,



0,6 g Azid werden mit überschüssigem Anilin erwärmt. Es macht sich sofort der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar. Die Masse wird noch einige Zeit gekocht und dann über Schwefelsäure gestellt. Das zurückbleibende Anilid zeigt in Übereinstimmung mit der Litteratur den Schmp. 189°.

Pseudosaccharin-hydrazid,



I. 50 g o-Sulfamidobenzoessäureäthylester werden mit 25 g wasserfreiem Hydrazin 8 Stunden lang in einer Volhardschen

Röhre auf  $125^{\circ}$  erhitzt. Die Lösung wird in Wasser gegossen und die bald erstarrende weiße Masse aus heißem Wasser umkrystallisiert. Derbe, stark lichtbrechende Prismen vom Schmp.  $242^{\circ}$ . Die Ausbeute beträgt 26 g. Wegen der Eigenschaften dieses 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazols vgl. S. 324.

Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, worauf das Pseudosaccharinhydrazid als schwach gelbgefärbter Niederschlag ausfällt. Aus heißem Wasser krystallisiert es in farblosen, seidenglänzenden, 2—3 cm langen Nadeln, die bei  $257^{\circ}$  unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute 17 g.

Das Hydrazid reduziert ammoniakalische Silbernitrat- und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte sofort. Platinchloridlösung wird nach einigem Stehen reduziert. In verdünnter Natronlauge leicht, in Soda- oder Bicarbonatlösung nur langsam und unter Kohlensäureentwicklung löslich. Das Natriumsalz ist besonders in trockenem Zustande von eigelber Farbe. Beim Ansäuern scheidet sich das Hydrazid daraus unverändert aus. Auch in einem starken Überschuß von konzentrierter Salzsäure ist es löslich, wird aber durch viel Wasser wieder ausgefällt. Wird die salzsaure Lösung über Ätzkali gestellt, so hinterbleibt unverändertes Hydrazid.

0,7145 g gaben 1,1205 g  $\text{CO}_2$  und 0,2770 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1355 g gaben 25,6 ccm N bei  $9,5^{\circ}$  und 712 mm.  
 0,2256 g gaben 0,2677 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ :		Gefunden:
C	42,64	42,77 %
H	3,55	4,34 „
N	21,32	21,12 „
S	16,24	16,29 „

II. 5 g Saccharin werden mit 5 g wasserfreiem Hydrazin 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf  $125^{\circ}$  erhitzt. Die Lösung wird in Wasser gegossen und das Hydrazid mit Essigsäure gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden die charakteristischen Nadeln vom Schmp.  $257^{\circ}$  erhalten.

III. 0,5 g Pseudosaccharinäthyläther [nach Jesurun aus dem Chlorid dargestellt und bei  $215^{\circ}$  schmelzend<sup>1)</sup>] werden mit so viel wasserfreiem Hydrazin übergossen, daß gerade

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2294 (1898).

322 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

Lösung eintritt. Wird diese über Schwefelsäure gestellt, so hinterbleibt eine Kruste, aus der nach der Auflösung in Wasser mit Essigsäure das Pseudosaccharinhydrazid ausgefällt werden kann. Schmp. 257°.

Pseudosaccharin-benzoyl-hydrazin,



1 g Pseudosaccharinhydrazid wird mit einem geringen Überschuß Benzoylchlorid erwärmt. Es bildet sich ein harter Kuchen, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 276° krystallisiert.

0,0997 g gaben 12,7 ccm N bei 17,5° und 713 mm.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ :	Gefunden:
N 13,95	13,77 %.

Benzal-pseudosaccharin-hydrazid,



Die Verbindung fällt aus der verdünnten salzsauren Lösung des Hydrazids auf Zusatz von Benzaldehyd aus. Aus Wasser oder Alkohol kleine Nadeln, die bei 287° schmelzen.

0,3055 g gaben 0,6614 g  $\text{CO}_2$  und 0,1098 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1305 g gaben 17,7 ccm N bei 20,5° und 716 mm.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ :	Gefunden:
C 58,95	59,04 %
H 3,86	4,02 "
N 14,73	14,49 "

p-Methoxybenzal-pseudosaccharin-hydrazid,



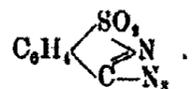
4 g Pseudosaccharinhydrazid werden in einer Lösung von 5 ccm Salzsäure in 300 ccm Wasser gelöst, ein paar Tropfen Anisaldehyd dazugegeben und geschüttelt. Der Niederschlag wird aus heißem Alkohol oder besser Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 270° schmelzen.

Schrader: Über Hydrazide und Azide etc. 323

4,635 mg gaben 0,559 ccm N bei 26° und 749 mm.

Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S:		Gefunden:
N	18,33	18,57 %.

Pseudosaccharin-azid,



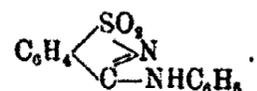
I. 10 g Pseudosaccharinhydrazid werden mit konzentrierter Salzsäure eben in Lösung gebracht und eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser hinzugegeben. Das Azid fällt sofort als ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der gewaschen und aus Alkohol schnell umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln, die bei 153° unter Gasentwicklung, häufig unter Verpuffen, schmelzen. Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin oder Petroläther. Ausbeute nahezu theoretisch.

0,1240 g gaben 0,1397 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S:		Gefunden.
S	15,38	15,47 %.

II. 1 g Pseudosaccharinchlorid wird in wenig Äther suspendiert und mit einer konzentrierten Lösung von 2 g Natriumazid in Wasser 3 Stunden lang geschüttelt. Die weiße Masse wird über Schwefelsäure getrocknet und umkrystallisiert. Schmp. 153°.

Pseudosaccharin-anilid,

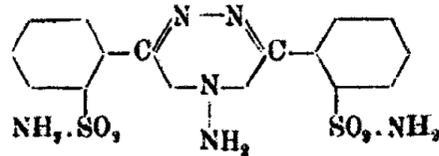


0,6 g Pseudosaccharinazid werden mit einem kleinen Überschuß Anilin 30 Minuten lang gekocht. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Anilin bei 300° noch nicht schmelzen.

0,0752 g gaben 7,8 ccm N bei 22° und 708 mm.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S:		Gefunden:
N	10,85	10,86 %.

## 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol,



Darstellung siehe S. 321. Die Verbindung ist in den meisten Solventien unlöslich, in heißem Nitrobenzol und heißem Wasser löslich. Sie scheidet sich aus letzterem beim Abkühlen in derben, farblosen, glänzenden und stark lichtbrechenden Prismen aus, die bei 242° ohne Zersetzung schmelzen. In konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure ist die Verbindung löslich, fällt aber beim Verdünnen wieder aus. Konzentrierte Salpetersäure ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung.

0,5323 g gaben 0,8329 g CO<sub>2</sub> und 0,1871 g H<sub>2</sub>O.

3,821 mg gaben 0,736 ccn N bei 18° und 713 mm.

0,2119 g gaben 0,2606 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	42,64	42,67 %
H	3,55	3,93 „
N	21,32	21,20 „
S	16,24	16,89 „

## 1. Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Anilin.

Siedepunkt 182°. Konstante 32,2.

Menge des Lösungsmittels 14,13 g.

Menge der Substanz 0,1914 g.

Siedepunktserhöhung 0,215°.

Molekulargewicht berechnet 394, gefunden 203.

## 2. Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Nitrobenzol.

Siedepunkt 208°. Konstante 50,00.

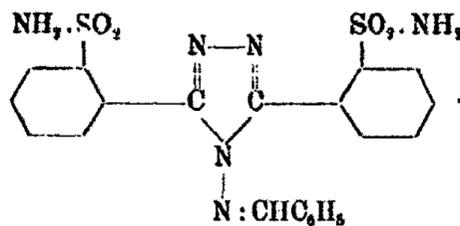
Menge des Lösungsmittels 40,20 g, 44,85 g.

Menge der Substanz 0,9615 g, 1,1397 g.

Siedepunktserhöhung 0,330°, 0,378°.

Molekulargewicht berechnet 394, gefunden 362, 387.

1-Benzal-amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol,

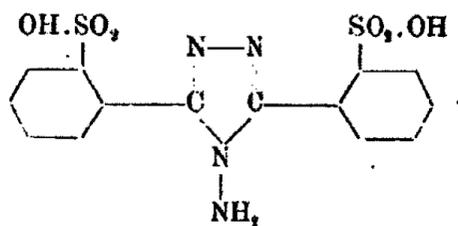


5 g 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol werden mit einer Lösung von 8 g Benzaldehyd in 300 ccm Alkohol eine halbe Stunde lang erhitzt. Schon nach einer Viertelstunde ist alles in Lösung gegangen. Die warme Lösung wird in 2 Liter Wasser gegossen und gerührt, bis die Benzalverbindung sich als flockige Masse abscheidet. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol stellt sie ein mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 257° dar.

5,290 mg gaben 10,200 mg CO<sub>2</sub> und 1,967 mg H<sub>2</sub>O.  
0,1302 g gaben 19,8 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	52,28	52,59 %
H	3,73	4,16 „
N	17,42	17,30 „

1-Amino-1,3,4-triazol-2,5-o-benzolsulfosäure,



10 g 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol werden mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure 18 Stunden lang in einem Volhardschen Einschlußrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Salzsäure wird mit 5 g Ätzkali versetzt, das entweichende Ammoniak in n-Salzsäure aufgefangen und die unverbrauchte Salzsäure mit n-Natronlauge zurücktitriert.

Es wurden 53,72 ccm n-Salzsäure verbraucht. Dem entsprechen 0,752 g Stickstoff.

Für Abspaltung von 2 Atomen N ber. 7,10 % N, gef. 7,52 % N.



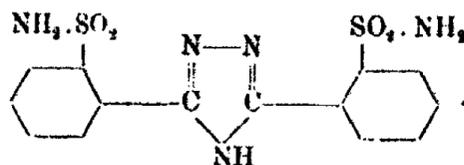
326 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

Die freie Säure scheidet sich aus dem alkalischen Destillationsrückstand beim Ansäuern mit Salzsäure als amorphe Masse ab; sie kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Prismen. Schmp. über 300°.

4,899 mg gaben 0,614 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_6N_4S_2$ :		Gefunden:
N	14,14	14,56 %.

2,5-o-Sulfamidophenyl-1,3,4-triazol,



5 g 1-Amino-2,5-o-sulfamidophenyl-1,3,4-triazol werden in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, daß noch keine Ausfällung eintritt. Unter guter Kühlung wird eine konzentrierte Lösung von 3 g Natriumnitrit langsam zugegeben. Unter Entwicklung nitroser Gase bildet sich ein Niederschlag, der nach dem Filtrieren und Waschen aus Eisessig den Schmp. 286° zeigt.

3,812 mg gaben 0,604 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_4N_5S_2$ :		Gefunden:
N	18,47	18,18 %

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

145. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung  
der Carbonsäureazide;

von

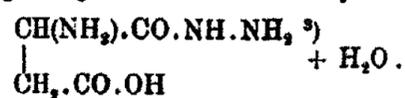
Theodor Curtius.

(Schluß.)<sup>1)</sup>

XIV. Hydrazid der Asparaginsäure und der  
p-Aminobenzoesäure.

[Bearbeitet von Johannes Jansen.<sup>2)</sup>]

Asparaginsäure-monohydrazid,



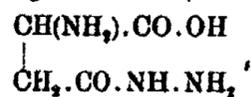
I. Darstellung aus Asparagin und Hydrazinhydrat.

Fein gepulvertes Asparagin wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat längere Zeit auf dem Wasserbade auf 80—85° erwärmt. Hierbei löst sich das Asparagin allmählich unter starker Ammoniakentwicklung auf.

<sup>1)</sup> Vgl. die früheren Mitteilungen, dies. Journ. [2] 94, 273—382 (1916); 95, 168—256 (1917).

<sup>2)</sup> Johannes Jansen, „Über das Hydrazid der Asparaginsäure und der p-Amidobenzoesäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck von J. Hörning.

<sup>3)</sup> Über die weiter mögliche, isomere Formel,



vgl. dies. Journ. [2] 94, 294 (1916).

Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarrt die Flüssigkeit zu einem krystallinischen, sich fettig anfühlenden Brei von Asparaginsäuremonohydrazid. Das Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, von etwa unverändert gebliebenem Asparagin abfiltriert und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Sollte sich dabei die Substanz ölig abscheiden, so wiederholt man die Operation, indem man nach längerem Stehen den Alkohol abgießt, den Rückstand wieder mit wenig Wasser aufnimmt und nochmals mit Alkohol ausfällt. Man erhält so ein weißes, feinkrystallinisches Pulver. Zuweilen scheidet sich aus den Mutterlaugen noch etwas Hydrazid in schönen, langen Nadeln ab. Die Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen unscharf gegen  $174^{\circ}$ .

Das Hydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser, von dem es die Hälfte bei  $105^{\circ}$  verliert. Bei weiterem Erhitzen bleibt das Gewicht bis  $127^{\circ}$  konstant und sinkt erst wieder, und zwar bedeutend, bei  $132^{\circ}$ , wobei jedoch unter starker Braunfärbung schon teilweise Zersetzung eintritt. Das Krystallwasser kann also nicht unmittelbar bestimmt werden.

0,1789 g gaben 0,1888 g  $\text{CO}_2$  und 0,1033 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1355 g gaben 29,3 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (165):		Gefunden:
C	29,09	28,78 %
H	6,67	6,42 „
N	25,45	25,44 „

Asparaginsäuremonohydrazid ist ungemein leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur, Fehlingsche Lösung erst bei längerem Erwärmen. Schon mit verdünnten Säuren und Alkalien wird es beim Kochen in Asparaginsäure und Hydrazin gespalten.

## II. Darstellung aus salzsaurem Asparaginsäuremonoäthylester und Hydrazinhydrat.

Salzsaurer Asparaginsäuremonoäthylester<sup>1)</sup>, mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (2 Mol.) übergossen, löst sich

<sup>1)</sup> Curtius u. Koch, Ber. 18, 1293 (1885); Curtius, dics. Journ. [2] 38, 472 (1888).

darin unter Wärmeentwicklung auf. Die Flüssigkeit erstarrt nach längerem Stehen zu einer breiigen, sehr hygroskopischen Krystallmasse, einem Gemenge von Diammoniumchlorid und salzsaurem Asparaginsäuremonohydrazid. Diese beiden Körper voneinander zu trennen, gelingt nicht, da beide nur in Wasser und zwar sehr leicht löslich sind. Das Gemisch wird darum in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Aus dem so entstehenden Niederschlag von Benzaldazin und der Benzalverbindung des Hydrazids läßt sich ersteres durch Schütteln mit Äther oder Chloroform ausziehen. Vgl. S. 330.

**Ammoniumsalz.** Löst man Asparaginsäuremonohydrazid in wäßrigem Ammoniak und dunstet die Flüssigkeit im Vakuum-exsiccator ein, so bleibt unverändertes Hydrazid zurück. Das Ammoniumsalz ist also nur in Lösung beständig.

**Silbersalz.** Fällt als weißer, käsiger Niederschlag aus, wenn man zu der wäßrigen Lösung des Hydrazids zuerst einige Tropfen Ammoniak und dann Silbernitratlösung zufügt. Bei der kleinsten Spur überschüssigen Ammoniaks zersetzt sich das Silbersalz augenblicklich unter Bildung eines prachtvollen Silber spiegels. Das trockene Salz hält sich, vor Licht geschützt, einige Tage unverändert. Die Verbindung ist jedoch kein einheitliches Produkt; die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung gaben wechselnde Zahlen und zwar immer einen bedeutend zu hohen Wert für Silber.

**Dihydrochlorid.** Man löst Asparaginsäuremonohydrazid in möglichst wenig Wasser, fügt Alkohol bis zur beginnenden Trübung hinzu und leitet unter guter Kühlung trockenes Salzsäuregas ein. Wenn sich die Lösung trübt, vermischt man mit einer reichlichen Menge gesättigter alkoholischer Salzsäure, wobei das Hydrochlorid als weißes, krystallinisches Pulver ausfällt. Man saugt rasch ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und überaus hygroskopisch. An feuchter Luft verschmiert es fast augenblicklich.

0,2306 g gaben 0,2964 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9O_4N_3, 2HCl$ (220):	Gefunden:
Cl	31,80 %.
32,27	

**Benzalverbindung.** Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung von Asparaginsäuremonohydrazid mit der be-

330 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

rechneten Menge Benzaldehyd als flockiger Niederschlag aus. Er wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Der Körper löst sich nur in kochendem Wasser, wobei er sich jedoch zum Teil zersetzt. Die Analysen wurden darum mit Rohprodukt ausgeführt.

0,0567 g gaben 0,1165 g CO<sub>2</sub> und 0,0282 g H<sub>2</sub>O.  
0,1517 g gaben 22,2 ccm N bei 8° und 761 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (235):		Gefunden:
C	56,17	56,08 %
H	5,53	5,52 „
N	17,87	17,70 „

Die gleiche Verbindung wurde auch aus dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf salzsauren Asparaginsäuremonoäthylester nach S. 329 erhalten. Sie zeigte dieselben Eigenschaften; nur lag der Zersetzungspunkt etwas höher gegen 219—225°, während er bei der aus Asparagin dargestellten Substanz bei 215—220° gefunden wurde.

0,1974 g gaben 0,4057 g CO<sub>2</sub> und 0,1004 g H<sub>2</sub>O.  
0,1457 g gaben 22,5 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (235):		Gefunden:
C	56,17	56,05 %
H	5,53	5,65 „
N	17,87	17,89 „

*o*-Oxybenzalverbindung. Entsteht analog aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd als voluminöser, etwas gelblich gefärbter Niederschlag. Die Kondensation erfordert längere Zeit. Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei 226°.

0,2842 g gaben 0,5469 g CO<sub>2</sub> und 0,1330 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (251):		Gefunden:
C	52,59	52,48 %
H	5,18	5,20 „

*m*-Nitrobenzalverbindung. Wird durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit einer alkoholischen Lösung von *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Die gleiche Substanz wurde auch aus dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf salzsauren Asparaginsäuremonoäthylester erhalten; das so zunächst entstehende

Gemenge von *m*-Nitrobenzaldazin<sup>1)</sup> und der *m*-Nitrobenzalverbindung des Hydrazids wurde mit heißem Alkohol, worin ersteres unlöslich, voneinander getrennt. Beide Kondensationsprodukte waren etwas gelblich gefärbt, hatten denselben Schmp. (191°) und gaben auch bei der Analyse übereinstimmende Zahlen.

## I. Aus Asparagin dargestellt.

0,0950 g gaben 17,2 ccm N bei 18° und 736 mm.

## II. Aus salzsaurem Asparaginsäuremonoäthylester dargestellt.

0,1500 g gaben 26,4 ccm N bei 21° und 761 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> (280):		I.	II.
N	20,00	20,24	20,06 %.

Acetessigesterverbindung. Schüttelt man eine wäßrige Lösung des Hydrazids mit Acetessigester, so erfolgt keine Einwirkung. Eine Lösung des festen Hydrazids in überschüssigem Acetessigester dagegen erstarrt nach kurzer Zeit gallertartig. Die Masse wird auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; mit Wasser spaltet er sich wieder in die Komponenten. Schmp. 168°.

0,2182 g gaben 31,6 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> (259):		Gefunden:	
N	16,21	16,30 %.	

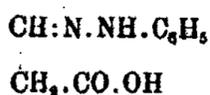
## Asparaginsäuremonohydrazid und salpetrige Säure.

10 g Hydrazid wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure (2 Mol. HCl) versetzt und mit Äther überschichtet. Die Flüssigkeit wurde mit Eis gekühlt und unter Umschütteln eine Lösung von 8,3 g Natriumnitrit allmählich zugegeben, wobei stürmische Stickstoffentwicklung eintrat. In dem entweichenden Gase wurde auch Kohlensäure mittels Barytwasser nachgewiesen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther abgehoben und die wäßrige, braun gefärbte Schicht, die ziemlich stark nach Stickstoffwasserstoffsäure roch, noch mehrere Male mit wenig Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung

<sup>1)</sup> Curtius u. Lublin, Ber. 33, 2462 (1900); Curtius u. Melsbach, dies. Journ. [2] 81, 528 (1910).

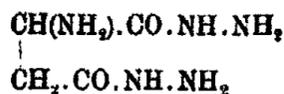
332 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

wurde dann, ohne sie vorher zu trocknen, mit Alkohol am Rückflußkühler längere Zeit zum lebhaften Sieden erhitzt; es war nur geringe Stickstoffentwicklung zu bemerken. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum hinterblieb ein brauner Sirup, aus dem sich bei längerem Stehen einzelne nadelförmige Kryställchen abschieden. Der Sirup wurde mit Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin<sup>1)</sup> versetzt. Die Mischung trübte sich sofort. Bei längerem Erwärmen auf 40—45° schieden sich bräunliche, spießige Nadeln ab. Die Menge dieses Phenylhydrazons — erwartet wurde das Phenylhydrazon des Halb-aldehyds der Malonsäure<sup>2)</sup>,



— war jedoch so gering, daß eine nähere Charakterisierung leider unmöglich war.

Asparaginsäure-dihydrazid,



Salzsaurer Asparaginsäurediäthylester<sup>3)</sup> wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat (etwa gleiche Gewichtsteile) versetzt. Der Ester löst sich unter Erwärmen auf. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich Asparaginsäuredihydrazid als Krystallkuchen aus, während das gleichzeitig gebildete salzsaure Hydrazin in Lösung bleibt. Es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Zur Reinigung wird es, wie das Monohydrazid, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Alkohol wieder abgeschieden. Das umgefällte Produkt ist meist etwas rosa gefärbt; diese Farbe verschwindet jedoch nach einiger Zeit. Es schmilzt unter Zersetzung bei 135°.

0,1856 g gaben 0,2023 g CO<sub>2</sub> und 0,1152 g H<sub>2</sub>O.  
0,0950 g gaben 35 cem N bei 15° und 762 mm.

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. 17, 573 (1884).

<sup>2)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 94, 294 (1916).

<sup>3)</sup> Curtius u. Koch, Ber. 18, 1293 (1885); Curtius, dies. Journ. [2] 38, 472 (1888).

Berechnet für $C_4H_{11}O_2N_5$ (161):		Gefunden:
C	29,81	29,78 %
H	6,89	6,89 „
N	43,48	43,26 „

Asparaginsäuredihydrazid ist etwas hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. Das Hydrazid ist leicht verseifbar; so enthält seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure schon nach kurzem Stehen Hydrazinsalz.

Trihydrochlorid. Wird gleich dem Dihydrochlorid des Monohydrazids (S. 329) dargestellt und ist wie dieses überaus hygroskopisch. Das weiße, krystallinische Pulver zerfließt an feuchter Luft fast augenblicklich.

0,2104 g gaben 0,3334 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{11}O_2N_5, 3HCl$ (270,5):		Gefunden:
Cl	39,37	39,20 %

Dibenzalverbindung. Schüttelt man die wäßrige Lösung des Dihydrazids mit Benzaldehyd, so bleibt dieselbe auch nach längerem Schütteln vollkommen klar. Säuert man aber mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt sofort die Dibenzalverbindung aus. Mit Essigsäure tritt keine Kondensation ein. Das Produkt ist nur in siedendem Wasser etwas löslich, wird aber dabei zum größten Teil zersetzt. Es schmilzt nicht, sondern verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0,1834 g gaben 33,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N_5$ (337):		Gefunden:
N	20,77	21,00 %

Di-m-nitrobenzalverbindung. Entsteht unmittelbar beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des Dihydrazids mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd, falls die Lösungen ziemlich konzentriert waren. In verdünnter Lösung tritt auch hier die Kondensation erst auf Zusatz von Schwefelsäure ein. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol. Schmp. 188°.

0,1496 g gaben 29,2 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N_7$ (427):		Gefunden:
N	22,95	22,62 %



### 334 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Beim Versuche, Anisaldehyd mit dem Dihydrazid zu kondensieren, entstand erst nach Zusatz von ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure und sehr langem Schütteln ein Niederschlag, der aber nicht aus der erwarteten Anisaldehydverbindung bestand. Es hatte sich vielmehr Hydrazin abgespalten, und der erhaltene Körper, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbliche Nadelchen bildete, war Anisaldazin.<sup>1)</sup>

0,0759 g gaben 7 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (208):	Gefunden:
N            10,45	10,52 %.

#### Asparaginsäuredihydrazid und salpetrige Säure. [Bildung von Aminoacetaldehyd.<sup>2)</sup>

Das Dihydrazid (1 Mol.) wird in n-Salzsäure (3 Mol. HCl) gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther überschichtet. Dann läßt man unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitritlösung (3 Mol. NaNO<sub>2</sub>) allmählich unter Umschütteln zufließen, wobei stürmische Gasentwicklung stattfindet. Wenn sich keine Gasblasen mehr entwickeln, wird der Äther abgehoben und der Rückstand noch mehrere Male mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird, ohne vorheriges Trocknen, mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit Alkohol gekocht und dann im Vakuum eingedunstet. Es bleibt ein dunkelgefärbter Sirup zurück. Er wird in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Sofort entsteht eine Trübung und nach längerem Erwärmen im Wasserbade auf 45° ein orange gefärbter Niederschlag sternförmig gruppierter Nadeln; er wird abgesaugt und getrocknet. Sein Schmelzpunkt charakterisiert ihn als Glyoxalphenylosazon.<sup>3)</sup> Säuert man die Lösung vor dem Hinzufügen des Phenylhydrazins an, so fällt ein ganz dunkel gefärbter Niederschlag aus, dessen Schmelzpunkt beträchtlich niedriger liegt. Auf die Analyse dieser Substanzen mußte wegen der Schwierigkeit, sie durch

<sup>1)</sup> Curtius, dies. Journ. [2] 85, 498 (1912).

<sup>2)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 94, 295 (1916).

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ber. 26, 96 Anm. 1 (1893).

Umkristallisieren vollkommen zu reinigen, bei der geringen Menge an Material verzichtet werden.

p-Amino-benz-hydrazid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

Der erforderliche p-Aminobenzoessäureäthylester wurde folgendermaßen dargestellt: 25 g käufliche p-Aminobenzoessäure werden mit ca. 300 ccm absolutem Alkohol, der 3% Chlorwasserstoff mehr, als zur Bildung des salzsauren Salzes der Säure erforderlich ist, gelöst enthält, mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von salzsaurem p-Aminobenzoessäureäthylester. Er wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Beim Eindampfen der Mutterlauge scheiden sich weitere Mengen des salzsauren Esters ab; die Ausbeute ist quantitativ. Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther erhält man prächtige, stark glänzende Blätter, die bei 207—208° schmelzen und in Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich sind. Die Verbindung wurde inzwischen auch von Johnston<sup>1)</sup> beschrieben, der den Schmp. 206—207° fand.

0,3114 g gaben 0,2218 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , HCl (201,5):	Gefunden:
Cl	17,62
	17,62 %.

Der salzsaure Ester spaltet schon mit Wasser Chlorwasserstoff ab und geht in den freien Ester über. Versetzt man den salzsauren Ester mit sehr viel Wasser, so löst er sich zunächst auf, dann scheidet sich freier p-Aminobenzoessäureäthylester als weißes, krystallinisches Pulver aus. Um die Zersetzung zu vollenden, wird noch so lange Natriumbicarbonatlösung zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Dann wird abgesaugt und getrocknet. Der Ester ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn als feinkrystallinisches Pulver, aus Wasser krystallisiert er in langen, haarförmigen Nadeln. Er schmilzt bei 92° und destilliert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei ca. 310°.

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1906, II, S. 1006.

336 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

0,1901 g gaben 0,4560 g CO<sub>2</sub> und 0,1140 g H<sub>2</sub>O.  
0,2632 g gaben 20 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N (165):		Gefunden:
C	65,45	65,42 %
H	6,66	6,66 „
N	8,49	8,62 „

Die Substanz wurde inzwischen auf gleichem Wege von Salkowski<sup>1)</sup> sowie von Vorländer und Meyer<sup>2)</sup> und ferner durch Reduktion von p-Nitrobenzoesäureäthylester von Limpricht<sup>3)</sup> dargestellt.

Zur Überführung in das Hydrazid werden 15 g p-Amino-benzoesäureäthylester (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat (1 $\frac{1}{2}$  Mol.) in einem Schliffkolben 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit scheiden sich schon während des Kochens Krystalle von p-Aminobenzhydrazid aus, die sich zu Klumpen zusammenballen. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Sie wird im Mörser zerdrückt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist befriedigend. Das Hydrazid krystallisiert aus Wasser in kurzen Prismen, die etwas schmutzig-grau gefärbt sind, aus Alkohol in prachtvollen, langen Nadeln. Es ist schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmp. 220°. Die wäßrige Lösung des Hydrazids reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich, Fehlingsche Lösung bereits bei gelindem Erwärmen.

0,2991 g gaben 0,6096 g CO<sub>2</sub> und 0,1591 g H<sub>2</sub>O.  
0,1206 g gaben 28,4 ccm N bei 12° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>2</sub> (151):		Gefunden:
C	55,63	55,58 %
H	5,96	5,91 „
N	27,81	27,96 „

Dihydrochlorid. Wird beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung des Hydrazids in viel absolutem Alkohol als feiner, weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und mehrere Tage im Vakuum über Kali stehen gelassen. Das Salz ist in

<sup>1)</sup> Ber. 28, 1921 Anm. (1895).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 320, 135 (1902).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 303, 278 (1898).

Wasser leicht löslich, in Alkohol fast, in Äther ganz unlöslich. Es färbt sich bei 260° etwas gelb, schmilzt aber noch nicht.

0,2753 g gaben 0,8514 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_9ON_3, 2HCl$ (224):	Gefunden:
Cl 31,70	31,58 %.

Benzalverbindung. Fällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids (1 Mol.) mit der berechneten Menge Benzaldehyd (1 Mol.) als weißer, flockiger Niederschlag aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, weiche, seidenglänzende Nadelchen. Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmp. 210°.

0,2158 g gaben 33,5 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_3$ (239):	Gefunden:
N 17,57	17,70 %.

o-Oxybenzalverbindung. Entsteht analog durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man feine, farblose, stark glänzende Blättchen, die sich beim Aufbewahren zunächst gelblich, später orangerot färben. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht, in Äther nur spurenweise löslich. Er schmilzt bei 220°.

0,2114 g gaben 30,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$ (255):	Gefunden:
N 16,47	16,57 %.

p-Amino-benz-azid,  $NH_2.C_6H_4.CO.N_3$ .

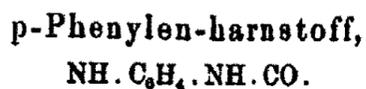
Das Hydrazid (1 Mol.) wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und dann die berechnete Menge p-Diazotoluolsulfat (1 Mol.) in wäßriger Lösung zugegeben. Die anfangs klare Mischung trübt sich nach einigem Stehen, und allmählich scheiden sich farblose, prächtige Nadeln von p-Aminobenzazid aus; diese färben sich aber schon nach kurzer Zeit dunkelbraun. In der Flüssigkeit steigen fortwährend kleine Gasblasen auf. Beim Versetzen mit einer Lösung von essigsaurem Natrium fällt die Hauptmenge des Azids als flockige, voluminöse Krystallmasse aus, die aber auch bald ihre helle Farbe verliert und dunkel wird. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Das Azid ist unlöslich in Wasser,

338 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es nur schwach.

0,0593 g gaben 17,4 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_4$ (162):		Gefunden:
N	34,57	34,34 %.



(Aus p-Aminobenzazid.)

Das Azid wird mit viel Wasser am Rückflußkühler gekocht. Schon bei gelindem Erwärmen erfolgt lebhaft Gasentwicklung. Das entweichende Gas erzeugt in vorgelegtem Barytwasser nur eine ganz geringe Trübung, ist also so gut wie frei von Kohlensäure. Seine Menge entspricht dem erwarteten Austritt von 2 Atomen Stickstoff aus 1 Mol. Azid. Letzteres löst sich im Wasser beim Kochen auf, bald aber scheidet sich ein braunroter, krystallinischer Körper ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. Bei sehr langem Kochen färbt sich die Lösung dunkelblau und der Niederschlag blaugrau. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das schokoladenbraune Pulver wird in ganz geringen Spuren von heißem Alkohol und Eisessig aufgenommen, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es völlig unlöslich. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und kann daraus mit Wasser scheinbar unverändert wieder gefällt werden. Der Körper färbt sich bei 260° blau, ohne zu schmelzen, auf dem Platinblech verkohlt er, unter vorheriger Blaufärbung. Er zeigt alle Eigenschaften des von Lossen<sup>1)</sup> und von Davidis<sup>2)</sup> auf anderen Wegen dargestellten p-Phenylen-harnstoffs.

0,1652 g gaben 0,3790 g  $CO_2$  und 0,0758 g  $H_2O$ .  
 0,0924 g gaben 17 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_4$ (268):		Gefunden:
C	62,69	62,57 %
H	4,48	5,09 „
N	20,90	21,07 „

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 281, 230 (1894).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 54, 87 (1896).

Kocht man p-Aminobenzazid mit ganz absolutem Alkohol, so spaltet sich ebenfalls glatt Stickstoff ab. Statt des erwarteten Urethans entsteht auch hier p-Phenylharnstoff. Das Produkt scheidet sich aus dem siedenden Alkohol etwas gallertartig aus, liefert jedoch nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ein gleiches rotbraunes Pulver wie das beim Kochen mit Wasser erhaltene. Die Analyse ergab allerdings etwas weniger Stickstoff und etwas mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel des p-Phenylharnstoffs entspricht (Analyse I). Erst nach einmaligem Aufkochen des Produktes mit Wasser wurden bei der Analyse stimmende Zahlen erhalten (Analyse II).

- I. 0,2736 g gaben 0,6869 g  $\text{CO}_2$  und 0,1309 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,2034 g gaben 34 ccm N bei  $20^\circ$  und 767 mm.  
 II. 0,2106 g gaben 0,4829 g  $\text{CO}_2$  und 0,0875 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1457 g gaben 27 ccm N bei  $18^\circ$  und 754 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (268):	Gefunden:	
		I.	II.
C	62,29	63,48	62,54 %
H	4,48	5,32	4,62 „
N	20,90	19,30	21,23 „

Zur Charakterisierung wurde der erhaltene p-Phenylharnstoff in salzsaures p-Phenylendiamin übergeführt. Kocht man den Harnstoff mit konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler, so wird er nur spurenweise zersetzt. 2 g Harnstoff wurden deshalb mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure ungefähr 10 Stunden lang im Rohr auf  $150^\circ$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich sehr starker Druck. Die Flüssigkeit war angefüllt mit prächtigen, tafelförmigen Kristallen von salzsaurem p-Phenylendiamin. Diese wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,2616 g gaben nach Carius 0,4137 g AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 2\text{HCl}$ (181):	Gefunden:
Cl	39,23	39,10 %

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des erhaltenen Salzes fielen auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge feine Nadelchen der freien Base aus. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit geglühter Pottasche getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum blieb p-Phenylendiamin

340 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

in weißen, tafelförmigen Krystallen zurück. Diese schmolzen bei 140° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, waren leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser und färbten sich an der Luft unter Oxydation braun. Die Base zeigte auch alle übrigen bekannten Eigenschaften.

**XV. Hydrazid der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure, Dimethylaminobernsteinsäure und Dimethylanthranilsäure.**

[Bearbeitet von Richard Colosser.<sup>1)</sup>]

$\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-äthylester,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung wurde nach dem allgemeinen Verfahren von Willstätter<sup>2)</sup> zur Darstellung von Estern tertiärer Aminosäuren folgendermaßen gewonnen:

$\alpha$ -Brompropionsäureäthylester wurde langsam in eine gut gekühlte 20 prozent. Benzollösung von Dimethylamin (2 Mol.) eintropfen gelassen, wobei rasch ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert, die saure wäßrige Lösung von dem Benzol getrennt und einigemal mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde die Flüssigkeit mit frischem Äther überschichtet und zur Abscheidung des freien Esters so viel feste Pottasche unter starker Kühlung zugegeben, daß ein dicker Brei entstand und der Äther bequem abgegossen werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging  $\alpha$ -Dimethylaminopropionsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck bei 156,5° als farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch über. Der Ester ist mit Wasser mischbar und schon mit Ätherdämpfen flüchtig. Ausbeute 68%.

<sup>1)</sup> Leider war Herr Colosser nicht in der Lage, die Untersuchung vollständig durchzuführen, da er kurz vor Abschluß der Promotionsarbeit als Opfer eines beklagenswerten Jagdunfalls am 13. Oktober 1905 starb. Curtius.

<sup>2)</sup> Ber. 35, 594 (1902).

$\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-hydrazid,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

$\alpha$ -Dimethylaminopropionsäureäthylester (1 Mol.) wurde mit Hydrazinhydrat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) mehrere Stunden bis zur homogenen Mischung am Rückflußkühler erwärmt. Das überschüssige Hydrazin wurde zusammen mit dem gebildeten Alkohol zuerst durch Abdestillieren unter vermindertem Druck bei 50—60° und dann durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure entfernt. Dabei hinterblieb  $\alpha$ -Dimethylaminopropionsäurehydrazid als farbloser, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Sirup.

Dihydrochlorid. Schied sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Hydrazids als weißes Pulver aus. Schmp. 214°.

0,2889 g gaben 0,3085 g  $\text{CO}_2$  und 0,1507 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1452 g gaben 26 ccm N bei 17° und 760 mm.

0,1168 g gaben 0,1647 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_2, 2\text{HCl}$ (204):		Gefunden:
C	29,41	29,64 %
H	7,35	5,90 „
N	20,59	20,69 „
Cl	34,80	34,88 „

*m*-Nitrobenzalverbindung. Äquimolekulare Mengen Hydrazid und *m*-Nitrobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols erstarrte der Rückstand beim Erkalten zu einer braunen Masse. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden strahlig angeordnete Nadeln erhalten; die bei 144° schmolzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

0,2413 g gaben 0,4842 g  $\text{CO}_2$  und 0,1295 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1411 g gaben 27 ccm N bei 17° und 738 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$ (264):		Gefunden:
C	54,55	54,72 %
H	6,06	5,96 „
N	21,21	21,46 „



$\alpha$ -Dimethylaminopropionsäurehydrazid und salpetrige Säure.[Bildung von Acetaldehyd.<sup>1)</sup>]

Eine Lösung von 5 g salzsaurem Hydrazid in 10 ccm Wasser wurde mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung allmählich Natriumnitrit (2 Mol.) hinzugegeben. Dabei trat lebhaft Gasentwicklung ein. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb kein nennenswerter Rückstand.

Bei einem zweiten Versuch wurde ohne Zusatz von Äther die Natriumnitritlösung langsam zur wäßrigen Lösung des salzsauren Hydrazids hinzugefügt und das Gemisch der Destillation unterworfen. Das Destillat zeigte alkalische Reaktion; eine Probe desselben erwies sich bei der Prüfung mit Benzaldehyd nach dem Übersättigen mit Salzsäure als frei von Hydrazin. Die alkalische Reaktion konnte somit nur durch im Laufe der Reaktion gebildetes Ammoniak oder Dimethylamin hervorgerufen sein. Das Destillat roch ferner schwach nach Acetaldehyd und gab auch die charakteristischen Aldehydreaktionen: Ammoniakalische Silberlösung wurde schon in der Kälte reduziert und fuchsinschweflige Säure gerötet. Zum sicheren Nachweis des Acetaldehyds wurde die Hälfte des Destillats mit Chromsäure behandelt und die so entstandene Essigsäure durch die Kakodylreaktion identifiziert. Die zweite Hälfte des Destillats wurde mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgezogen; dabei blieb Salmiak zurück, das in der Chloroformlösung vermutete salzsaure Dimethylamin konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

 $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-hydrazid,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.NH.NH<sub>2</sub>.

$\beta$ -Jodpropionsäure wurde nach Henry<sup>2)</sup> zunächst in  $\beta$ -Jodpropionsäuremethylester übergeführt und aus letzterem nach Willstätter<sup>3)</sup> mittels Dimethylamin in Benzollösung  $\beta$ -Dimethylaminopropionsäuremethylester dargestellt, der bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

<sup>1)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 94, 296 (1916).<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 31, 128 (1885).<sup>3)</sup> Ber. 35, 594, 609 (1902).

0,2470 g gaben 0,4989 g CO<sub>2</sub> und 0,2165 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2803 g gaben 27,05 ccm N bei 21° und 744 mm.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N (131):		Gefunden:
C	54,96	55,09 %
H	9,92	9,80 "
N	10,68	10,69 "

Zur Gewinnung von  $\beta$ -Dimethylaminopropionsäurehydrazid wurde der Ester in gleicher Weise, wie die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung (s. S. 341), mit Hydrazinhydrat behandelt. Das Hydrazid bildet einen gelben Sirup, der in Wasser, Alkohol, Benzol und Ligroin spielend löslich, in Äther dagegen unlöslich ist. Es spaltet beim Kochen mit Mineralsäuren Hydrazinsalz ab.

Dihydrochlorid. Das sirupöse Hydrazid wurde in absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei das Hydrochlorid als weißes Pulver ausfiel. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol, Äther und Benzol unlöslich. Beim Erhitzen erweicht es allmählich und schmilzt dann bei 146—147° unter Zersetzung.

0,1354 g gaben 23,8 ccm N bei 16° und 768 mm.  
 0,1082 g gaben 0,1524 g AgCl.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>2</sub> , 2HCl (204):		Gefunden:
N	20,59	20,60 %
Cl	34,80	34,84 "

Benzalverbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrazids gab beim Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd ein schmieriges, braunes Produkt, das an den Glaswandungen haftete und nicht umkrystallisiert werden konnte. Das Hydrazid wurde darum direkt mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte das Gemisch zu einer braunen Masse. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden farblose Nadelchen vom Schmp. 131,5° erhalten. Diese waren in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Äther und Wasser unlöslich.

0,1077 g gaben 18 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>2</sub> (219):		Gefunden:
N	19,18	19,34 %

344 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Bis- $\beta$ -dimethylamino-propionsäure-hydrazid,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Nach längerem Stehen im Exsiccator erstarrte das primäre Hydrazid zum Teil zu einer lockeren, schwammigen Masse. Durch Umkrystallisieren aus Benzol und Behandlung mit Tierkohle wurde ein rein weißes Produkt vom Schmp.  $115,5^\circ$  erhalten, das sich im Gegensatz zu dem primären Hydrazid mit Benzaldehyd nicht kondensierte und bei der Analyse die Zusammensetzung des sekundären Hydrazids zeigte.

0,1412 g gaben 31,85 ccm N bei  $20^\circ$  und 738 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$ (230):	Gefunden:
N 24,35	24,54 %.

Dihydrochlorid. Schied sich beim Sättigen der absolut alkoholischen Lösung des Dihydrazids mit trockenem Chlorwasserstoff als weißes Pulver aus und schmolz unscharf bei  $126^\circ$ .

0,1590 g gaben 0,1545 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4, 2\text{HCl}$ (303):	Gefunden:
Cl 23,48	24,04 %.

$\beta$ -Dimethylaminopropionsäurehydrazid und salpetrige Säure.

Die wäßrige Lösung von 5 g salzsaurem Hydrazid wurde mit Äther überschichtet und unter Kühlung im Kältegemisch und Umschütteln eine Lösung von Natriumnitrit langsam zutropfen gelassen. Es trat lebhaft Gasentwicklung ein. Nach beendigter Reaktion wurde der Äther abgehoben und eingedunstet. Dabei hinterblieb nur eine geringe Menge eines braunen Öles von scharfem Geruch, das sich rasch zersetzte.

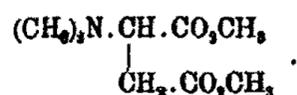
Bei einem zweiten Versuch wurde das erhaltene Öl behufs Verseifung sofort mit Natronlauge gekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert; das Destillat wurde in Silbernitratlösung aufgefangen. Die erwartete Abscheidung von Stickstoffsilber trat nicht ein.

Auch unter anderen Versuchsbedingungen (2 Mol. Natriumnitrit, sowie Eintragen der berechneten Menge Salzsäure in ein Gemisch der konzentrierten wäßrigen Lösungen von freiem

Hydrazid und Natriumnitrit) gelang es nicht,  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäureazid darzustellen.

Da das Azid infolge basischer Eigenschaften in Wasser löslich sein konnte, wurde endlich eine Lösung von 3 g salzsaurem Hydrazid in 10 ccm Wasser tropfenweise unter Kühlung mit konzentrierter Natriumnitritlösung versetzt und das Gemisch zur Umwandlung des Azids in Harnstoff direkt eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die erwartete Kohlensäureentwicklung blieb aus. Nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure wurde die Flüssigkeit eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, eingedampft und der Rückstand mit überschüssigem Natronkalk erwärmt. Dabei entstand kein basisches Destillat.

Dimethylamino-bernsteinsäure-dimethylester,



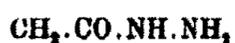
70 g Brombernsteinsäuredimethylester, der nach den Angaben von Anschütz und Bennert<sup>1)</sup> dargestellt war, wurden tropfenweise unter starker Kühlung mit 42 g 33 prozent. wässriger Dimethylaminlösung versetzt. Nach einiger Zeit wurde das Gemisch mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgezogen und dann aus der salzsauren Lösung der gebildete Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester durch Pottaschelösung unter guter Kühlung in Freiheit gesetzt. Der basische Ester wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum fraktioniert. Unter 18 mm Druck ging Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester bei 115° über und erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, die bei 32° schmolz.

0,2609 g gaben 0,4845 g CO<sub>2</sub> und 0,1867 g H<sub>2</sub>O.  
0,1437 g gaben 9,8 ccm N bei 25° und 751 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N (189):		Gefunden:
C	50,79	50,65 %
H	7,94	7,95 „
N	7,41	7,47 „

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 254, 161 (1889).

Dimethylamino-bernsteinsäure-dihydrazid,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$



Eine Lösung von 5 g Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester in 5 ccm Alkohol wurde mit 4,5 g Hydrazinhydrat vermischt, wobei lebhafte Erwärmung eintrat, und das Gemenge alsdann noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten und Stehenlassen fielen farblose Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Hydrazid bei 147°.

0,2520 g gaben 0,3516 g  $\text{CO}_2$  und 0,1758 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1698 g gaben 56,8 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (189):		Gefunden:
C	38,10	38,05 %
H	7,94	7,75 „
N	37,04	37,05 „

**Trihydrochlorid.** Wurde durch Sättigen der absolut alkoholischen Lösung des Hydrazids mit Salzsäuregas als farbloses, an der Luft zerfließendes Pulver vom Schmp. 128° erhalten.

0,1590 g gaben 32,3 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2, 3\text{HCl}$ (298,5):		Gefunden:
N	23,45	23,48 %

**Dibenzalverbindung.** Wurde in üblicher Weise durch Schütteln der Komponenten in wäßriger Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,1490 g gaben 25,9 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (365):		Gefunden:
N	19,18	19,14 %

**Di-o-oxybenzalverbindung.** Wurde analog durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd erhalten und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 216,5°.

0,1332 g gaben 21,4 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ (397):		Gefunden:
N	17,63	17,69 %

**Diacetonverbindung.** Das Hydrazid wurde in der siebenfachen Menge warmen Acetons gelöst. Beim Erkalten fiel die Acetonverbindung in weißen Nadeln aus, die in Alkohol leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich waren und bei 137° schmolzen.

0,1413 g gaben 33,6 ccm N bei 26° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{23}O_2N_6$ (269):	Gefunden:
N 26,02	26,04 %

**Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid und salpetrige Säure.**

[Bildung von Aminoacetaldehyd.<sup>1)</sup>]

In eine Lösung von 5 g salzsaurem Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid in 10 ccm Wasser, die mit Äther überschichtet und in einem Kältegemisch gut gekühlt war, wurde langsam die berechnete Menge Natriumnitrit in wäßriger Lösung zuffießen gelassen. Die ätherische Lösung des Azids wurde abgehoben, mit 100 ccm Alkohol versetzt und zur Umwandlung in das Urethan bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht. Der überschüssige Äther und Alkohol wurde darauf im Vakuum abgesaugt und der hellbraune Rückstand mit 10 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig sowie etwas Phenylhydrazin einige Zeit auf 30—35° erwärmt. Dabei schied sich Glyoxalphenylosazon ab, in das nach den Untersuchungen von E. Fischer<sup>2)</sup> Aminoacetaldehyd beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin übergeht.

**Dimethyl-anthranilsäure-hydrazid,**  
 $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.NH.NH_2$ .

Anthranilsäure wurde nach den Angaben von Willstätter und Kahn<sup>3)</sup> zunächst mittels Dimethylsulfat in Monomethylanthranilsäure und diese in Monomethylanthranilsäuremethylester übergeführt. Aus letzterem wurde dann durch weitere Methylierung mit Jodmethyl Dimethylanthranilsäuremethylester erhalten. Dieser krystallisiert nach Willstätter und Kahn

<sup>1)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 94, 296 (1916).

<sup>2)</sup> Ber. 26, 95 (1893).

<sup>3)</sup> Ber. 37, 408 (1904).

auch beim Abkühlen nicht. Der von uns dargestellte Ester erstarrte im Kältegemisch zu einer krystallinischen Masse, die bei 18,5° schmolz.

25 g Dimethylantranilsäuremethylester wurden mit 11 g Hydrazinhydrat (1½ Mol.) 2 Tage auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Beim Abkühlen erstarrte das homogene Gemisch zu einem weißen, krystallinischen Kuchen. Das Hydrazid wurde aus Ligroin umkrystallisiert und schmolz danach bei 51°. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in kaltem Ligroin schwer löslich.

0,2407 g gaben 0,5318 g CO<sub>2</sub> und 0,1511 g H<sub>2</sub>O.  
0,1555 g gaben 33,4 ccm N bei 27° und 752 mm.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>2</sub> (179):		Gefunden:
C	60,34	60,36 %
H	7,26	6,98 „
N	23,46	21,33 „

Dihydrochlorid. Wurde als weißes Pulver durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Hydrazids erhalten und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 165—166°.

0,1008 g gaben 0,1150 g AgCl.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>2</sub> ·2HCl (252):		Gefunden:
Cl	28,17	28,22 %

Benzalverbindung. 1,4 g Hydrazid wurden mit 0,8 g Benzaldehyd 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Gemisch zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 115°.

0,1424 g gaben 21 ccm N bei 29° und 746 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>2</sub> (267):		Gefunden:
N	15,73	15,71 %

o-Oxybenzalverbindung. Schied sich nach einstündigem Erwärmen einer Mischung von 1,5 g Hydrazid und 1 g Salicylaldehyd beim Abkühlen in gelben Krystallen aus und schmolz, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 103°.

0,0886 g gaben 11,4 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (289):		Gefunden:
N	14,84	14,85 %

Acetonverbindung. Das Hydrazid wurde in der fünf-fachen Menge Aceton unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen schied sich das Kondensationsprodukt in weißen Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und mit Aceton und Äther gewaschen. Schmp. 150°.

0,1744 g gaben 30,4 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>3</sub> (219):	Gefunden:
N 19,18	19,19 %.

Dimethyl-anthranilsäure-azid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.N<sub>3</sub>.

Eine wäßrige Lösung des salzsauren Hydrazids wurde mit Äther überschichtet und die berechnete Menge Natriumnitritlösung langsam unter Kühlung eingetragen. Nach beendigter Reaktion wurde der Äther abgehoben und verdunsten gelassen. Dabei hinterblieb das Azid als gelbes, sich rasch zersetzendes Öl.

Bei weiteren Versuchen wurde die ätherische Lösung des Azids zur Umwandlung in das Urethan direkt mit absolutem Alkohol erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung färbte sich die Lösung zunächst gelb und schließlich tief braun. Beim Abdestillieren des überschüssigen Äthers und Alkohols im Vakuum wurde ein brauner Rückstand erhalten, der durch Behandlung mit Tierkohle nur wenig entfärbt wurde und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

## XVI. Hydrazid des Tyrosins und des Benzoyltyrosins.

[Bearbeitet von Walter Donselt.<sup>1)</sup>]

### Darstellung des Tyrosins.

Das Tyrosin wurde neben Leucin aus Casein durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure<sup>2)</sup> folgendermaßen dargestellt:

200 g Casein (Merck) wurden in einer Mischung von 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1 Liter Wasser auf dem

<sup>1)</sup> Walter Donselt, „Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tyrosin, Leucin und die Hydrazide des Tyrosins und Benzoyltyrosins“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von Hörning u. Berkenbusch.

<sup>2)</sup> Bopp, Ann. Chem. 69, 25 (1849).

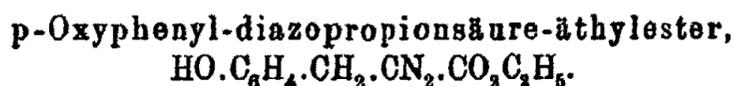


Wasserbade in Lösung gebracht und 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die schwarz gefärbte, übelriechende Flüssigkeit wurde dann mit Wasser auf ungefähr 10 Liter verdünnt und das nicht in Reaktion getretene Casein mit einer wäßrigen Lösung von Phosphorwolframsäure völlig ausgefällt. Die vom Niederschlag abgenutzte Flüssigkeit wurde mit Kalkmilch von Phosphorwolframsäure und dem größten Teil der Schwefelsäure befreit. Aus dem Filtrat wurde der Rest der Schwefelsäure mit überschüssigem Baryt gefällt, das schwefelsaure Barium abfiltriert und das heiße Filtrat mit Kohlensäure gesättigt. Nach dem Abfiltrieren vom kohlensauren Barium wurde die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft.

Die erste Krystallisation, 17 g, eine braune Kruste, wurde abgesaugt und verschiedene Male aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das so erhaltene Tyrosin bildete weiße, verfilzte, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, die bei 290—295° schmolzen. Eine Probe, mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht, färbte sich nach dem Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk mit Ferrichloridlösung violett [Reaktion von Piria<sup>1)</sup>].

Die zweite Krystallisation, ca. 38 g, eine dunkelbraune, körnige Masse, die sich sehr schlecht von der Mutterlauge trennen ließ, war im Gegensatz zu dem ersten Produkt in heißem Wasser sehr leicht löslich und gab, öfters daraus unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, ziemlich weißes, aber noch unreines Leucin. Die Ausbeute an Tyrosin war annähernd konstant, während die an Leucin sehr schwankte.

Eine weitere Menge Tyrosin wurde ferner synthetisch nach dem von E. Fischer<sup>2)</sup> verbesserten Verfahren von Erlenmeyer jun. und Halsey<sup>3)</sup> aus p-Oxybenzaldehyd und Hippursäure dargestellt.



Aus Casein dargestelltes Tyrosin wurde mittels alkoholischer Salzsäure in salzsauren Tyrosinäthylester über-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 82, 252 (1852).

<sup>2)</sup> Ber. 32, 3639 (1899).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 307, 138 (1899).

geführt. Dieser zeigte den von Röhmann<sup>1)</sup> angegebenen Schmp. 166° und bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,2860 g gaben 11,8 ccm N bei 16° und 761 mm.

0,0976 g gaben 0,0564 g AgCl.

Berechnet für  $C_{11}H_{15}O_2N, HCl$  (245,5): Gefunden:

N	5,72	5,74 %
Cl	14,44	14,29 „

8 g salzsaurer Tyrosinäthylester wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Eiskühlung 2,4 g Natriumnitrit in wenig Wasser zugefügt. Zur Einleitung der Reaktion ist, wie bei der Darstellung von Diazoessigestern aus ganz salzsaurefreiem salzsaurem Glycinester<sup>2)</sup>, der Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure erforderlich. Die entstehende Trübung wurde vom Äther mit gelber Farbe aufgenommen. Nach zweimaligem Ausäthern wurden die ätherischen Auszüge dreimal mit Soda durchgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde sodann nochmals mit etwa 2 g Natriumnitrit und etwas verdünnte Schwefelsäure versetzt und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Dieser ätherische Auszug wurde ebenfalls dreimal mit Sodalösung gewaschen. Beide Sodalösungen zeigten tiefrote Färbung. Die beiden ätherischen Auszüge wurden nunmehr öfters mit Wasser gewaschen, bis die anfangs rote Färbung des Wassers fast verschwunden war, und dann über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum blieben dunkelgelbe, sirupartige Flüssigkeiten von gewürzhaftem Geruch zurück, die schon bei Zimmertemperatur im Vakuum allmählich Stickstoff entwickelten.

Beide Proben des so erhaltenen p-Oxyphenyldiazopropionsäureäthylesters zeigten annähernd denselben Stickstoffgehalt. Dieser wurde bei den Analysen I bis VII auf nassem Wege<sup>3)</sup>, bei Analyse VIII nach Dumas bestimmt. Nach beiden Verfahren wurde übereinstimmend nur etwa die Hälfte des erwarteten Stickstoffs gefunden.

<sup>1)</sup> Ber. 30, 1979 (1897).

<sup>2)</sup> Curtius, dies. Journ. [2] 38, 401 (1888).

<sup>3)</sup> Curtius, dies. Journ. [2] 38, 417 (1888).

352 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

I.	0,1968 g	gaben	10,7 ccm N	bei 21°	und 758 mm,	entspr.	6,17% N
II.	0,1084 g	„	6,6 ccm N	bei 22°	und 758 mm,	„	6,88 „ N
III.	0,1697 g	„	9,0 ccm N	bei 17°	und 754 mm,	„	6,33 „ N
IV.	0,1544 g	„	8,4 ccm N	bei 21°	und 758 mm,	„	6,17 „ N
V.	0,1684 g	„	10,2 ccm N	bei 21°	und 758 mm,	„	6,87 „ N
VI.	0,1850 g	„	10,8 ccm N	bei 18°	und 754 mm,	„	6,69 „ N
VII.	0,1452 g	„	8,2 ccm N	bei 21°	und 758 mm,	„	6,41 „ N
VIII.	0,1312 g	„	7,6 ccm N	bei 22,5°	u. 757 mm,	„	6,55 „ N

Berechnet für  $C_{11}H_{13}O_2N_2$  (220): 12,75% N.

Die ätherische Lösung des Esters gab mit Jod lebhaftere Stickstoffentwicklung. Da der rohe Diazoester vermutlich p-Oxyphenylmilchsäureester enthielt, so wurde versucht, ihn durch Destillation mit überschüssigem Baryhydrat im Wasserdampfstrom zu reinigen.<sup>1)</sup> Dabei ging aber überhaupt nichts über, indem offenbar durch die Anwesenheit des Phenolhydroxyls nicht nur der Milchsäureester, sondern auch der Diazoester selbst zurückgehalten wird. Letzterer bleibt dabei zum Teil unverändert; denn beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure schied sich ein Öl ab, welches, mit Äther aufgenommen, auf Zusatz von Jod immer noch Stickstoff entwickelte.

Versuche, aus dem unreinen Diazoester mit Ammoniak das reine Diazoamid zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. 1 Vol. Diazoester wurde mit 2 Vol. konzentriertem wässrigem Ammoniak überschichtet. Das Öl löste sich nach längerem Stehen auf, ein fester Körper schied sich aber aus der entstandenen dunklen, sirupartigen Flüssigkeit nicht ab. Ebenso wenig gab der mit Jod zersetzte Diazoester nach dem Behandeln mit Ammoniak ein festes Dijodamid.

Tyrosin-amyloester,  $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2C_5H_{11}$ .

2 g synthetisches Tyrosin wurden in 60 g frisch destilliertem Amylalkohol suspendiert, mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum bei 80° wurde der bräunliche, krystalline Rückstand auf Ton getrichen und aus einem Gemisch von Essigester und Äther umkrystallisiert. Der so erhaltene salzsaure Tyrosinamyloester bildet

<sup>1)</sup> Vgl. Curtius u. Müller, Ber. 37, 1263 (1904).

kleine Nadeln vom Schmp. 181—182°, welche in Äther und Benzol unlöslich, in Essigester leicht, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind.

0,1270 g gaben 5,6 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{21}O_3N, HCl$ (287,5):	Gefunden:
N 4,88	4,98 %.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des salzsauren Esters schied sich auf Zusatz von Kaliumcarbonat freier Tyrosinamylester als Öl ab. Dieses wurde mit Essigester aufgenommen. Beim Verdunsten des Essigesters hinterblieb ein krystallinisch erstarrender Rückstand. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin wurden gelbliche Nadeln erhalten vom Schmp. 68—70°. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, schwerer in Wasser.

0,1140 g gaben 5,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{21}O_3N$ (251):	Gefunden:
N 5,59	5,33 %.

Tyrosin-hydrazid,  $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.NH_2$ .

10 g Tyrosinäthylester (aus synthetischem Tyrosin) wurden mit 2,5 g frisch destilliertem Hydrazinhydrat übergossen. Nach wenigen Minuten wurde das Gemisch unter Erwärmen fest. Der Krystallkuchen wurde zerkleinert, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an rohem Hydrazid betrug 8,75 g, entsprechend 94%. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden weiße Nadeln vom Schmp. 171° erhalten. Tyrosinhydrazid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Ligroin unlöslich.

0,0854 g gaben 0,1738 g  $CO_2$  und 0,0524 g  $H_2O$ .

0,3040 g gaben 56,6 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2N_2$ (195):	Gefunden:
C 55,32	55,50 %
H 6,71	6,86 "
N 21,58	21,31 " .

Der aus synthetischem Tyrosin dargestellte Tyrosinäthylester zeigte den gleichen Schmp. 108—109°, wie der zuerst

354 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

von E. Fischer<sup>1)</sup> bereitete l-Tyrosinäthylester. Letzterer (aus Casein) gab aber mit Hydrazinhydrat ein Hydrazid von viel höherem Schmp. 195,5°, während dieses in seinen übrigen Eigenschaften mit obigem aus p-Oxybenzaldehyd dargestellten Tyrosinhydrazid völlig übereinstimmte.

0,0798 g gaben 14,6 ccm N bei 14° und 762 mm.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (195):		Gefunden:
N	21,58	21,59 %.

Dihydrochlorid. Tyrosinhydrazid vom Schmp. 171° wurde in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure bis zur Lösung versetzt. Nach dem Verdunsten im Vakuum über Kali wurde der krystalline Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Das Salz zersetzt sich bei 235,5° unter Bräunung und löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

0,0652 g gaben 0,0696 g AgCl.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , 2HCl (268):		Gefunden:
Cl	26,44	26,39 %.

Dibenzalverbindung. 6 g Tyrosinhydrazid (Schmp. 171°) lösten sich in 6,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd unter Selbsterwärmen und Abscheidung von Wassertröpfchen. Die Lösung erstarrte krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden weiße Nadeln vom Schmp. 197° erhalten, die in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin unlöslich waren. Dibenzaltyrosinhydrazid spaltet mit verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte Benzaldehyd ab.

I. 0,0912 g gaben 0,2486 g CO<sub>2</sub> und 0,0464 g H<sub>2</sub>O.

0,0604 g gaben 6 ccm N bei 16° und 748 mm.

II. 0,0656 g gaben 6,6 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (371):		I.	II.
C	74,34	47,34	— %
H	5,70	5,69	— "
N	11,35	11,39	11,52 "

Die gleiche Verbindung vom Schmp. 197° entstand auch beim Schütteln des Hydrazids in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd. Tyrosinhydrazid (Schmp. 195,5°) gab so ebenfalls ein Dibenzalprodukt vom Schmp. 197°, das auch sonst die gleichen Eigenschaften zeigte, wie obige Substanz.

<sup>1)</sup> Ber. 34, 451 (1901).

0,0792 g gaben 8 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{21}O_2N_2$ (371):	Gefunden:
N 11,35	11,56 %.

Di-o-oxybenzalverbindung. Wurde durch kurzes Erwärmen von Tyrosinhydrazid (Schmp. 171°) und Salicylaldehyd auf dem Wasserbade dargestellt. Die in der Kälte erstarrte Schmelze wurde aus Benzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 205—206° unter Rotfärbung schmelzen und in heißem Benzol oder Aceton löslich, in Wasser oder Ligroin unlöslich sind.

0,0966 g gaben 9 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_4N_2$ (403):	Gefunden:
N 10,44	10,52 %.

Diacetonverbindung. 2 g Tyrosinhydrazid und 6 g Aceton wurden am Rückflußkühler 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen spitzen Nadeln waren in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich und schmolzen bei 149—150°.

- I. 0,0824 g gaben 11,8 ccm N bei 27° und 745 mm.  
 II. 0,1738 g gaben 23,6 ccm N bei 21° und 761 mm.

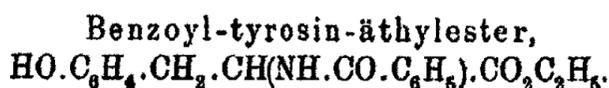
Berechnet für $C_{15}H_{21}O_2N_2$ (275):	Gefunden:	
N 15,30	I. 15,48	II. 15,48 %.

#### Tyrosinhydrazid und salpetrige Säure.

1 g Tyrosinhydrazid wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und 0,3 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wäßriger Lösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit ward mit dem mehrfachen Volumen Äther überschichtet und aus einem Tropftrichter unter guter Kühlung langsam die berechnete Menge verdünnter Salzsäure zufließen gelassen. Es entstand keine Trübung. Die Flüssigkeit wurde deshalb mit Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug durch ein trockenes Filter in eine Glasschale filtriert und im Vakuum verdunstet. Es hinterließ kein Rückstand.

Bei einem zweiten Versuch wurde die konzentrierte wäßrige Lösung des Hydrazids mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und Natriumnitrit unter guter Kühlung allmählich zugefügt. Die klare Mischung gab mit wenig Sodalösung einen

feinen Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Rohprodukt schmolz zwischen 120—140°. Seine Lösung in warmer Natronlauge gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure verhältnismäßig wenig Stickstoffwasserstoff. Beim Stehen des Filtrats von obigem Azid fiel unter reichlicher Entwicklung von Stickstoffwasserstoff ein weißer Körper aus, der bei 297° schmolz und sich als Tyrosin erwies.

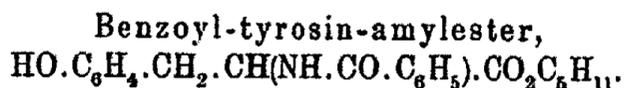


10 g racemisches Benzoyltyrosin vom Schmp. 191—193°, das nach den Angaben von E. Fischer<sup>1)</sup> dargestellt war, wurden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert und so lange trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis alles gelöst war. Dann wurde noch 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und der überschüssige Alkohol im Vakuum verdunstet. Der Rückstand erstarrte zu einem rötlichen Krystallbrei, der schwach nach Benzoesäureester roch. Er wurde auf Ton abgepreßt, über Kali getrocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so zu Büscheln vereinigte weiße Nadeln, die bei 122 bis 123° schmolzen und in Essigester und warmem Benzol leicht, in Wasser und Äther sehr schwer löslich waren. Ausbeute 90%.

0,1250 g gaben 0,3164 g CO<sub>2</sub> und 0,0688 g H<sub>2</sub>O.

0,1232 g gaben 4,8 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N (313):	Gefunden:
C            68,97	69,03 %
H            6,11	6,16 „
N            4,48	4,49 „



1,5 g Benzoyltyrosin wurden in 45 g Amylalkohol unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gelöst und noch etwa 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Ab-

<sup>1)</sup> Ber. 32, 3639 (1899).

destillieren des überschüssigen Amylalkohols im Vakuum bei 80° blieb ein bräunlicher Rückstand, der, aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, kleine, weiße Nadeln lieferte. Schmp. 106—107°. In Äther leicht, in Wasser auch beim Erwärmen wenig löslich.

0,2738 g gaben 9,2 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{25}O_4N$ (355):		Gefunden:
N	3,95	3,82 %.

Benzoyl-tyrosin-hydrazid,  
 $HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.NH.NH_2$ .

10 g Benzoyltyrosinäthylester wurden mit 2 g Hydrazinhydrat versetzt. Nach einiger Zeit trat Verflüssigung ein, das Gemisch erwärmte sich und erstarrte sodann zu einem Kuchen. Letzterer wurde zerkleinert, auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden weiße, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 229—230° schmolzen. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol.

0,1350 g gaben 0,3185 g  $CO_2$  und 0,0714 g  $H_2O$ .

0,0724 g gaben 9 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299):		Gefunden:
C	64,16	64,34 %
H	5,72	5,91 „
N	14,08	14,22 „

Beim Lösen von Benzoyltyrosinhydrazid in wenig konzentrierter Salzsäure und Verdunsten im Vakuum entstand ein nicht näher untersuchtes Hydrochlorid vom Schmp. 180—183°.

Benzalverbindung. 2 g Hydrazid und 1 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt und das wieder erstarrte Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sehr feine Nadeln vom Schmp. 250—251°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Chloroform.

0,1476 g gaben 13,8 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_3N_3$ (387):		Gefunden:
N	10,89	10,89 %.

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog durch Erwärmen von Benzoyltyrosinhydrazid mit Salicylaldehyd dar-



358 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

gestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 243—244° schmelzen und in Wasser, Chloroform oder Ligroin unlöslich sind.

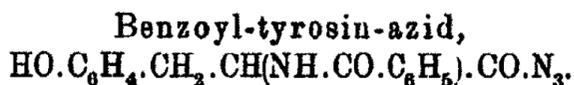
0,1022 g gaben 9,4 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N_3$ (409):	Gefunden:
N 10,45	10,36 %.

Acetonverbindung. 2 g Hydrazid und 10 g Aceton wurden 8 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdunsten des Acetons im Vakuum wurden die abgeschiedenen Krystalle nochmals aus Aceton umkrystallisiert. Man erhielt so schöne, weiße Nadeln, die in Benzol und Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich waren und bei 215—216° schmolzen.

0,1024 g gaben 11 ccm N bei 17° und 752 mm.

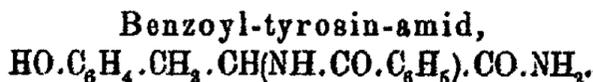
Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N_3$ (339):	Gefunden:
N 12,42	12,34 %.



2 g Benzoyltyrosinhydrazid wurden in 500 ccm Wasser mit der berechneten Menge Salzsäure in Lösung gebracht und die Flüssigkeit gut gekühlt. Auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von 0,5 g Natriumnitrit schied sich Benzoyltyrosinazid als weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 72—73° unter Zersetzung. Das Azid ist in Äther und Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es nur schwach. Es löste sich leicht in verdünnter Natronlauge mit gelblicher Farbe; nach dem Ansäuern schied sich Benzoyltyrosin (Schmp. 193°) ab.

0,0830 g gaben 12 ccm N bei 12° und 772 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_4$ (310):	Gefunden:
N 18,10	17,44 %.



1 g frisch bereitetes Azid wurde in Äther suspendiert und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Ammoniakgas gesättigt. Das

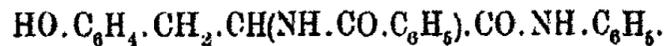
Azid ging dabei, ohne daß Lösung eintrat, in das Amid über. Der gelbliche Niederschlag wurde nach einstündigem Stehen abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Amid bildet farblose Nadeln, die bei 232—233° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

0,1090 g gaben 9,4 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284):		Gefunden:
N	9,88	10,04 %.

Aus Benzoyltyrosinäthylester und wäßrigem Ammoniak schied sich nach mehrstündigem Stehen eine Substanz ab, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem aus Benzoyltyrosinazid erhaltenen Benzoyltyrosinamid identisch war.

Benzoyl-tyrosin-anilid,

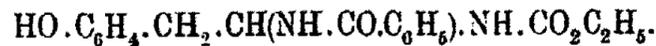


Das Azid wurde mit ätherischer Anilinlösung mehrere Stunden stehen gelassen. Beim Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade trat reichlich Stickstoffwasserstoff auf. Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so ein mikrokristallinisches Pulver, welches bei 212° schmolz und in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol leicht löslich war.

0,1124 g gaben 0,3032 g  $CO_2$  und 0,0568 g  $H_2O$ .  
0,0846 g gaben 6 ccm N bei 19° und 747 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3N_2$ (360):		Gefunden:
C	73,29	73,57 %
H	5,59	5,65 „
N	7,80	8,01 „

Urethan aus Benzoyltyrosinazid,



1 g Azid wurde in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich ein geringer Niederschlag, vielleicht der betreffende Harnstoff, ab. Er wurde abfiltriert und der überschüssige Alkohol im Vakuum verdunstet. Der Rückstand wurde aus verdünntem

360 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Alkohol umkrystallisiert. Das so als krystallines Pulver erhaltene Urethan schmolz bei 171—172° und löste sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser.

0,1104 g gaben 8,2 ccm N bei 15° und 762 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4N_2$ (328):	Gefunden:
N	8,56
	8,72 %.

**XVII. Hydrazid und Azid des Dibenzoyl- und Dihippuryleystins.**

[Bearbeitet von Nikolaos C. Kyriacou.<sup>1)</sup>]

**Darstellung des Cystins.**

Von den verschiedenen, bekannten Verfahren gab folgendes<sup>2)</sup> die besten Ergebnisse:

500 g entfettete Menschenhaare werden in einem Rundkolben in 1500 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und 4—5 Stunden lang gekocht. Ein längeres Erhitzen ist nicht nötig; man vermeidet so zugleich die Racemisierung des Produktes, ein Vorgang, der die Ausbeute wegen der leichteren Löslichkeit des racemischen Cystins ungünstig beeinflusst. Die durch ein Leintuch filtrierte Lösung wird sodann in dem von Schulze und Tollens<sup>3)</sup> zur Konzentrierung größerer Flüssigkeitsmengen angegebenen Apparat im Vakuum möglichst von Salzsäure befreit. Der Rückstand wird mit 4 Liter Wasser aufgenommen und mit Tierkohle unter häufigem Umrühren bis zur Entfärbung der Lösung gekocht. Das Filtrat wird mit konzentrierter Natronlauge abgestumpft, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und eine Zeit lang ein Luftstrom durchgeleitet, um vorhandenes Cystein zu Cystin zu oxydieren. Dann wird die klare Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur schwach sauren

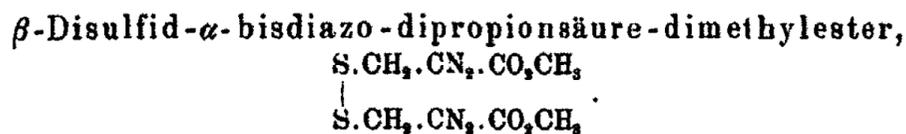
<sup>1)</sup> Nikolaos C. Kyriacou, „Untersuchungen über Cystin“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1908. Druck von Carl Pfeffer.

<sup>2)</sup> Vgl. Mörner, Z. f. physiol. Chem. 34, 225 (1901); Patten, Z. f. physiol. Chem. 39, 352 (1903).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 271, 46 (1892).

Reaktion versetzt und 4—5 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag abgeschieden. Er wird abgesaugt und die stark braune, krystallinische Masse zunächst in salzsaurer Lösung mit Tierkohle in der Hitze entfärbt, dann die noch warme Lösung zuerst mit Ammoniak und hierauf mit Essigsäure zur Fällung des Cystins versetzt. Der Niederschlag wird nunmehr auf Tyrosin mit Millonschem Reagens geprüft. Falls eine Rotfärbung die Anwesenheit von Tyrosin ergibt, wird die krystallinische Masse nochmals in möglichst wenig 10 prozentigem Ammoniak in der Wärme gelöst, wieder auf 0° abgekühlt, wobei das Tyrosin ausfällt, und die filtrierte und erwärmte Lösung mit Essigsäure zur Abscheidung des Cystins angesäuert.

Man erhält so ein Gemisch von aktivem und racemischem Cystin von den bekannten Eigenschaften. Die aktive Aminosäure erkennt man dabei an den charakteristischen, sechseitigen Tafeln, häufig auch an kugelförmigen Aggregaten; das racemisierte Produkt dagegen bildet tyrosinähnliche Nadeln, die bei nur mikroskopischer Untersuchung ohne Probe mit dem Millonschen Reagens das Vorhandensein von Tyrosin vermuten lassen könnten.



Cystin wurde nach dem Verfahren von E. Fischer und Suzuki<sup>1)</sup> in salzsauren Cystindimethylester übergeführt. Dieser bildete, aus der konzentrierten Lösung in Methylalkohol durch Zusatz von trockenem Äther gefällt, weiße Nadeln vom angegebenen Schmp. 162° und der erwarteten Zusammensetzung.

0,0738 g gaben 0,0616 g AgCl.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> , 2HCl (341):		Gefunden:
Cl	20,82	20,65 %.

5 g reiner salzsaurer Cystindimethylester wurden in wenig eiskaltem Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und eine konzentrierte Lösung von 2,5 g Natriumnitrit hinzugefügt. Auf tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure trat bei 0° noch keine Reaktion ein; erst bei 8° wurde dieselbe be-

<sup>1)</sup> Ber. 38, 619 (1905); Z. f. physiol. Chem. 45, 405 (1905).

362 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

merkbar, indem die ätherische Schicht beim Umschütteln sich gelb färbte. Durch weiteren tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde die Reaktion zu Ende gebracht. Die ätherischen Auszüge wurden mit Soda und Wasser gewaschen und mit einer gesättigten Lösung von Baryhydrat 24 Stunden lang in der Kälte unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Die ätherische Lösung wurde von der wäßrigen, in der sich Barytsalze abgesetzt hatten, getrennt, filtriert und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator hinterblieb  $\beta$ -Disulfid- $\alpha$ -bis-diazodipropionsäuredimethylester als dunkelgelbes, dickes Öl von unangenehmem, mercaptanartigem Geruch. Dieses Rohprodukt zeigte sehr lebhaft die charakteristischen Reaktionen der fetten Diazoester mit Jod und verdünnten Mineralsäuren, enthielt aber bestenfalls nur bis zur Hälfte der erwarteten Menge Stickstoff.

Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege.<sup>1)</sup>

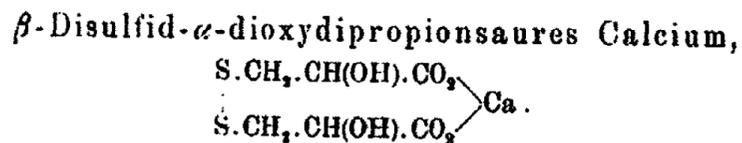
- I. 0,1403 g gaben 6,5 ccm N bei 19° und 772 mm.
- II. 0,0711 g gaben 4,9 ccm N bei 20° und 760 mm.

Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas.

- III. 0,1304 g gaben 9,1 ccm N bei 18° und 750 mm.
- IV. 0,1105 g gaben 8,4 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_8H_{10}O_4N_4S_2$ (290):	I.	II.	III.	IV.
N      19,31	5,38	7,85	7,91	8,59 %.

Eine weitere Reinigung des rohen Diazoesters durch Destillation mit Wasserdampf über Baryhydrat<sup>2)</sup> war leider nicht möglich, da die Verbindung hierbei Schwefelbarium abspaltet.



Salzsaurer Cystindimethylester wurde wie oben, aber in verdünnter wäßriger Lösung und ohne Überschichten mit Äther

<sup>1)</sup> Die völlige Abspaltung des Diazostickstoffs erforderte längeres Kochen mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Vgl. Curtius u. Müller, Ber. 37, 1263 (1904).

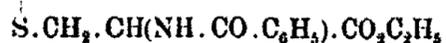
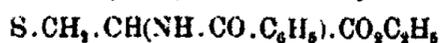
mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Natriumnitrit unter Kühlung behandelt, die grüngelbe, trübe Flüssigkeit 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und schließlich 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Dabei war starke Stickstoffentwicklung zu beobachten. Die Lösung wurde nunmehr mit überschüssigem frisch gefälltem Calciumcarbonat 5 Minuten lang gekocht, filtriert und auf dem Wasserbade bis zum dicken Sirup eingedampft. Dieser wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, wobei sich  $\beta$ -disulfid- $\alpha$ -dioxydipropionsaures Calcium als fester Niederschlag abschied. Das Salz wurde nochmals aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Alkohol ausgefällt, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Feines, sandiges Pulver.

0,0987 g gaben 0,0482 g  $\text{CaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2\text{Ca}$ (280):	Gefunden:
Ca 14,28	14,36 %.

Das entsprechende Bariumsalz wurde von Neuberg und Ascher<sup>1)</sup> aus Cystin durch Einwirkung von Bariumnitrit in schwefelsaurer Lösung dargestellt und weiter auch in die freie  $\beta$ -Disulfid- $\alpha$ -dioxydipropionsäure (Desaminocystin) übergeführt.

Dibenzoyl-cystin-diäthylester,



Das bekannte Verfahren zur Darstellung von Dibenzoylcystin<sup>2)</sup> wurde in folgender Weise zweckmäßig abgeändert:

24 g Cystin wurden in einer kalten Lösung von 8,5 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser gelöst und mit 90—100 g Natriumbicarbonat versetzt. Zu der Mischung wurden in kleinen Portionen 56 g (4 Mol.) Benzoylchlorid zugegeben und auf der Maschine 4—5 Stunden bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid geschüttelt. Die eine breiige Masse enthaltende Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, zur Lösung des Chlornatriums etwas mit Wasser

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschr. 1, 380 (1906); 5, 451 (1907).

<sup>2)</sup> Goldmann u. Baumann, Z. f. physiol. Chem. 12, 254 (1888); Brenzinger, Z. f. physiol. Chem. 16, 572 (1892).

364 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und auf Ton getrocknet. Durch Ausziehen mit kaltem Benzol wurde das Produkt von Benzoesäure befreit, wieder abgesaugt, mit Benzol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 85 bis 90% der Theorie. Dibenzoylcystin krystallisiert aus heißem absolutem Alkohol in feinen Schuppen, leichter aber aus heißem Aceton in büschelförmigen Nadeln. Diese zeigten den angegebenen Schmp. 180—181°. Aus wenig verdünntem heißem Alkohol scheidet sich der Körper gelatinös aus.

0,1860 g gaben 10,3 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2$ (448):		Gefunden:
N	6,25	6,81 %.

Zur Überführung in den bisher noch nicht beschriebenen Dibenzoylcystindiäthylester wurden 10 g der fein gepulverten Dibenzoylverbindung in 150 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter fortwährendem Schütteln trockener Chlorwasserstoff bis zur Lösung eingeleitet. Etwaige Verunreinigungen wurden abfiltriert und das Filtrat im Eisschrank 6—12 Stunden lang stehen gelassen. Die abgeschiedene krystallinische Masse ward stark abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Der Ester ist in kaltem wie in heißem Wasser kaum löslich. In warmem Alkohol löst er sich auf. Aus verdünntem Alkohol scheidet er sich leicht gelatinös ab. Am besten krystallisiert man das Produkt aus heißem Essigester unter Zusatz von Aceton um. Man erhält so feine, blendend weiße Nadeln vom Schmp. 185—186°.

I. 0,1357 g gaben 0,2853 g  $CO_2$  und 0,0665 g  $H_2O$ .

0,2481 g gaben 12 ccm N bei 18° und 750 mm.

II. 0,1536 g gaben 0,3243 g  $CO_2$  und 0,0842 g  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{24}H_{26}O_6N_2S_2$ (504):	I.	II.
C	57,14	57,34	57,58 %
H	5,56	5,44	6,09 „
N	5,56	5,49	— „

Dibenzoyl-cystin-dimethylester,

$S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2CH_3$

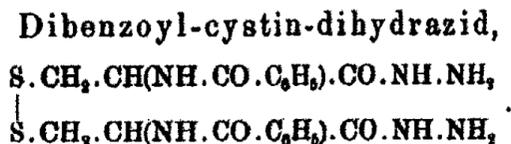
$S.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO_2CH_3$

Wurde analog obigem Äthylester aus Dibenzoylcystin (3 g) und über Calciumspänen fraktioniertem Methylalkohol (50 ccm)

durch Einleiten gasförmiger, trockener Salzsäure dargestellt und aus Aceton umkrystallisiert. Dibenzoylcystindimethylester zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Äthylester und bildet weiße Nadeln, die bei 192—193° schmelzen.

0,2260 g gaben 11,8 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_6N_2S_2$ (476):		Gefunden:
N	5,88	5,92 %.



2 g fein gepulverter Dibenzoylcystindiäthylester wurden in einer Reibschale mit überschüssigem Hydrazinhydrat (1 g) innig verrieben. Die Masse erwärmte sich und nahm eine gelbliche Farbe an. Der erhaltene Brei wurde über Kali und Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator längere Zeit stehen gelassen, um unverändertes Hydrazinhydrat zu entfernen. Das Hydrazid ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in heißem Anilin und scheidet sich daraus beim Erkalten als feine, krystallinische Masse vom Schmp. 206—207° ab.

0,1239 g gaben 20,0 ccm N bei 25° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_4N_2S_2$ (476):		Gefunden:
N	17,65	17,69 %.

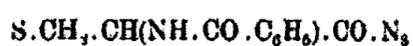
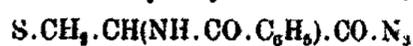
Dibenzalverbindung. 2 g Dihydrazid und 1 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden zuerst auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt und dann vorsichtig auf freier Flamme noch etwas höher erhitzt. Das erkaltete erstarrte Produkt wurde auf Ton gestrichen, mit Alkohol und Äther gut gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Weißes Pulver. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Schmp. 228 bis 230°. Beim Übergießen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet die Verbindung schon in der Kälte Benzaldehyd ab.

0,1350 g gaben 16,2 ccm N bei 25° und 760 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$ (652):		Gefunden:
N	12,88	13,32 %.



## Dibenzoyl-cystin-diazid,



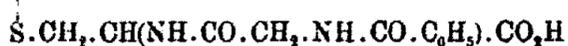
1 g Dibenzoylcystindihydrazid ward in 1 Liter heißem Wasser durch Einleiten von Wasserdampf in Lösung gebracht. Vom Unlöslichen wurde abfiltriert und die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Eine entstandene Trübung, vermutlich von schwer löslichem sekundärem Hydrazid, ward abfiltriert, das Filtrat auf 0° abgekühlt und 5 ccm Eisessig und die berechnete Menge Natriumnitrit in wäßriger Lösung zugefügt. Das Azid fiel sofort als weiße Masse aus, die abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Bei einem zweiten Versuch wurden 5 g Dihydrazid mit 20 ccm n-Salzsäure zusammengerieben, die dicke Emulsion mit 300 ccm Wasser verdünnt und bei 0° unter Turbinieren mit einer konzentrierten Lösung von 1,5 g Natriumnitrit versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde die ausgeschiedene weiße, schaumige Masse abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte zeigten bei der Analyse einen Mindergehalt an Stickstoff.

Einwirkung von Alkohol und Wasser. Auch die so unter Stickstoffentwicklung entstehenden Verbindungen konnten nicht rein erhalten werden. Der aus dem Azid durch Erwärmen mit Wasser dargestellte Harnstoff war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmolz unter Zersetzung gegen 178°.

## Dihippuryl-cystin,



8 g frisch bereitetes Hippurazid werden unter kräftigem Turbinieren in eine Lösung von 5 g Cystin in Normalnatronlauge bei 20—30° nach und nach eingetragen. Die Lösung muß stets alkalisch bleiben. Von einer geringen Trübung wird abfiltriert und die stark gekühlte Flüssigkeit unter Rühren

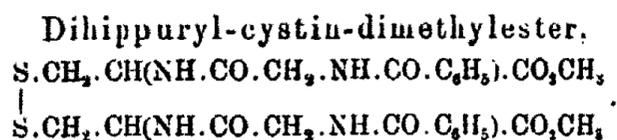
tropfenweise mit überschüssiger Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff scheidet sich eine weiße Masse aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Das Produkt wird mit heißem Essigester behandelt, wobei Dihippurylcystin in Lösung geht. Das Filtrat wird mit warmem Aceton bis zur Trübung versetzt und die zuerst abgeschiedene Substanz, welche die Verunreinigungen enthält, schnell abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt dann beim Erkalten reines Dihippurylcystin aus. Die Ausbeute beträgt 85—90% der Theorie. Dihippurylcystin bildet sehr kleine, kugelige, farblose Aggregate. Es ist löslich in Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Wasser, Aceton, Benzol und Äther.

0,0942 g gaben 0,1765 g CO<sub>2</sub> und 0,0420 g H<sub>2</sub>O.

0,0507 g gaben 4,4 ccm N bei 14° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (562):		Gefunden:
C	51,24	51,10%
H	4,62	4,95 „
N	9,96	10,16 „

Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen ganz allmählich: Sie beginnt schon gegen 65° zu sintern, bläht sich gegen 120° stark auf und färbt sich über 160° dunkelbraun unter völliger Zersetzung. Ähnlich verhalten sich beim Schmelzen nach den Beobachtungen von E. Fischer und Suzuki<sup>1)</sup> auch andere Polypeptide des Cystins.



10 g Dihippurylcystin werden in 30 ccm über Calciumspäne destillierten Methylalkohol gebracht und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Bei häufigem Schütteln geht die Substanz in Lösung. Man filtriert von etwa ungelöst Gebliebenem schnell ab und läßt das Filtrat im Eisschrank 12 Stunden lang stehen. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute 8 g. Der Ester ist in Wasser

<sup>1)</sup> Ber. 37, 4575 (1904).

368 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

schwer, in warmem Äthylalkohol leichter löslich, scheidet sich aber daraus als Gallerte ab. Dagegen krystallisiert er schön aus Essigester, Aceton oder absolutem Methylalkohol. Man erhält aus letzterem die Verbindung in feinen, weißen, glänzenden Nadeln, die bei 113° schmelzen.

0,2922 g gaben 0,5561 g CO<sub>2</sub> und 0,1431 g H<sub>2</sub>O.  
0,1245 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (590):	Gefunden:
C 52,88	51,90 %
H 5,08	5,44 "
N 9,49	9,41 "

Dihippuryl-cystin-dihydrazid,



10 g obigen Dimethylesters werden in 30 ccm warmem absolutem Alkohol gelöst, 2 g Hydrazinhydrat zugefügt und noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen, krystallinischen Masse, die nach 12 stündigem Stehen abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen wird. Das Hydrazid bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in Äthyl- oder Methylalkohol etwas leichter löslich ist. Von warmem Anilin oder Nitrobenzol wird es leicht aufgenommen und scheidet sich daraus gelatinös ab. Es schmilzt nach vorangegangenem Sintern unter völliger Zersetzung gegen 160—162°.

0,1527 g gaben 25,5 ccm N bei 13° und 745,5 mm.

Berechnet für C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (590):	Gefunden:
N 18,98	19,24 %

Dibenzalverbindung. Ein wäßrige Lösung des Dihydrazids wird mit der berechneten Menge frisch destillierten Benzaldehyds geschüttelt. Das ausgeschiedene weiße, flockige Produkt wird abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gut gewaschen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther sehr schwer löslich. Sie sintert gegen 160° zusammen und schmilzt unter Zersetzung gegen 180°.

0,1629 g gaben 20,5 ccm N bei 13° und 745 mm.

Berechnet für C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (766):	Gefunden:
N 14,62	14,51 %

**Diacetonverbindung.** Das Dihydrazid wird mit überschüssigem trockenem Aceton 3—4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die abgesaugte Masse wird mit Aceton und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Weißes Pulver, das mit verdünnten Säuren äußerst leicht Aceton abspaltet und bei 152—153° schmilzt.

0,1258 g gaben 18,2 ccm N bei 15° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{28}O_6N_8S_2$ (670):	Gefunden:
N	16,64 %.
16,72	

Dihippuryl-cystin-diazid,

$S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO.N_3$

$S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).CO.N_3$

4,5 g Dihippurylecystindihydrazid werden durch 15 ccm n-Salzsäure und 100 ccm Wasser in Lösung gebracht, eine vermutlich von unlöslichem sekundärem Hydrazid herrührende Trübung abfiltriert, die Lösung auf 0° abgekühlt und auf einmal eine konzentrierte Lösung von 1,4 g Natriumnitrit hinzugefügt. Nach einigen Sekunden scheidet sich das Azid ohne Gasentwicklung als weiße Masse aus. Man läßt noch eine Stunde lang bei 0° stehen, saugt ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser aus und trocknet auf Ton über Schwefelsäure und Kali im Vakuum. Das Produkt schmilzt gegen 95—97° unter Zersetzung. Es bildet eine weiße, etwas rosa gefärbte Masse und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, dagegen leicht in Alkohol.

Urethan aus Dihippurylecystindiazid,

$S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).NH.CO_2C_2H_5$

$S.CH_2.CH(NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5).NH.CO_2C_2H_5$

3 g frisch bereitetes, aber gut getrocknetes Azid wurden in 25 ccm absoluten Alkohol eingetragen und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung ging im Verlauf einer Stunde fast alles in Lösung. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten weiße Flocken aus. Das Rohprodukt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Das reine Urethan bildet weiße Nadelchen vom Schmp. 168—169°, die in kaltem und warmem Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind.

370 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

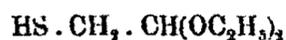
0,1522 g gaben 0,2890 g CO<sub>2</sub> und 0,0793 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1017 g gaben 11,5 ccm N bei 13° und 740 mm.

Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> S <sub>4</sub> (648):		Gefunden:
C	51,85	51,79 %
H	5,55	5,79 „
N	12,96	12,95 „

Der aus dem Azid durch Erwärmen mit Wasser erhaltene Harnstoff ist in heißem Wasser etwas löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten gelatinös ab. Die Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Disulfid-diacetal, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·S·S·CH<sub>2</sub>·CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

6 g Bromacetal, durch Bromierung von Paraldehyd nach dem Verfahren von Freundler und Ledru<sup>1)</sup> bereitet, werden mit 30 ccm 2 n-Kaliumsulfhydratlösung (2 Mol. KSH) in einer Druckflasche eine Stunde lang auf dem Wasserbade und dann eine weitere Stunde im Chlorcalciumbad auf 120—125° erwärmt. Nach dieser Zeit hat sich ein starker, weißer, krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der hauptsächlich aus reinem Bromkalium besteht. Die schwach gelbe Flüssigkeit, welche das Mercaptolacetal



enthält, wird mit n-HCl neutralisiert.

I. 6 g Bromacetal mit 30 ccm 2 n-KSH erforderten nach dem Erwärmen zur Neutralisation 32 ccm n-HCl, entsprechend einem Verbrauch von 2,02 g KSH; berechnet 2,19 g (1 Mol. KSH).

II. 8 g Bromacetal mit 37 ccm 2 n-KSH erforderten nach dem Erwärmen zur Neutralisation 36 ccm n-HCl, entsprechend einem Verbrauch von 2,74 g KSH; berechnet 2,92 g (1 Mol. KSH).

Nun wird die Flasche 20 Minuten lang evakuiert, um die kleine Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffs möglichst zu entfernen, sodann zuerst 4 g Natriumbicarbonat und hierauf zur Oxydation des Mercaptol- zum Disulfidacetal tropfenweise eine Lösung von Jod in Äther bzw. in Jodkalium zugesetzt. Die Jodfärbung verschwindet anfangs sofort, später wird die Mischung noch einige Zeit auf der Maschine geschüttelt. Die von überschüssigem Jod gefärbte Flüssigkeit wurde mit 2 n-Thiosulfatlösung titriert. Dabei ergab sich, daß etwa 66% der berechneten Menge Jod bei der Reaktion verbraucht wurden.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [4] 1, 71 (1907).

I. Angewandt 3,81 g Jod in ätherischer Lösung; zurücktitriert mit 5 ccm 2 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend einem Verbrauch von 2,56 g Jod.

II. Angewandt 5,08 g Jod in Jodkaliumlösung; zurücktitriert mit 6,5 ccm 2 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend einem Verbrauch von 3,48 g Jod.

Das vorhandene Natriumbicarbonat bindet den freiwerdenden Jodwasserstoff, wodurch die Umkehrung der Reaktion oder auch eine Verseifung des Diacetals verhindert wird. Zur vollständigen Abscheidung des gebildeten Disulfiddiacetals versetzt man sodann mit eiskalter Chlorcalciumlösung und schüttelt mit Äther aus. Die ätherischen Extrakte werden mit ganz verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser gut gewaschen, mit etwas Chlorcalcium die Hauptmenge des Wassers entzogen und über geglühtem Natriumsulfat völlig getrocknet. Beim Fraktionieren im Vakuum geht unter 14 mm zwischen 140 bis 170° eine sehr geringe Menge eines gelben Öles über von schwachem, knoblauchartigem Geruch. Bei weiterem Erhitzen beginnt über 170° das Thermometer langsam zu sinken, indem nunmehr wieder bei niedriger Temperatur ein braunes, scharf und unangenehm riechendes Öl in beträchtlicher Menge überdestilliert, das aber wahrscheinlich bereits ein Zersetzungsprodukt des erwarteten Diacetals darstellt. Zur Bereitung der weiter unten beschriebenen Kondensationsprodukte des Disulfiddiacetaldehyds konnte darum nur die geringe zwischen 140 bis 170° siedende Fraktion benutzt werden.

Disulfid-diacetaldehyd,  $\text{OCH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ .

I. Darstellung aus den Aziden von Dibenzoyl- und Dihippurylcystin.

Die Azide wurden durch Kochen mit Wasser in die entsprechenden Harnstoffe übergeführt und diese durch Säuren hydrolysiert. Die reineren, mit Alkohol erhaltenen Urethane ließen sich schwieriger mit Säuren spalten. Erhitzt man die umgelagerten Produkte mit verdünnter Schwefelsäure im Reagensrohr, so erhält man nach einiger Zeit den charakteristischen, mercaptanartigen Geruch des Dialdehyds und die Flüssigkeit färbt sich prächtig dunkelblau. Die Lösung gibt mit Natriumacetat und essigsauerm Phenylhydrazin eine starke Trübung, die sich nach 24 Stunden als Öl zu Boden setzt; das von der Flüssigkeit getrennte Öl verharzt an der Luft.

## 372 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

Am besten verfährt man wie folgt: 1 g Harnstoff wird in einer Reibschale mit wenig Wasser verrieben, in einen Fraktionierkolben gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt vorsichtig 2—3 Minuten und leitet darauf 15 Minuten lang Wasserdampf hindurch, wobei aller Dialdehyd leicht übergeht. Das Destillat ist opalisierend und farblos, der Rückstand im Fraktionierkolben stark blau gefärbt (Reaktion von Disulfiden).

### II. Darstellung aus Disulfiddiacetal.

1 g von dem zwischen 140—170° siedenden Diacetal wird zur Hydrolyse im Reagenrohr mit 10 ccm Eisessig und ein paar Tropfen Wasser 4—6 Minuten auf 80° erhitzt. Gegen Ende der Operation bräunt sich die helle Flüssigkeit.

Aus den auf beiden Wegen erhaltenen verdünnten wäßrigen Disulfiddialdehydlösungen wurden getrennt Kondensationsprodukte mit Hydrazinen dargestellt und miteinander verglichen. Die hydrolysierte Lösung des Diacetals lieferte reichlichere Mengen von Hydrazonen, als das nach I aus den Harnstoffen gewonnene Destillat, das nur wenig Aldehyd enthielt.

Disulfiddiacetaldehyd und Phenylhydrazin geben, wie schon erwähnt, ölige, zur Untersuchung wenig einladende Produkte.

Disulfiddiacetaldehyd und Oxamhydrazid liefern einen unlöslichen, weißen Niederschlag, der bei 280° noch nicht schmilzt. Bei drei Verbrennungen wurde 2—2 $\frac{1}{2}$ % Stickstoff weniger gefunden, als sich für das erwartete Dihydraxon berechnet.

Disulfiddiacetaldehyd und m-Nitrobenzhydrazid. Man löst 1,5 g m-Nitrobenzhydrazid in siedendem Alkohol und trägt die Lösung schnell unter lebhaftem Umschütteln in etwa 400 ccm Wasser ein. Die Flüssigkeit muß bei längerem Stehen klar bleiben. Ein etwa sich bildender geringer Niederschlag wird abfiltriert. Fügt man nunmehr eine Lösung von Disulfiddiacetaldehyd (aus 1 g Diacetal) in 200 ccm verdünnter Essigsäure hinzu, so entsteht eine starke Trübung, die sich beim Schütteln in einen weißen Niederschlag verwandelt. Er wird abfiltriert, in heißem Alkohol gelöst, durch Zusatz von Wasser wieder gefällt und getrocknet. Das Produkt bildet ein weißes,

sandiges Pulver ohne deutliche Krystallform, das in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol, Pyridin und Nitrobenzol aber löslich ist und unter völliger Zersetzung gegen  $185^{\circ}$  schmilzt.

Die Bestimmungen des Schwefel- und Stickstoffgehaltes, nach verschiedenen Methoden ausgeführt, gaben keine auf ein Dihydrason gut stimmende Zahlen.

Disulfid-diacetaldehyd-di-p-nitrophenylhydrazon,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

2 g Disulfiddiacetal werden mit 15 ccm Eisessig und ein paar Tropfen Wasser einige Minuten auf  $70-80^{\circ}$  erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird vorsichtig in 300 ccm Wasser gegossen und unter Schütteln eine alkoholische Lösung von 2 g p-Nitrophenylhydrazin allmählich hinzugefügt. Nach einigen Minuten findet starke Trübung statt, und bald scheiden sich gelbe Flocken aus. Man saugt nach 24 stündigem Stehen ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das Produkt wird zur Reinigung in siedendem Äther gelöst, wobei eine geringe Menge einer unlöslichen Substanz zurückbleibt, und durch Zusatz von Petroläther bis zur Trübung nach einiger Zeit in ziegelroten Flocken wieder ausgefällt. Die Substanz bildet ein gelbrotes Pulver ohne deutliche Krystallformen vom Schmp.  $176-177^{\circ}$ . Sie ist in der Hitze leicht löslich in Aceton, Äther und Pyridin, etwas schwerer in Äthyl- und Methylalkohol, dagegen unlöslich in Benzol und Petroläther. Die Bestimmungen des Stickstoffs und Schwefels gelangen auch bei diesem Dihydrason erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten. Für den Stickstoff wurden die besten Zahlen beim Verbrennen mit Bleichromat erhalten. Der Schwefelgehalt wurde nach dem für die Bestimmung des Schwefels im Pyrit von Dennstedt und Hassler<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren ermittelt durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom bei Gegenwart von Platin und Absorption der entstehenden Oxyde des Schwefels mittels calcinierter Soda.

0,2072 g gaben 35,2 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 753 mm.

0,1108 g gaben 0,1210 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2$ (420):		Gefunden:
N	20,00	19,17 %
S	15,24	15,00 „

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 18, 1562 (1905).



Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Bromide Schiffscher Basen;

von

Hartwig Franzen, Henryk Wegrzyn und  
Meer Kritschewsky.

Durch die Arbeiten von Hartwig Franzen zusammen mit Adolf Eidis<sup>1)</sup>, Alfred Henglein<sup>2)</sup> und Erling Aaslund<sup>3)</sup> konnte, anschließend an eine Beobachtung von Hantzsch, gezeigt werden, daß die Bromide Schiffscher Basen, z. B. das Benzylidenanilindibromid, unter dem Einfluß gewisser Mittel — Kochen mit Alkohol, Einwirkung von Pyridin — eine Umlagerung erleiden, wobei aus dem erwähnten Körper Benzyliden-4-bromanilin entsteht.

Gelegentlich dieser Untersuchungen hatten sich einige Unstimmigkeiten ergeben. Es zeigte sich, daß die Dibromide vielfach einen höheren Bromgehalt als den berechneten besaßen, und daß sie bei der Umlagerung öfters keine reinen Bromkörper, sondern Gemische von mehreren gaben. So entstand aus dem Benzyliden-4-bromanilindibromid regelmäßig ein Gemisch von 2,4-Dibrom- und von 2,4,6-Tribromanilin, und gelegentlich wurde aus dem Benzylidenanilindibromid neben 4-Bromanilin auch noch 2,4-Dibromanilin erhalten. Diese Umstände deuteten darauf hin, daß bei der Bromierung der Schiffschen Basen neben den Dibromiden auch noch höher bromierte Produkte entstehen. Um vielleicht solche Körper in reinem Zustande fassen zu können, wurde die Bromierung der Schiffschen Basen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 755 (1913).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 91, 245 (1915).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 95, 160 (1917).

Die Schiffsche Base — Benzylidenanilin oder Benzyliden-p-toluidin — wurde in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst, die Lösung durch Eis gekühlt und das Brom langsam unter Rühren in verdünntem oder unverdünntem Zustande eingetragen; auf ein Molekül Schiffscher Base kam jedesmal ein Molekül Brom zur Anwendung. Das abgeschiedene Additionsprodukt wurde abgesaugt, mit dem betreffenden Lösungsmittel gewaschen, getrocknet und analysiert. Es zeigte sich, daß je nach dem angewandten Lösungsmittel verschiedene Produkte erhalten werden und zwar hauptsächlich solche, die auf ein Molekül Schiffscher Base 2 oder 3 Atome Brom enthalten. Gelegentlich entstanden auch Körper mit höherem oder niedrigerem Bromgehalt.

Benzylidenanilin gab in ätherischer Lösung auf Zusatz von unverdünntem Brom Tribromid, während aus der Mutterlauge Dibromid ausfiel. Wurde das Brom mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, dann wurde ein Gemisch von viel Dibromid mit wenig Tribromid erhalten. Benzyliden-p-toluidin lieferte in demselben Lösungsmittel auf Zusatz von unverdünntem Brom ebenfalls Tribromid, auf Zusatz von mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom hauptsächlich Tribromid, gemischt mit wenig Dibromid.

In Schwefelkohlenstofflösung entstand aus Benzylidenanilin Dibromid und aus Benzyliden-p-toluidin Tribromid. Die gleichen Körper wurden aus Benzollösung erhalten. Merkwürdig waren die Farbenercheinungen bei der Bromierung in Benzollösung. Während das Benzylidenanilindibromid gewöhnlich eine lehmgelbe Farbe besitzt, war das aus Benzollösung erhaltene ziegelrot. Die Benzollösung des Benzyliden-p-toluidins ließ auf Zusatz der ersten Tropfen Bromlösung einen gelben Niederschlag fallen, der sich aber rasch in einen roten Körper verwandelte. War ungefähr die Hälfte der Bromlösung hinzugeflossen, dann schlug die Farbe in Gelb um. Dieser Farbenwechsel war die Veranlassung, die Bromierung des Benzyliden-p-toluidins mit der Hälfte der sonst angewandten Brommenge durchzuführen. Der so gewonnene Körper war ein ziegelrotes Pulver, dessen Bromgehalt zwischen dem eines Monobromids und dem eines Dibromids lag.

Die Chloroformlösung des Benzylidenanilins lieferte ein

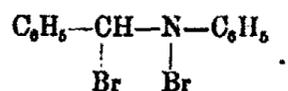
Gemisch von Dibromid und Tribromid. Eigentümlich war das Verhalten des Benzyliden-p-toluidins bei der Bromierung in dem eben erwähnten Lösungsmittel. Aus einer ziemlich verdünnten Lösung (19,5 g in 200 ccm Chloroform) fiel nach Zusatz des gesamten Broms überhaupt kein Niederschlag aus, erst auf Zusatz von Äther wurde ein dickes, gelbes Öl erhalten. Aus einer doppelt so konzentrierten Lösung schieden sich bei mehrstündigem Stehen geringe Mengen gelber, kristalliner Krusten ab, deren Bromgehalt noch über dem eines Tetrabromids lag. Aus einer noch konzentrierteren Lösung fiel sofort ein ziegelrotes Pulver aus, dessen Bromgehalt auf ein Gemisch von Di- und Tribromid hindeutete.

In Ligroinlösung lieferten Benzylidenanilin und Benzyliden-p-toluidin Produkte, deren Bromgehalt geringer war, als der der Dibromide.

Bei der Bromierung in Eisessiglösung schließlich wurde aus Benzylidenanilin ein Körper von noch geringerem Bromgehalt abgeschieden.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, daß die einwandfreiesten Körper, d. h. entweder reines Dibromid oder reines Tribromid, aus Äther oder Schwefelkohlenstofflösung erhalten werden; alle anderen untersuchten Lösungsmittel liefern entweder Gemische dieser beiden Körper oder Produkte mit geringerem oder höherem Bromgehalt. Reines Benzyliden-p-toluidindibromid wurde überhaupt nicht erhalten.

Es fragt sich nun, was für eine Konstitution den Tribromiden zukommt. Den Dibromiden, z. B. dem Benzylidenanilindibromid, darf wohl ohne weiteres eine Konstitutionsformel zugeschrieben werden, in welcher die beiden Bromatome die Stelle der doppelten Bindung einnehmen; also



Weiter ist anzunehmen, daß der Bildung des Tribromids die des Dibromids vorangeht; daraus folgt, daß in dem ersteren zwei Bromatome ebenfalls die Stelle der doppelten Bindung besetzen, und es bleibt noch übrig, die Stellung des dritten Bromatoms aufzusuchen.

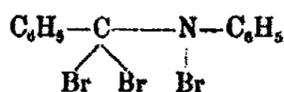
Die am nächsten liegende Annahme ist nun die, daß das

dritte Bromatom ein Wasserstoffatom ersetzt hat. Als solche ersetzbaren Wasserstoffatome kommen nur das in der Seitenkette vorhandene oder ein Kernwasserstoffatom in Betracht. Für die letztere Annahme spricht vielleicht der Umstand, daß bei der Zersetzung des Benzylidenanilintribromids durch siedenden Alkohol neben anderen Körpern Dibromanilin und aus Benzyliden-p-toluidintribromid Dibrom-p-toluidin erhalten wird.

Dagegen sprechen aber die Erfahrungen, die bei der Untersuchung des Benzylidenbenzylamintribromids gemacht wurden. Läßt man auf eine Lösung von 1 Mol. Benzylidenbenzylamin 2 Mol. Brom einwirken, dann scheidet sich ziegelrotes, krystallines Benzylidenbenzylamintribromid ab. Wird dieses mit kaltem alkoholischem Ammoniak behandelt, dann lassen sich als Reaktionsprodukte Benzylamin, Benzonitril und Bromwasserstoff nachweisen, und zwar wurden aus 60 g Tribromid 12,4 g Benzylamin und 7 g reines, zweimal fraktioniertes Benzonitril erhalten. Wenn man nun annimmt, daß bei der Reaktion 1 Mol. Benzylamin gebildet wird, müßten 14,8 g entstehen. Zieht man die bei der Verarbeitung des Reaktionsgemenges unvermeidlichen Verluste in Betracht, so dürfte die obige Annahme stimmen. Entsteht bei dieser Reaktion 1 Mol. Benzonitril, dann müßten 14,2 g gebildet werden, während nur 7 g erhalten wurden. Nun gehen bei der Aufarbeitung und bei der zweimaligen Destillation natürlich große Mengen verloren, so daß die erhebliche Differenz weiter nicht verwunderlich ist. Man darf also wohl annehmen, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylidenbenzylamintribromid 1 Mol. Benzylamin und 1 Mol. Benzonitril gebildet werden, und daß sämtliches Brom in Form von Bromwasserstoff abgespalten wird. Das dritte Bromatom ist also nicht in einen der beiden Kerne eingetreten, sondern hat seinen Platz in der Seitenkette, denn sonst müßte Brombenzylamin oder Brombenzonitril entstanden sein.

Da es nun wahrscheinlich ist, daß das Benzylidenbenzylamintribromid und die Tribromide des Benzylidenanilins und des Benzyliden-p-toluidins gleiche Konstitution haben, dürfte auch bei diesen beiden letzteren der Sitz des dritten Bromatoms in der Seitenkette sein.

Hat das dritte Bromatom ein Wasserstoffatom substituiert, dann kommt für das Benzylidenanilintribromid nur folgende Formel in Betracht:

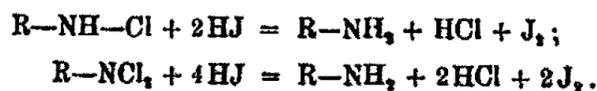


Gegen diese Formulierung spricht aber der Umstand, daß bei der Zersetzung des Körpers durch Alkohol neben anderen Körpern Dibromanilin entsteht, denn die Wanderung eines Bromatoms von einem Seitenkettenkohlenstoff in den Kern ist sehr unwahrscheinlich.

Es bleibt also nur noch die Annahme übrig, daß das dritte Bromatom in irgend einer Weise an die Seitenkette angelagert ist. Durch Elementaranalyse läßt sich das natürlich nicht ermitteln, da die hier in Betracht kommenden Differenzen viel zu gering sind. Für eine additionelle Bindung des dritten Bromatoms spricht auch der Umstand, daß bei der Darstellung des Tribromids des Benzylidenanilins und des Benzyliden-p-toluidins fast das gesamte Brom in Form von Tribromid abgeschieden wird. Diese Tatsache läßt sich schwer mit der Annahme der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom in Einklang bringen.

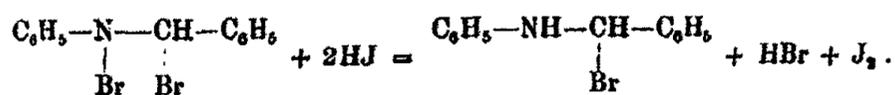
Es fragt sich nun weiter, wo das dritte Bromatom additionell gebunden ist. Die nächstliegende Annahme ist wohl die, daß es an das Stickstoffatom getreten ist, da wir ähnliche Körper, die Perhaloide tertiärer Basen, schon kennen.

Wenn das dritte Bromatom additionell gebunden ist, müßte sich diese Bindungsweise in dem Verhalten der Tribromide gegenüber Jodwasserstoffsäure zeigen. Es ist bekannt, daß Halogenamine mit am Stickstoff gebundenem Halogen bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zum Amin reduziert werden, während auf jedes Atom am Stickstoff gebundenen Halogens 1 Mol. Jod in Freiheit gesetzt wird:

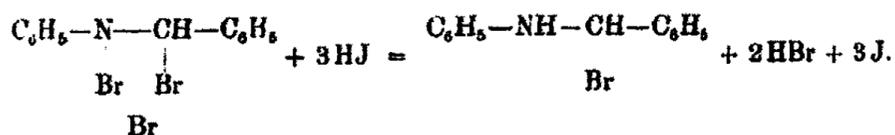


Das in Freiheit gesetzte Jod läßt sich titrieren, und man kann so die Menge des an Stickstoff gebundenen Halogens quantitativ bestimmen. Es ist nun zu erwarten, daß die

Bromide Schiffscher Basen, in denen ja Brom ebenfalls an Stickstoff gebunden ist, sich genau so verhalten, und zwar muß auf 1 Mol. Benzylidenanilindibromid 1 Mol. Jod in Freiheit gesetzt werden:



Von den Tribromiden muß, wenn das dritte Bromatom additionell gebunden ist, mehr Jod abgeschieden werden, und zwar auf ein Molekül 3 Atome Jod:



Wird Benzylidenanilindibromid mit wäßrig-alkoholischer Jodwasserstofflösung — mit wäßriger tritt keine Reaktion ein — übergossen, dann scheidet sich tatsächlich Jod ab, aber bei weitem nicht die berechnete Menge; es wurden anstatt der berechneten 23,44% nur 2,73% gefunden. Dieses Minus an Brom läßt sich darauf zurückführen, daß der größte Teil des Dibromids, bevor Reaktion mit dem Jodwasserstoff eintreten kann, in das Hydrobromid des Benzyliden-4-bromanilins umgelagert wird. Wird Benzylidenanilintribromid in derselben Weise mit Jodwasserstoff behandelt, dann wird erheblich mehr Jod abgeschieden, und zwar annähernd so viel, als wenn 1 Atom Brom an Stickstoff gebunden ist. Ähnlich verhält sich das Benzyliden-p-toluidintribromid, wenn auch hier die in Freiheit gesetzten Mengen Jod etwas geringer sind. Auch in diesen beiden letzten Fällen läßt sich das fehlende Jod auf eine vor Eintritt der Reaktion mit Jodwasserstoff erfolgende Umlagerung zurückführen. Beim Benzylidenbenzylamintribromid wird genau so viel Jod abgeschieden, wie einem am Stickstoff gebundenen Bromatom entspricht. Die Menge des abgeschiedenen Jods stimmt also auch in diesem Falle nicht mit der Annahme überein, daß das dritte Bromatom additionell gebunden ist. Eine Umlagerung erscheint in diesem Falle ausgeschlossen, da Benzylidenbenzylamintribromid sich bei schnellem Arbeiten unverändert aus siedendem Alkohol umkrystallisieren läßt. Das Verhalten des letzteren

Körpers gegen Jodwasserstoffsäure deutet darauf hin, daß das dritte Bromatom fester gebunden ist, als das am Stickstoff sitzende.

Im übrigen lassen sich die sonstigen Reaktionen der Tribromide, die Umlagerung durch Kochen mit Alkohol und die Umsetzung mit Ammoniak, noch am besten mit der Annahme in Einklang bringen, daß das dritte Bromatom additionell gebunden ist. Über die genauere Konstitution der Tribromide müssen weitere Untersuchungen, die nach Beendigung des Krieges angestellt werden sollen, Aufschluß geben.

### Experimenteller Teil.

#### Bromierung in ätherischer Lösung.

##### Benzylidenanilin.

90 g Benzylidenanilin (500 MM) wurden in 1 Liter trockenem Äther gelöst, durch Eis gekühlt und langsam innerhalb einer Stunde 80 g Brom (500 MM) unter fortwährendem Rühren hinzutropfen gelassen. Es fiel ein dicker, gelber Niederschlag aus, der sofort nach Zusatz des Broms abgesaugt, mit trockenem Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Intensiv gelbes, krystallines Pulver, welches bei 156 bis 157° unter Zersetzung schmolz. Ausbeute 92 g.

- I. 0,4768 g gaben 13,9 ccm N bei 20° und 754 mm.  
0,3548 g gaben 0,4782 g AgBr.  
II. 0,3273 g gaben 9,8 ccm N bei 20° und 754 mm.  
0,2218 g gaben 0,2984 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
N	3,34	3,29	3,38 %
Br	56,98	57,36	57,33 „

Aus dem Filtrat von den ersten 92 g fiel sofort ein citronengelber Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Citronengelbes Pulver, welches bei 203—207° schmolz. Ausbeute 20 g.

Franzen, Wegrzyn u. Kritschewsky: Bromide etc. 381

- I. 0,1398 g gaben 0,1574 g AgBr.  
 II. 0,1080 g gaben 0,1161 g AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NBr_2$ :	Gefunden:	
		I.	II.
Br	46,89	47,91	47,97 %.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 200 ccm absolutem Äther gelöst, durch Eis gekühlt und langsam eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Nach Zusatz der Bromlösung wurde noch kurze Zeit gerührt, 50 ccm absoluter Äther hinzugefügt, da der Inhalt des Kolbens vollständig erstarrt war, abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Kanariengelbes Pulver. Ausbeute 26,5 g.

- I. 0,3821 g gaben 13,9 ccm N bei 16° und 750 mm.  
 0,2752 g gaben 0,3148 g AgBr.  
 II. 0,4298 g gaben 15,7 ccm N bei 17° und 756 mm.  
 0,2438 g gaben 0,2767 g AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr_2$ :	Gefunden:	
		I.	II.
N	4,11	4,16	4,18 %.
Br	46,89	48,65	48,36 „.

Benzyliden-p-toluidin.

78 g Benzyliden-p-toluidin (400 MM) wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst, mit Eis gekühlt und innerhalb einer halben Stunde unter fortwährendem Rühren 64 g Brom (400 MM) hinzutropfen gelassen. Nachdem alles Brom eingetragen war, hatte sich eine reichliche Menge eines krystallinen Pulvers abgeschieden; die überstehende ätherische Lösung war rotbraun gefärbt; sie ließ bei weiterem Stehen noch eine reichliche Menge feiner Nadelchen fallen. Abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Tiefgelbes, krystallines Pulver, welches unter Zersetzung bei 168—169° schmolz. Ausbeute 88 g.

- I. 0,2841 g gaben 7,9 ccm N bei 18° und 760 mm.  
 0,2598 g gaben 0,3354 g AgBr.  
 II. 0,6530 g gaben 16,4 ccm N bei 18° und 760 mm.  
 0,1068 g gaben 0,1366 g AgBr.



382 Franzen, Wegrzyn u. Kritschewsky: Bromide etc.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
N	3,23	3,19	2,98 %
Br	55,14	54,94	54,69 „

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) in 200 ccm absolutem Äther gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Rötlichgelbes Pulver. Ausbeute 20,5 g.

- I. 0,2745 g gaben 8,4 ccm N bei 18° und 750 mm.  
0,3014 g gaben 0,3776 g AgBr.
- II. 0,2128 g gaben 7,0 ccm N bei 17° und 750 mm.  
0,1469 g gaben 0,1848 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
N	3,23	3,47	3,66 %
Br	55,14	53,53	53,23 „

Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung.

Benzylidenanilin.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Eis gekühlt und langsam unter Rühren eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 33 g, entsprechend 96,7% der berechneten.

- I. 0,6040 g gaben 21,3 ccm N bei 18° und 752 mm.  
0,2825 g gaben 0,3135 g AgBr.
- II. 0,7415 g gaben 26,5 ccm N bei 17° und 752 mm.  
0,1830 g gaben 0,2030 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NBr <sub>2</sub> :		I.	II.
N	4,11	4,01	4,08 %
Br	46,89	47,23	47,21 „

Benzyliden-p-toluidin.

78 g Benzyliden-p-toluidin (400 MM) wurden in 800 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Eis gekühlt und unter fortwährendem Rühren langsam eine Lösung von 64 g Brom (400 MM) in 200 ccm Schwefelkohlenstoff hinzuffießen gelassen.

Schon bei Zusatz der ersten Tropfen Bromlösung schied sich ein Niederschlag ab. Nachdem alle Bromlösung zugeflossen war, wurde noch 10 Minuten lang gerührt, dann abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Ausbeute 68 g.

Das Benzyliden-p-toluidintribromid ist ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird der Körper bei 76—80° braunrot und bei weiterer Steigerung der Temperatur rot; bei 165—170° schmilzt er zu einer klaren, rubinroten Schmelze; bei noch höherer Temperatur tritt Schwärzung ein.

- I. 0,5913 g gaben 16,6 ccm N bei 18° und 751 mm.  
0,2251 g gaben 0,2911 g AgBr.  
II. 0,3534 g gaben 10,0 ccm N bei 18° und 750 mm.  
0,4558 g gaben 0,5908 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
N	3,23	3,14	3,20 %
Br	55,14	55,03	55,12 „

Das braungelbe Filtrat von Benzyliden-p-toluidintribromid ließ sofort einen krystallinen Niederschlag fallen. Nach vierstündigem Stehen abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Ausbeute 13,6 g. Goldglänzende, gelbe Blättchen, die sich bei 100° rot färben und bei 168—172° zu einer rubinroten Flüssigkeit schmelzen.

- I. 0,3082 g gaben 8,8 ccm N bei 21° und 764 mm.  
0,5336 g gaben 0,6870 g AgBr.  
II. 0,2949 g gaben 8,3 ccm N bei 21° und 764 mm.  
0,3020 g gaben 0,3889 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NBr <sub>3</sub> :		I.	II.
N	3,23	3,25	3,20 %
Br	55,14	54,94	54,80 „

Aus dem Filtrat von dem krystallisierten Benzyliden-p-toluidintribromid fiel bei eintägigem Stehen nochmals ein krystalliner Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Gelbrote, glänzende Blättchen. Ausbeute 8 g.

- I. 0,1886 g gaben 0,2229 g AgBr.  
II. 0,0790 g gaben 0,0931 g AgBr.

384 Franzen, Wegrzyn u. Kritschewsky: Bromide etc.

Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{14}H_{13}NBr_2$ :	I.	II.
Br	45,02	50,30	50,15 %.
	55,14		

Bromierung in Benzollösung.

Benzylidenanilin.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 200 ccm Benzol gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 30 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ziegelrotes Pulver. Ausbeute 29 g.

- I. 0,2504 g gaben 8,8 ccm N bei 17° und 762 mm.  
0,1294 g gaben 0,1442 g AgBr.
- II. 0,5551 g gaben 18,5 ccm N bei 16° und 761 mm.  
0,2524 g gaben 0,2824 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{13}H_{11}NBr_2$ :	I.	II.
N	4,11	4,08	3,87 %.
Br	46,89	47,43	47,61 „ .

Benzyliden-p-toluidin.

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) wurden in 200 ccm Benzol gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Schon durch die ersten Tropfen Bromlösung wurde ein gelber Niederschlag ausgefällt, dessen Farbe aber allmählich in Rot überging. Nachdem etwa die Hälfte der Bromlösung hinzugetropft war, wurde die Masse so dick, daß sie sich kaum umrühren ließ; bei weiterem Zusatz von Bromlösung wurde sie jedoch wieder dünnflüssiger, und die ziegelrote Farbe des Niederschlages ging in Gelb über. Abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Braungelbes Pulver. Ausbeute 19 g.

- I. 0,4479 g gaben 12,8 ccm N bei 18° und 764 mm.  
0,1007 g gaben 0,1294 g AgBr.
- II. 0,5725 g gaben 16,8 ccm N bei 16° und 762 mm.  
0,2794 g gaben 0,3600 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{14}H_{13}NBr_2$ :		I.	II.
N	8,28	8,22	8,48 %
Br	55,14	54,68	54,88 „

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) wurden in 200 ccm Benzol gelöst, durch Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 8 g Brom (50 MM) in 25 ccm Schwefelkohlenstoff hinzutropfen gelassen. Schon die ersten Tropfen Bromlösung schieden einen Niederschlag ab, dessen Farbe bei weiterem Bromzufluß rot wurde. Abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 12 g.

- I. 0,5741 g gaben 23,6 ccm N bei 17° und 761 mm.  
0,2895 g gaben 0,1983 g AgBr.
- II. 0,2828 g gaben 11,3 ccm N bei 18° und 762 mm.  
0,2196 g gaben 0,1862 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{14}H_{13}NBr$ :	$C_{14}H_{13}NBr_2$ :	I.	II.
N	5,10	4,75	4,60 %
Br	29,07	36,14	36,08 „

#### Bromierung in Chloroformlösung.

##### Benzylidenanilin.

36,2 g Benzylidenanilin (200 MM) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst, mit Eis gekühlt und langsam unter Rühren eine Lösung von 32 g Brom (200 MM) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Dann wurde noch kurze Zeit gerührt, abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Hellgelbes Pulver. Ausbeute 29 g.

- I. 0,7023 g gaben 28,0 ccm N bei 19° und 766 mm.  
0,3905 g gaben 0,4855 g AgBr.
- II. 0,3255 g gaben 19,0 ccm N bei 19° und 766 mm.  
0,3119 g gaben 0,3874 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{13}H_{11}NBr_2$ :	$C_{13}H_{11}NBr_3$ :	I.	II.
N	4,11	4,59	4,54 %
Br	46,89	52,91	52,86 „

Es liegt also ein Gemisch von Benzylidenanilindibromid und Tribromid vor.

## Benzyliden-p-toluidin.

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst, durch Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Während des Zutropfens der Bromlösung ging die anfangs hellgelbe Farbe der Lösung in eine braunrote über; ein Niederschlag schied sich nicht ab. Um das eventuell gebildete Additionsprodukt zu gewinnen, wurden 350 ccm absoluter Äther hinzugefügt; unter schwacher Erwärmung schied sich ein dickes, gelbliches Öl ab, welches beim Kühlen mit Eis teilweise erstarrte. Von einer Untersuchung wurde Abstand genommen.

39 g Benzyliden-p-toluidin (200 MM) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst, durch Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 32 g Brom (200 MM) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Aus der braunroten Lösung schieden sich bei mehrstündigem Stehen allmählich gelbe, kristalline Krusten ab. Abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver. Ausbeute 4,8 g.

- I. 0,2106 g gaben 9,1 ccm N bei 17° und 764 mm.  
0,2492 g gaben 0,3952 g AgBr.  
II. 0,3088 g gaben 11,1 ccm N bei 17° und 760 mm.  
0,1910 g gaben 0,3052 g AgBr.  
III. 0,2844 g gaben 10,4 ccm N bei 16° und 760 mm.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{14}H_{13}NBr_4$ :	I.	II.	III.
N	2,74	5,01	4,14	4,23 %
Br	63,85	67,54	67,91	— "

78 g Benzyliden-p-toluidin (400 MM) wurden in 150 ccm Chloroform gelöst, durch Eis gekühlt und langsam unter Rühren 64 g Brom (400 MM), gelöst in 50 ccm Chloroform, hinzutropfen gelassen. Nach zwei Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Ziegelrotes Pulver, welches bei 144° unter Zersetzung schmolz. Ausbeute 75 g.

- I. 0,3550 g gaben 11,2 ccm N bei 19° und 757 mm.  
0,2666 g gaben 0,3194 g AgBr.  
II. 0,6082 g gaben 18,9 ccm N bei 17° und 761 mm.  
0,1248 g gaben 0,1504 g AgBr.  
III. 0,2698 g gaben 0,3272 g AgBr.

Franzen, Wegrzyn u. Kritschewsky: Bromide etc. 387

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{14}H_{13}NBr_2$ :	$C_{14}H_{13}NBr_2$ :	I.	II.	III.
N	3,94	3,23	3,59	3,61	— %
Br	45,02	55,14	50,98	51,30	51,61 „

Bromierung in Ligroinlösung.

Benzylidenanilin.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 200 ccm Ligroin gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Ligroin langsam hinzutropfen gelassen. Nach Zusatz der Bromlösung wurde noch einige Zeit gerührt, abgesaugt, mit Ligroin nachgewaschen und getrocknet. Hellziegelrotes Pulver. Ausbeute 28 g.

- I. 0,5070 g gaben 18,2 ccm N bei 17° und 752 mm.  
0,3442 g gaben 0,3441 g AgBr.  
II. 0,4894 g gaben 17,5 ccm N bei 17° und 751 mm.  
0,4515 g gaben 0,4512 g AgBr.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{13}H_{11}NBr_2$ :		I.	II.
N	4,11		4,10	4,07 %
Br	46,89		42,54	42,53 „

Benzyliden-p-toluidin.

19,5 g Benzyliden-p-toluidin (100 MM) wurden in 200 ccm Ligroin gelöst, mit Eis gekühlt und langsam unter Rühren eine Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Ligroin hinzutropfen gelassen. Abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und getrocknet. Rotgelbes Pulver. Ausbeute 24 g.

- I. 0,5481 g gaben 17,8 ccm N bei 17° und 760 mm.  
0,2480 g gaben 0,2471 g AgBr.  
II. 0,6371 g gaben 21,8 ccm N bei 17° und 762 mm.  
0,4321 g gaben 0,4335 g AgBr.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{14}H_{13}NBr_2$ :		I.	II.
N	3,94		3,78	3,96 %
Br	45,02		42,40	42,59 „

Bromierung in Eisessiglösung.

Benzylidenanilin.

18,1 g Benzylidenanilin (100 MM) wurden in 200 ccm Eisessig gelöst, mit Eis gekühlt und langsam unter Rühren eine

388 Franzen, Wegrzyn u. Kritschewsky: Bromide etc.

Lösung von 16 g Brom (100 MM) in 50 ccm Eisessig hinzutropfen gelassen. Nach Beendigung des Zutropfens noch eine halbe Stunde gerührt, abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und getrocknet. Citronengelbes Pulver. Ausbeute 19 g.

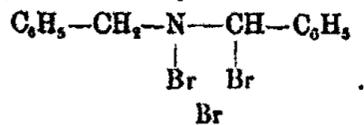
- I. 0,6485 g gaben 30,1 ccm N bei 18° und 750 mm.  
 0,3689 g gaben 0,3355 g AgBr.  
 II. 0,2915 g gaben 10,7 ccm N bei 18° und 744 mm.  
 0,7499 g gaben 0,6855 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NBr <sub>3</sub> :	I.	II.
N	4,11	5,25	5,19 %
Br	46,89	38,70	38,90 „

Darstellung von Benzylamin.

Eine Lösung von 140 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser wird mit 106 g Benzaldehyd (1000 MM) versetzt und langsam in kleinen Mengen 70 g Hydroxylaminchlorhydrat (1000 MM) unter fortwährendem Schütteln und Kühlen hinzugefügt. Die Benzaldoximnatriumlösung wird zu 1 Liter aufgefüllt und an einer Bleikathode von 200 qcm Oberfläche und einer Stromstärke von 18 Amp. reduziert, wobei durch Kühlen mit Eis die Temperatur auf 15—20° gehalten wird. Als Anodenflüssigkeit dient 10 Prozent. Natronlauge. Anfangs entwickelt sich kaum Wasserstoff; nach 6 Stunden wird die Wasserstoffentwicklung lebhaft, und es scheidet sich eine dicke, schwach gelbe Ölschicht ab. Nun wird der Strom unterbrochen, zur vollständigen Abscheidung des Benzylamins noch eine reichliche Menge Natron in der Flüssigkeit gelöst, mit Äther aufgenommen und aus der ätherischen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd benzylcarbaminsaures Benzylamin gefällt. Dieses wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und durch Destillation in Benzylamin und Kohlendioxyd zerlegt. Ausbeute 60% der berechneten.

Benzylidenbenzylamintribromid,



58,5 g Benzylidenbenzylamin (300 MM) werden in 150 ccm Chloroform gelöst, die Lösung durch Eis gekühlt und langsam

unter Schütteln eine Lösung von 96 g Brom (600 MM) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Schon die ersten Tropfen Bromlösung bewirken die Abscheidung eines ziegelroten, krystallinen Pulvers. Nachdem die gesamte Bromlösung hinzutropft ist, wird noch eine Zeitlang stehen gelassen, abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ziegelrotes, krystallines Pulver, welches bei 149° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmilzt. Ausbeute 75 g, entsprechend 58% der berechneten.

Der Körper läßt sich, wenn schnell gearbeitet wird, unverändert aus Alkohol umkrystallisieren. 4 g Tribromid wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei sofort Lösung mit rotbrauner Farbe eintrat; beim Abkühlen mit Eis schieden sich reichliche Mengen eines ziegelroten Pulvers ab. Schmp. 149°. Ausbeute 3,2 g.

- I. 0,1442 g gaben 4,4 ccm N bei 21° und 753 mm.  
 0,1602 g gaben 0,2078 g AgBr.  
 II. 0,1662 g gaben 5,0 ccm N bei 22° und 753 mm.  
 0,2074 g gaben 0,2692 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{14}H_{13}NBr_3$ :	I.	II.
N	3,23	3,51	3,45%
Br	55,14	55,20	55,24 „

#### Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

60 g Benzylidenbenzylamintribromid wurden in 500 ccm absolutem Alkohol suspendiert, durch Eis auf 2° abgekühlt und unter fortwährendem Rühren alkoholisches Ammoniak hinzutropfen gelassen, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur sich auf 2—3° hielt. Das Tribromid ging allmählich mit rotbrauner Farbe in Lösung, bei weiterem Zusatz von alkoholischem Ammoniak trat allmählich unter Abscheidung von Bromammonium Aufhellung ein; mit dem Zutropfen von alkoholischem Ammoniak wurde aufgehört, als die Lösung farblos geworden war.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit 1½ Liter Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand zweimal im Vakuum fraktioniert. Bei einem Druck von 16 mm ging der allergrößte



390 Franzen, Wegrzyn u. Kritschewsky: Bromide etc.

Teil bei 75—77° als farbloses Öl über; der Vorlauf und der Rückstand waren nur ganz geringfügig. Ausbeute 7,5 g. Das Öl roch an Benzaldehyd erinnernd. Um zu sehen, ob tatsächlich dieser Körper vorlag, wurde ein Tropfen mit kalt gesättigter Hydrazinsulfatlösung geschüttelt; das Öl blieb vollkommen unverändert, es trat auch nicht die geringste Spur einer Trübung auf. Eine qualitative Probe zeigte, daß das Öl stickstoffhaltig war; eine quantitative Stickstoffbestimmung deutete auf Benzonitril hin.

- I. 0,1982 g gaben 23,0 ccm N bei 19° und 756 mm.  
 II. 0,2850 g gaben 31,8 ccm N bei 22° und 757 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N:		I.	II.
N	13,59	13,49	13,55 %.

Um zu sehen, ob tatsächlich dieser Körper vorlag, wurden einige Gramm des Öles mit 20 Prozent Kalilauge zum Sieden erhitzt, wobei unter Ammoniakentwicklung allmählich Lösung eintrat; beim Ansäuern fielen reichliche Mengen eines farblosen Niederschlages aus, der den Schmelzpunkt der Benzoesäure zeigte. In dem Öl liegt also Benzonitril vor.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, 50 Prozent Kalilauge hinzugefügt, das abgeschiedene farblose Öl mit Äther aufgenommen und in die Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 15 g. Ein Teil wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert; farblose Blättchen, die einen auf Benzylaminchlorhydrat stimmenden Stickstoffwert gaben.

- 0,2534 g gaben 21,0 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NCl:		Gefunden:
N	9,78	9,58 %.

Der durch Kohlendioxyd erhaltene farblose Körper war also benzylcarbaminsaures Benzylamin.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylidenbenzylamintribromid entstehen mithin nebeneinander Bromwasserstoff, Benzonitril und Benzylamin.

Verhalten der Bromide gegen Jodwasserstoff.

Benzyliidenanilindibromid.

Eine abgewogene Menge Substanz wurde mit einem Gemisch von 25 ccm Kaliumjodidlösung (20 g KJ in 50 ccm Wasser) und 25 ccm 2 n-Schwefelsäure übergossen und, da kaum Reaktion eintrat, noch 50 ccm Alkohol hinzugefügt. Das Dibromid ging beim Schütteln allmählich mit brauner Farbe in Lösung. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde die klare, braune Lösung mit Thiosulfatlösung titriert.

1,7530 g verbrauchten 9,3 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berechnet für 1 N—Br:	Gefunden:
N—Br      23,44	2,73 %.

Versuche unter abgeänderten Bedingungen gaben annähernd dieselben Werte.

Benzyliidenanilintribromid.

Eine bestimmte Menge Benzyliidenanilintribromid wurde mit einer Mischung von 25 ccm Jodwasserstoffsäure (25 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,50 und 25 ccm Wasser) und 50 ccm Alkohol übergossen; beim Schütteln trat unter Abscheidung von Jod Lösung ein. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde mit Thiosulfatlösung titriert.

1,6520 g verbrauchten 70,9 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berechnet für 1 N—Br:	Gefunden:
N—Br      18,99	17,16 %.

Benzyliiden-p-toluidintribromid.

Es wurde ebenso wie vorher verfahren.

1,6800 g verbrauchten 50,5 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berechnet für 1 N—Br:	Gefunden:
N—Br      18,88	12,02 %.

Benzyliidenbenzylamintribromid.

- I. 1,6794 g verbrauchten 81,6 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- II. 1,7398 g verbrauchten 81,6 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- III. 1,7272 g verbrauchten 81,0 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berechnet für	Gefunden:		
1 N—Br:	I.	II.	III.
N—Br      18,38	18,42	18,75	18,74 %.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

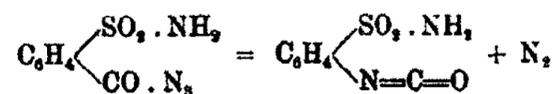
## 146. Über Hydrazide und Azide von Sulfo-carbonsäuren;

von

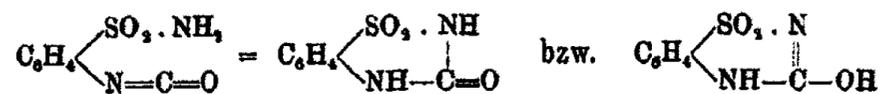
Ernst Schrader.

## II. Die Umlagerung des o-Sulfamidobenzoylazids.

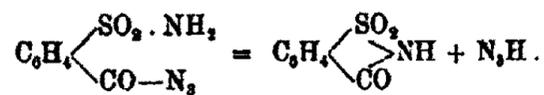
Das o-Sulfamidobenzoylazid, über das kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet wurde<sup>1)</sup>, spaltet beim Erwärmen in Lösungsmitteln leicht 1 Mol. Stickstoff ab. Geht der Prozeß in indifferenten Medien, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, vor sich, so sollte nach der Gleichung



o-Sulfamidophenylisocyanat entstehen. Dieses aber ist nicht zu fassen, sondern geht unter Ringschluß und Wanderung des einen Amidowasserstoffatoms entsprechend der Gleichung



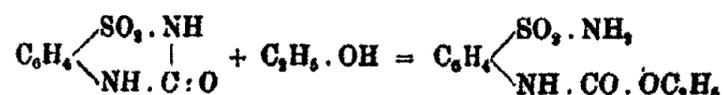
spontan in das o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid über. Dieser Ringschluß geht so schnell von statten, daß beim Kochen des Azids in Alkohol das primär entstehende Isocyanat kein Urethan liefert, sondern auch in diesem Falle ausschließlich die Ringbildung eintritt. Daneben findet in beiden Fällen in geringem Maße eine Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure und Bildung von Saccharin statt:



<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 95, 312 (1917).

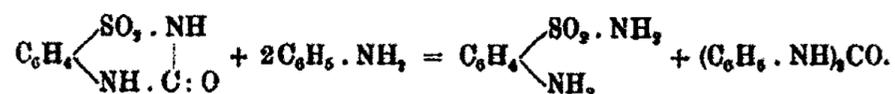
Dieser Vorgang entspricht völlig der Umlagerung von *o*-Nitrophtalsäuremonoazid in *o*-Nitroisatosäureanhydrid, die von Curtius und Semper<sup>1)</sup> beschrieben worden ist.

Das *o*-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid ist von großer Beständigkeit. Erst durch längeres Erhitzen mit absolutem Alkohol im Bombenrohr wird es unter Bildung von *o*-Sulfamidophenylurethan nach der Gleichung



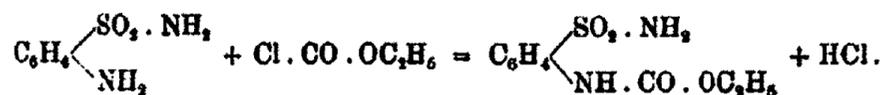
aufgespalten.

Wird es mit Anilin einige Zeit auf Siedetemperatur erhitzt, so wird die CO-Gruppe als Diphenylharnstoff herausgelöst, und es hinterbleibt das bisher noch nicht bekannt gewordene *o*-Sulfamidoanilin:



Zur Charakterisierung der neuen Base wurden das Chlorhydrat und die Benzoylverbindung dargestellt.

Erwärmt man *o*-Sulfamidoanilin mit Chlorkohlensäureäthylester, so wird unter Abspaltung von Salzsäure das eben genannte Urethan gebildet:



#### Experimentelles.

*o*-Sulfamido-phenyl-carbaminsäure-anhydrid,



1. 20 g trockenes Sulfamidobenzoylazid werden in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Menge des entweichenden Gases wird nach dem bekannten Verdrängungsverfahren in einem Meßzylinder über Wasser be-

<sup>1)</sup> Ber. 46, 1163 (1913).

### 394 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

stimmt. Nach einstündigem Sieden nimmt das Gasvolumen nicht mehr zu.

Gef. 1900 ccm Gas bei 17° und 750 mm. Auf Normalbedingungen reduziert 1820 ccm. Ber. 1982 ccm.

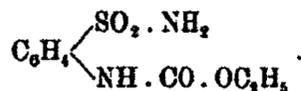
Der Rückstand wird filtriert. Er schmeckt süß, infolge beigemengten Saccharins. Nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser blieben 10 g. Der Körper krystallisiert in Prismen; er ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol oder siedendem Nitrobenzol. Aus letzterem scheidet er sich beim Abkühlen in feinen, glänzenden Nadelchen ab. Schmp. 287—288°.

0,1588 g gaben 0,2437 g CO<sub>2</sub> und 0,0437 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1185 g gaben 14,9 ccm N bei 15,5° und 715 mm.  
 0,1516 g gaben 0,1807 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S:		Gefunden:
C	42,42	42,52 %
H	3,03	3,13 "
N	14,14	13,74 "
S	16,16	16,38 "

2. 3 g o-Sulfamidobenzoylazid werden in 100 ccm absolutem Alkohol eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Es findet lebhaft Stickstoffentwicklung statt, zugleich macht sich der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar. Beim Erkalten scheiden sich krystallinische Krusten ab, die süß schmecken und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmp. 288° des o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrids zeigen. Ausbeute 1,5 g.

o-Sulfamido-phenyl-urethan,



10 g o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid werden mit 100 ccm absolutem Alkohol 9 Stunden lang im Einschlußrohr auf 125° erhitzt. Nach dem Eindampfen der weinroten Lösung hinterbleibt eine Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Nadeln bildet vom Schmelzpunkt 137°.

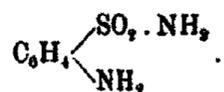
Schrader: Über Hydrazide und Azide etc. 395

2,686 mg gaben 0,268 ccm N bei 20° und 764 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_2N_2S$ :	Gefunden:
N 11,48	11,68 %.

Wird das Anhydrid mit Alkohol im offenen Gefäß erhitzt, so findet keine Veränderung statt.

o-Sulfamido-anilin,



Bringt man 20 g o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid mit 100 g frisch destilliertem Anilin zusammen, so tritt unter spontaner Erwärmung Lösung ein. Die Flüssigkeit wird zwei Stunden lang unter Rückfluß im Sieden erhalten. Beim Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt krystallinisch. Das überschüssige Anilin wird mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit ganz wenig heißem Alkohol ausgezogen. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende o-Sulfamidoanilin wird aus Wasser in derben, farblosen Krystallnadeln vom Schmp. 153° erhalten. Es ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform oder Ligroin. Behandlung mit Nitrit in salzsaurer Lösung führt zu einer Diazoverbindung, die mit R-Salz einen leuchtend roten Farbstoff bildet.

Der nach dem Extrahieren des Rohproduktes mit Alkohol hinterbleibende Rückstand zeigt nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol den Schmp. 233—234°. Er wurde dadurch und durch den Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat als Diphenylharnstoff erkannt.

Die Analyse des o-Sulfamidoanilins lieferte folgende Zahlen:

5,268 mg gaben 8,160 mg  $CO_2$  und 2,195 mg  $H_2O$ .  
 0,1757 g gaben 25,3 ccm N bei 14° und 742 mm.  
 0,2866 g gaben 0,3904 g  $BaSO_4$ .

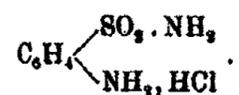
Berechnet für $C_6H_7O_2N_2S$ :	Gefunden:
C 41,86	42,24 %
H 4,65	4,66 „
N 16,28	16,41 „
S 18,60	18,70 „

4 g o-Sulfamidoanilin werden mit 10 ccm Chlorkohlensäure-äthylester versetzt und kurze Zeit erwärmt. Die bröckelige

396 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

Masse wird zur Zersetzung des überschüssigen Esters in Wasser gegossen und der Rückstand aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Der Körper wurde durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem S. 394 beschriebenen Präparat als o-Sulfamidophenylurethan identifiziert.

o-Sulfamido-anilin-chlorhydrat,

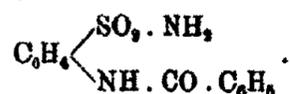


1 g o-Sulfamidoanilin wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ätzkali und Schwefelsäure eingedunstet. Der krystallinische Rückstand kann aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert werden. Das Chlorhydrat schmilzt bei 201°.

0,1898 g gaben 0,1296 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HCl}$ :		Gefunden:
Cl	17,02	16,90 %.

Benzoyl-o-sulfamido-anilin,



0,5 g o-Sulfamidoanilin, in etwas Wasser suspendiert, werden mit einem geringen Überschuß von Benzoylchlorid geschüttelt. Es bildet sich ein amorpher Kuchen, der nach dem Abpressen und Waschen mit Äther aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln, die bei 198° schmelzen.

0,2111 g gaben 18,2 ccm N bei 12° und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ :		Gefunden:
N	10,14	10,12 %.

## Über die Formulierung des Gesetzes der multiplen Proportionen;

von

D. Balarew.

In der Literatur finden wir zwei verschiedene Formulierungen des Gesetzes der multiplen Proportionen (Dalton, 1808), eine ältere und eine neuere. In der letzteren sind die Gesetze der konstanten und der multiplen Proportionen zu einem allgemeinen Gesetz miteinander verbunden. Man nimmt meist an, daß beide Fassungen die zugrunde liegenden Tatsachen richtig wiedergeben. So erwähnen manche Autoren nur die eine Formulierung, während andere beide als gleichberechtigt nebeneinander bringen.<sup>1)</sup> Eine nähere Betrachtung aber zeigt, daß die ältere Formulierung nicht allgemein gültig ist.

Die alte Fassung des Gesetzes der multiplen Proportionen lautet: Verbinden sich zwei Elemente in mehreren Verhältnissen miteinander, so stehen die mit gleich großen Gewichtsmengen des einen Elementes verbundenen Gewichtsmengen des anderen unter sich in einfachen rationalen Verhältnissen.<sup>2)</sup> Zur Erläuterung wird in den Lehrbüchern gewöhnlich die Gewichtszusammensetzung des Wassers und des Wasserstoffsperoxyds, des Kohlenoxyds und des Kohlendioxyds oder der fünf Oxyde des Stickstoffs angeführt. In diesen Fällen ist nun die alte Formulierung auch völlig zutreffend. Wir werden uns aber vergeblich bemühen, der gleichen Regelmäßigkeit auch in der Gewichtszusammensetzung zahlreicher anderer Verbindungen zu begegnen. Während z. B. in den Kohlenwasserstoffen Methan,

<sup>1)</sup> Richter, Lehrbuch der anorganischen Chemie.

<sup>2)</sup> Lehrbücher der anorganischen Chemie von Graham-Otto, Holleman, Mendelejew; Lehrbücher der allgemeinen Chemie von A. Reychler, L. Meyer, Ch. M. Vaedeyutem; Grundriß der Philosophie der Chemie von Goldstein; Geschichte der Chemie von E. v. Meyer usw.



398 Balarew: Über die Formulierung etc.

$\text{CH}_4$ , Äthylen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , und Acetylen,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , auf je 1 g Wasserstoff 3, 6 und 12 g Kohlenstoff kommen und somit das Gesetz der multiplen Proportionen ohne weiteres erkennbar ist, gilt dies nicht mehr, wenn wir folgende Kohlenwasserstoffe miteinander vergleichen:

Methan, $\text{CH}_4$ ,	enthält auf je 1 g H	3 g C
Äthan, $\text{C}_2\text{H}_6$ ,	„ „ „ 1 g H	4 g C
Propan, $\text{C}_3\text{H}_8$ ,	„ „ „ 1 g H	$4\frac{1}{2}$ g C
Hexan, $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,	„ „ „ 1 g H	$5\frac{1}{7}$ g C
Eicosan, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ,	„ „ „ 1 g H	$5\frac{16}{21}$ g C
Anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ,	„ „ „ 1 g H	$16\frac{4}{5}$ g C.

Die in diesen Kohlenwasserstoffen mit einem Verbindungsgewicht (1 g) Wasserstoff verbundenen Mengen Kohlenstoff verhalten sich zueinander wie 3 : 4 : 4,5 : 5,1428 . . . : 5,7142 . . . : 16,8. Wir sehen somit, daß die alte Formulierung zwar für eine Reihe von Verbindungen, deren man sich gewöhnlich zum Beweise des Gesetzes der multiplen Proportionen bedient, richtig ist, aber keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Um in allen Fällen zu multiplen Proportionen zu gelangen, müssen wir vielmehr bei der Berechnung von der Annahme ausgehen, daß in den Verbindungen zweier Elemente nicht nur das eine, sondern auch beide Elemente mit ganzen Vielfachen ihrer Verbindungsgewichte enthalten sein können. Dieser Forderung wird durch die neuere Fassung des Gesetzes genügt: Die Mengen der verschiedenen Elemente in der Verbindung stehen entweder direkt im Verhältnis der Verbindungsgewichte oder aber im Verhältnis einfacher Multipla derselben.<sup>1)</sup> Es dürfte sich darum empfehlen, in Zukunft das Gesetz der multiplen Proportionen nur mehr in dieser Formulierung wiederzugeben.

<sup>1)</sup> Nernst, Theoretische Chemie; Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie; Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie.