

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1917 . 12. Okt. 1917-12. Mdrz 1918.

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 la propriété intellectuelle.

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

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

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

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET
VON
OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 204.

LEIPZIG, 1917.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

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

UNTER SCHRIFTFÜHRUNG
VON
A. DARAPSKY.

BAND 96.

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 sechsundneunzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(12. Oktober 1917.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.	Seite
Hartwig Franzen und Moritz Schmidt: Über die Zersetzung der drei Äthoxyphenylhydrazine durch Salzsäure	1
Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien	26
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.	
R. Frh. von Walther und Albert B. Weinhausen: CXVII. Zur Kenntnis der Betaine und der Halogenalkylate	50
H. Rupe und A. Blechschmidt: Über α - und β -Cinensäure	59

Drittes und viertes Heft.

(12. November 1917.)

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.
J. Bredt: Über Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.) (Halbaldehyd der Camphersäure). Zweite Abhand-

	Seite
lung. Über intramolekulare Umlagerung von primären Aminen und Aminosäuren der Camphozerreihe und über die Konstitution des β -Campholids.	
Berichtigung	65
F. Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern. Zweite Mitteilung.	
I. Über den Flußpat vom Wölseberg	73
II. Über den Kupferuranit (Kupferuranglimmer, Chalkolith, Tobernit) vom Steinbruch Fuchsban bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge	77
Artur Bygdén: Über die p-Sulfosäure des Trimethylbenzylsilicans und einiger ihrer Derivate	86
J. V. Dubsy und M. Spritzmann:	
I. Die Salzbildung der Nitroso-, Nitro- und Phenyliminodiessigsäure	105
II. Die Affinitätsabsättigung der Kupfersalze der Iminosäuren	112
Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien	123

Fünftes und sechstes Heft.

(12. Dezember 1917.)

Mitteilungen aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.

Hermann Grossmann und Marie Wreschner: Über Drehungsumkehrung und anomale Rotationsdispersion	126
--	-----

O. Hinsberg: Über Valenzzentren. III.

Das periodische System	166
----------------------------------	-----

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

Wilhelm Wislicenus und Karl Schöllkopf: Über die Einwirkung von Oxalester auf β -Aminocrotonsäureester	174
--	-----

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Heidelberg.**

147. Ernst Schrader: Über Hydrazide und Azide von
Sulfocarbonstturen. III. Die Einwirkung von Hydr-
azin auf o-Cyanbenzolsulfocchlorid 180

**Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Aachen.**

- Maria Savelsberg: Nachtrag zu der Abhandlung:
Über Laurents Benzimid (Benzalbenzaldehydecyan-
hydrin-Acetal). 186

Siebentes und achtes Heft.

(15. Februar 1918.)

**Mitteilung aus dem Laboratorium des Instituts für anorga-
nische Technologie an der K. K. böhm. techn. Hochschule
in Prag.**

- Jaroslav Milbauer: Über die Reduktion von Osmium-
tetroxyd durch Chlorwasserstoff 187

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

- Alfred Benrath: Über photochemische Reaktionen in
wäßriger Lösung. II 190

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Heidelberg.**

148. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide orga-
nischer Stturen. XXXIII. Abhandlung. Theodor
Curtius und Otto Hofmann: Über die Einwirkung
von Hydrazin und salpetriger Säure auf Di- und
Triglykolamidssäureester. 202

**Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Frankfurt a. M., Institut des physikalischen Vereins.**

- Martin Freund und Adolf Schwarz: Beitrag zur
Kenntnis des Cevadins. Dritte Mitteilung . . . 236

**Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in
Miltitz bei Leipzig.**

- Heinrich Walbaum: Beitrag zur Kenntnis des japa-
nischen Pfefferminzöls 245

Neuntes bis zwölftes Heft.

(12. März 1918.)

	Seite
Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universität Heidelberg und der städtischen Handels-Hochschule Cöln.	
August Darapsky: Über Hydrazinosäuren. Erste Ab- handlung	251
I. Reduktion des Hydrazons der Brenztraubensäure sowie des Hydrazons und Azins der Phenylglyoxyl- säure. Bearbeitet von Moreshwar Prabhakar	278
II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromessig- säure, α -Brompropionsäure, α -Bromisovalerian- säure, Brommalonsäure und Phenylbromessigsäure. Bearbeitet von Moreshwar Prabhakar . . .	280
III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α - und β -Brom- β -phenylpropionsäure. Bearbeitet von Herbert Berger	801
W. Ostwald: Atomgewichte für 1918	328
Autorenregister	329
Sachregister	382
Formelregister	386





Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über die Zersetzung der drei Äthoxyphenylhydrazine
durch Salzsäure;

von

Hartwig Franzen und Moritz Schmidt.

In einigen früheren Mitteilungen konnten Hartwig Franzen und Berthold von Fürst¹⁾ zeigen, daß Aminophenylhydrazine die Neigung besitzen, an der Stelle der N—N-Bindung sehr leicht gespalten zu werden, und daß diese Eigentümlichkeit auf den Einfluß der Aminogruppe zurückzuführen ist. Es war nun vor auszusehen, daß die Phenolhydrazine bzw. die Phenolätherhydrazine ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Bei Durchsicht der Literatur zeigte sich, daß Phenol- und Phenolätherhydrazine, abgesehen von den Hydrazophenoläthern, verhältnismäßig spärlich untersucht worden waren; es fanden sich jedoch an manchen Stellen Hinweise auf ihre große Zersetzlichkeit. Am eingehendsten war noch das p-Äthoxyphenylhydrazin bearbeitet worden; da aus diesem Grunde zu schließen war, daß der Körper zu den beständigeren Phenolätherhydrazinen gehört, wurden die Äthoxyphenylhydrazine zunächst in den Bereich der Untersuchung gezogen.

Das p-Äthoxyphenylhydrazin wurde zuerst von Friedrich Stolz²⁾ durch Reduktion einer Lösung von p-Äthoxydiazobenzolchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die aus dem Chlorhydrat gewonnene freie Base färbt sich an der

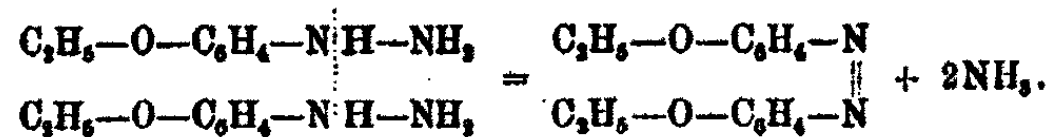
¹⁾ Ber. 46, 3965 (1914); Ann. Chem. 412, 14, 85 (1916).

²⁾ Ber. 25, 1668 (1892).

2 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

Luft bald dunkel und zerfließt allmählich; besser hält sich das aus Alkohol umkrystallisierte Chlorhydrat. Eingehender hat sich zu gleicher Zeit J. Altschul¹⁾ mit diesem Körper befaßt. Er arbeitete nach der Methode von E. Fischer. Das zunächst erhaltene p-Äthoxyphenylhydrazinsulfosaure Natrium ließ sich durch wäßrige Salzsäure nicht verseifen. Bei der Einwirkung konzentrierter Salzsäure trat intensive Rotfärbung ein, und unter Bildung eigentümlich riechender Produkte erfolgte vollständige Zersetzung. Verdünnte Salzsäure setzt die Sulfosäure in Freiheit, die in gelben Nadeln krystallisiert, sich aber bald, wahrscheinlich unter Abspaltung von 1 Mol. Schwefelsäure, in einen farblosen Körper verwandelt, in dem nach Altschul p-Diäthoxysulfophenylhydrazid vorliegt. Mit gutem Erfolg konnte jedoch die Sulfosäure durch alkoholische Salzsäure zum p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat verseift werden. Das Salz bildet, aus Wasser oder salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln; in feuchtem Zustande zersetzt es sich leicht zu dunkel gefärbten Massen, trocken ist es jedoch beständig. Eine Analyse des Körpers ist nicht angegeben. Die freie Base ist außerordentlich unbeständig; sie zersetzt sich oft schon innerhalb Tagesfrist zu einem rotbraunen Harz. Auch bei diesem Körper fehlen analytische Daten. Gegen Mineralsäuren und auch gegen organische Säuren ist das Hydrazin außerordentlich unbeständig; beim Zusammenschmelzen mit Salicylsäure auf dem Wasserbade tritt unter Gasentwicklung heftige Reaktion ein; aus dem Reaktionsprodukt konnte salicylsaures Ammon isoliert werden.

Beim Umkrystallisieren des Chlorhydrats aus salzsäurehaltigem Alkohol wurde eine tiefrote Mutterlauge erhalten, aus welcher p-Azophenetol isoliert werden konnte. Altschul ist aus diesem Grunde der Meinung, daß p-Äthoxyphenylhydrazin unter der Einwirkung von Säuren einen Zerfall in p-Azophenetol und Ammoniak nach folgender Gleichung erleidet:



¹⁾ Ber. 25, 1945 (1892).

Aus den Beobachtungen von Altschul geht schon hervor, daß das p-Äthoxyphenylhydrazin ein gegen Säuren außerordentlich empfindlicher Stoff ist.

Für die vorliegende Untersuchung wurde das p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat nach der Vorschrift von Altschul dargestellt. Die Ausbeuten sind recht befriedigende, das Salz ist aber nicht rein, sondern enthält noch beträchtliche Mengen Kochsalz. Die Reinigung kann in der im experimentellen Teil geschilderten Weise erfolgen. Zur Kennzeichnung des Körpers wurden noch einige Derivate, die Benzylidenverbindung, das Brenztraubensäurehydrazon und die Dibenzoylverbindung, die weiter nichts besonderes bieten, dargestellt.

Die o-Verbindung, welche bisher noch nicht beschrieben worden ist, konnte nach derselben Methode erhalten werden. Das Chlorhydrat ist eine farblose Krystallmasse, die sich in reinem, trockenem Zustande unverändert aufbewahren läßt, feucht sich jedoch innerhalb einer Woche zu einer rotbraunen, harzigen Masse zersetzt. Auch von diesem Körper wurden verschiedene Derivate gewonnen.

Die ebenfalls noch nicht beschriebene m-Verbindung ließ sich nicht nach der Methode von E. Fischer darstellen, da das diazosulfosaure Salz sich in wäßriger Lösung schon bei recht niedriger Temperatur unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung dunkler, harziger Massen zersetzt. Nach der Methode von V. Meyer und Lecco wurde das m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat jedoch in verhältnismäßig guter Ausbeute erhalten. Diese letztere Verbindung konnte bisher noch nicht so eingehend untersucht werden wie die beiden anderen, da die Gewinnung des m-Phenetidins eine recht langwierige ist. Die Methoden zur Bereitung dieses Körpers sind in der Literatur nur unvollständig beschrieben, weshalb wir die von uns benutzte Gewinnungsweise im experimentellen Teil ausführlich mitteilen.

Interessant ist nun das Verhalten der drei Äthoxyphenylhydrazine gegen Salzsäure.

Wird das p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat mit 2 n-Salzsäure zum Sieden erhitzt, dann färbt sich die Flüssigkeit unter heftiger Gasentwicklung tief rot. Beim Destillieren der Reaktionsmasse mit Wasserdampf geht ein farbloses Öl über, welches

4 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

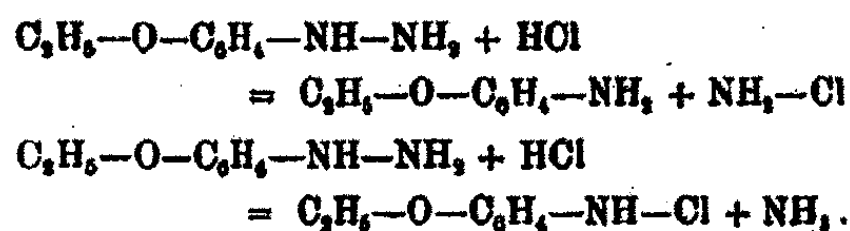
sich durch fraktionierte Destillation nicht zerlegen ließ. Jedenfalls besteht das Öl, wie die Analysen zeigen, aus einem nicht-basischen, stickstoffhaltigen und einem stickstofffreien Körper. Das Gemisch riecht ausgesprochen nach Phenetol und, da dieser Stoff bei der Zersetzung des o-Äthoxyphenylhydrazins sicher nachgewiesen werden konnte, dürfte er auch hier vorhanden sein. Aus dem Destillationsrückstand wurde eine dunkle, harzige Masse gewonnen, aus welcher sich aber nichts Krystallisierbares herausarbeiten ließ. Jedenfalls dürfte in dieser harzigen Masse neben anderen Körpern das schon von Altschul bei der Zersetzung des p-Äthoxyphenylhydrazins aufgefundene p-Azophenetol vorhanden sein. Weiter konnten in dem Destillationsrückstand noch erhebliche Mengen p-Phenetidin und Ammoniak nachgewiesen werden. Die bei der Zersetzung auftretenden Gase bestehen aus Stickstoff und Chloräthyl. Bei der Zersetzung des p-Äthoxyphenylhydrazins durch kochende Salzsäure treten neben anderen, bisher unbekannten Körpern p-Phenetidin, Phenetol, p-Azophenetol, Ammoniak, Stickstoff und Chloräthyl auf.

Ganz gleiche Verhältnisse zeigten sich bei der Zersetzung des o-Äthoxyphenylhydrazins durch kochende Salzsäure; auch hier trat beim Kochen des Chlorhydrats mit 2 n-Salzsäure unter heftiger Gasentwicklung und Dunkelfärbung Zersetzung ein. Als Zersetzungsprodukte wurden Phenetol, o-Phenetidin, Stickstoff, Ammoniak und Chloräthyl aufgefunden.

Wie läßt sich nun das Auftreten dieser verschiedenen Reaktionsprodukte erklären?

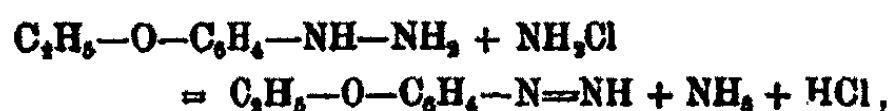
In den weiter oben erwähnten Arbeiten von Hartwig Franzen und Berthold von Fürst wurde nachgewiesen, daß Abkömmlinge der Aminophenylhydrazine sehr leicht an der N—N-Bindung unter Bildung verschiedenartiger Reaktionsprodukte gespalten werden. Ihre Entstehung ließ sich am besten durch die Annahme erklären, daß primär eine Spaltung des Hydrazins in Amin und Chloramin eintritt. Mit der gleichen Annahme läßt sich auch die Bildung der verschiedenen Körper bei der Zersetzung der Äthoxyphenylhydrazine durch Salzsäure in Übereinstimmung bringen.

1 Mol. Äthoxyphenylhydrazin zerfällt also unter der Einwirkung von Salzsäure zunächst in 1 Mol. Phenetidin und 1 Mol. Chloramin oder in 1 Mol. p-Äthoxyphenylchloramin und 1 Mol. Ammoniak:

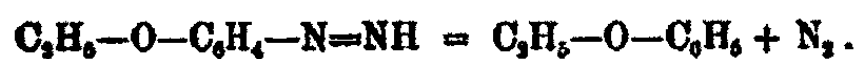


Beide Vorgänge verlaufen wahrscheinlich nebeneinander. Daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf Äthoxyphenylhydrazin tatsächlich stark oxydierende Körper, was ja die Chloramine sind, entstehen, geht aus folgendem Versuch hervor. Wird etwas p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat in Wasser gelöst, angesäuerte Jodkaliumlösung hinzugefügt und erwärmt, so färbt sich die Lösung braun, und auf Zusatz von Stärkelösung tritt tiefe Dunkelfärbung ein, die durch Zusatz von Thiosulfatlösung zum Verschwinden gebracht werden kann. Das Auftreten von Chloraminen bei der Einwirkung von Salzsäure auf aromatische Hydrazine dürfte durch diesen Versuch sichergestellt sein.

Das Chloramin reagiert nun mit noch vorhandenem Äthoxyphenylhydrazin unter Bildung von Äthoxyphenyldiimid und Ammoniak,



und das erstere zerfällt weiter in Stickstoff und Phenetol:



Ferner reagieren 2 Mol. Äthoxyphenylchloramin miteinander unter Bildung von Azophenetol und Chlorwasserstoff:



Der ganze Vorgang kompliziert sich nun noch dadurch, daß die Phenetidine und wohl auch die Äthoxyphenylhydrazine durch kochende Salzsäure in recht erheblichem Maße unter Abspaltung von Chloräthyl zu Phenolen verseift werden.

Um womöglich noch etwas weiter in den Reaktionsmechanismus einzudringen und auch noch aus anderen, weiter unten

6 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

zu erörternden Gründen wurden ferner die beim Kochen mit Salzsäure auftretenden Mengen Stickstoff und Ammoniak in der im experimentellen Teil geschilderten Weise quantitativ bestimmt. Es stellte sich heraus, daß in den meisten Fällen $\frac{1}{6}$ des Stickstoffs als Ammoniak und $\frac{1}{6}$ als elementarer Stickstoff abgespalten wird; mehrfach wurde jedoch nur $\frac{1}{6}$ des Stickstoffs in Form dieser beiden Körper aufgefunden. Schlüsse haben sich aus diesen Zahlen bisher noch nicht ziehen lassen.

Die vorliegenden Versuche zeigen, daß die N—N-Bindung in aromatischen Hydrazinen, ebenso wie durch die Amino-Gruppe, auch durch die Äthoxygruppe erheblich gelockert wird. Der Einfluß von Amino in dieser Richtung ist jedoch erheblich größer als der von Äthoxyl, da eine Zersetzung der Aminophenylhydrazine schon durch kalte Salzsäure herbeigeführt wird.

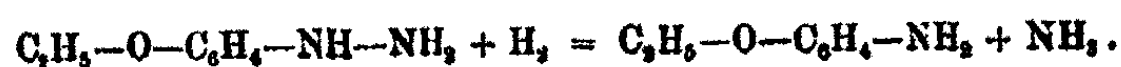
Bei der präparativen Bearbeitung der drei Äthoxyphenylhydrazine wurde die Beobachtung gemacht, daß sie sich mit erheblich verschiedener Geschwindigkeit zersetzen, und es erschien besonders reizvoll, ihre Zersetzungsgeschwindigkeit quantitativ zu bestimmen, um zu sehen, welchen Einfluß die Stellung der Äthoxygruppe auf die Festigkeit der N—N-Bindung ausübt.

Es wurde zunächst daran gedacht, durch Messung die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung oder Ammoniakbildung bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Äthoxyphenylhydrazine zu bestimmen. Aber die weiter oben erwähnten Versuche zeigten, daß dies nicht angängig ist, da die Zersetzung bei den verschiedenen Hydrazinen unter Bildung verschiedener Mengen Stickstoff und Ammoniak verläuft.

Um zu einer einwandfreien Messungsmethode zu gelangen, war es notwendig, die Zersetzung in einheitliche Bahnen zu leiten und die Bildung verschiedenartiger Körper auszuschließen. Das ließ sich auf folgendem Wege ermöglichen.

Als primäre Einwirkungsprodukte von Salzsäure auf die Äthoxyphenylhydrazine bilden sich Phenetidin, Äthoxyphenylchloramin, Ammoniak und Chloramin. Die Chloramine sind nun starke Oxydationsmittel, und es ist zu erwarten, daß, wenn sie im Entstehungszustande mit einem Überschuß eines starken Reduktionsmittels zusammentreffen, sofort Reduktion

zu Phenetidin bzw. Ammoniak eintritt, ohne daß sie vorher Gelegenheit haben, die weiter oben geschilderten Umsetzungen einzugehen. Die Einwirkung von Salzsäure auf die Äthoxyphenylhydrazine bei Gegenwart eines starken Reduktionsmittels läuft unter diesen Umständen einfach auf eine Reduktion zu Phenetidin und Ammoniak hinaus:



Bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf die Äthoxyphenylhydrazine entstehen tatsächlich als ausschließliche Reaktionsprodukte Phenetidin und Ammoniak.

Zur Messung der Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges kann man auch von vornherein zwei verschiedene Methoden — die Bestimmung des nicht verbrauchten Zinnchlorürs und die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks — ins Auge fassen. Die jodometrische Bestimmung des Zinnchlorürs ist nun mit recht großen Fehlern behaftet, und sie vergrößern sich in diesem Falle noch, weil mit einem großen Überschuß des zu bestimmenden Körpers gearbeitet werden muß. Die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks auf titrimetrischem Wege schien jedoch von vornherein ausführbar zu sein, da ja die Salze des Ammoniaks gegen Lackmus neutral, die der aromatischen Amine und Hydrazine dagegen sauer reagieren. Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche zeigen, daß es mit nach Mohr gereinigtem Lackmus als Anzeiger gelingt, Ammoniak neben den erwähnten Körpern titrimetrisch zu bestimmen und, was von besonderer Wichtigkeit für die Methode ist, daß beim Erhitzen von Äthoxyphenylhydrazin mit alkalischer Zinnchlorürlösung keine Reduktion erfolgt.

In der Reduktionsgeschwindigkeit der drei Äthoxyphenylhydrazine stellten sich nun ganz gewaltige Unterschiede heraus. Am raschesten wird die p-Verbindung reduziert. Bei 100° ist die Reduktion in 30 Minuten vollständig; nach 5 Minuten sind bei dieser Temperatur schon 84% reduziert und bei 60° in einer Stunde 51%. Bedeutend langsamer verläuft die Umsetzung bei der o-Verbindung. Bei 60° ist nach einer Stunde kaum Reduktion eingetreten, erst nach 35 Stunden erreicht sie bei dieser Temperatur einen Betrag von 40%. Noch erheblich viel langsamer wird die m-Verbindung angegriffen.

8 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

Bei 60° ist nach 22 $\frac{1}{2}$ Stunden kaum eine Reduktion zu bemerken, ebenso nach 7 Stunden bei 100°. Bei 150° sind dagegen nach 4 Stunden 88% umgesetzt.

Bei den Äthoxyphenylhydrazinen liegen die Verhältnisse also ebenso wie bei den Aminophenylhydrazinen, bei beiden Körperklassen sind die m-Verbindungen die beständigsten.

Gelegentlich der vorliegenden Untersuchung wurde auch noch die Verseifung der Phenetidine durch kochende Salzsäure untersucht. Wird p-Phenetidin mit Salzsäure gekocht, dann entweicht Chloräthyl, und es bildet sich in annähernd quantitativer Ausbeute p-Aminophenol. Von Interesse war es auch, die Verseifungsgeschwindigkeit der Phenetidine kennen zu lernen. Diese ließ sich in der Weise ermitteln, daß das beim Kochen mit Salzsäure entweichende Chloräthyl gemessen wurde. Es stellte sich heraus, daß das p-Phenetidin am raschesten verseift wird; etwas weniger rasch wird die m-Verbindung angegriffen und unverhältnismäßig viel langsamer, als die beiden eben erwähnten Körper, die o-Verbindung.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Durch die Einführung der Äthoxygruppe in den Kern des Phenylhydrazins wird, ebenso wie durch die Einführung der Aminogruppe, die Festigkeit der N—N-Bindung erheblich geschwächt.

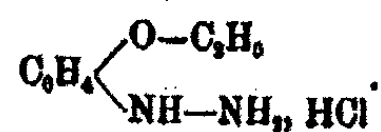
Die schwächende Wirkung der Aminogruppe ist größer als die der Äthoxygruppe.

Die Festigkeit der N—N-Bindung in den drei Äthoxyphenylhydrazinen wird am meisten durch Äthoxyl in der p-Stellung geschwächt, etwas weniger, wenn die o-Stellung besetzt wird, und unverhältnismäßig viel weniger, wenn es die m-Stellung einnimmt.

Die Untersuchungen, welche durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen wurden, werden nach seiner Beendigung fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat,



Der Körper wurde nach der Vorschrift von Altschul¹⁾ dargestellt; so gewonnen ist er jedoch nicht rein, sondern mit Natriumsalzen verunreinigt. Zur Reinigung werden 80 g des rohen Salzes in 400 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, durch Kältemischung gut gekühlt und unter Rühren 800 ccm konzentrierte Salzsäure langsam hinzutropfen gelassen. Der entstandene dicke Brei wird abgesaugt und mit 20 prozent. Salzsäure nachgewaschen. Wird die Masse im Vakuumexsiccator getrocknet, so färbt sich das Salz unter dem Einfluß der Salzsäure in kurzer Zeit rot; es ist deshalb notwendig, vor dem Trocknen die Salzsäure zu entfernen. Zu diesem Zweck wird die abgesaugte Krystallmasse mit absolutem Alkohol zu einem dicken Brei angerührt, abgesaugt, das Verfahren noch zweimal wiederholt, schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das so gewonnene salzsaure Salz ist ein farbloses, krystallines Pulver, welches sich in geschlossenen Gefäßen lange Zeit unverändert hält. Es zersetzt sich bei 165° unter starker Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit.

0,2054 g gaben 26,3 ccm N bei 24° und 763 mm.

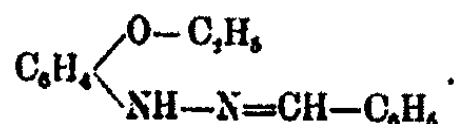
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$:

N 14,86

Gefunden:

14,77%.

Benzyliden-p-äthoxyphenylhydrazon,



19 g rohes p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden in 250 ccm kaltem Wasser gelöst, eine Lösung von 20 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser und 11 g Benzaldehyd hinzugegeben und gut durchgeschüttelt. Es bildet sich sofort ein rosenroter Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und

¹⁾ Ber. 25, 1845 (1892).

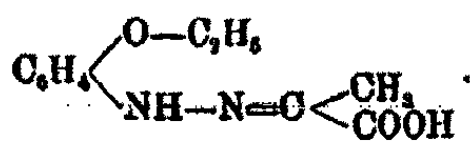
10 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

getrocknet wird. Rosenrotes Pulver; Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol rosenrote Nadelchen, die bei 124—125° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,2515 g gaben 25,4 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
N 11,67	11,70 %.

Brenztraubensäure-p-äthoxyphenylhydrazon,



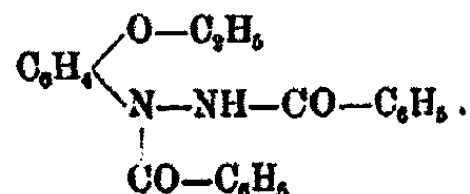
10 g rohes p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden in 200 ccm kaltem Wasser gelöst, 6 g Brenztraubensäure hinzugefügt, das Hydrazon abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver; Ausbeute 9,5 g, entsprechend 80% der berechneten. Aus 50 prozent. Alkohol gelbe Nadeln, die bei 118° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol.

0,1800 g gaben 19,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

0,2205 g gaben 24,1 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:
N 12,61	12,55 12,65 %.

Dibenzoyl-p-äthoxyphenylhydrazin,



6 g reines p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden mit 100 g Benzol und 11 g Benzoylchlorid übergossen und so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was nach ungefähr 7 Stunden der Fall ist. Die klare Lösung wird eingedampft und die rückständige, zähe Masse mit siedendem Alkohol aufgenommen. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle werden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 10 g, entsprechend 82% der berechneten. Farblose, derbe Nadelchen, die bei 146° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc. 11

0,1940 g gaben 12,4 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2$:

N 7,80

Gefunden:

8,08 7,91 %.

Verhalten gegen Salzsäure.

1. Ermittlung der Spaltungsprodukte.

150 g p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat wurden mit 1 Liter 2 n-Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis keine Öltropfen mehr mit übergingen. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieben 6 g eines gelblichen Öles, welches im Vakuum fraktioniert wurde. Bei 14 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 60–62,5° sehr kleine Fraktion
2. 62,5–65° 3,5 g
3. 95–180° 1,5 g.

Im Kolben hinterblieb wenig eines dunklen Öles. Von den Fraktionen 2 und 3 wurden Stickstoffbestimmungen gemacht.

Fraktion 2.

0,2425 g gaben 9,3 ccm N bei 18° und 758 mm.

0,2224 g gaben 8,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

Gefunden:

N 4,49 4,52 %.

Fraktion 3.

0,2118 g gaben 4,8 ccm N bei 19° und 762 mm.

Gefunden:

N 2,66 %.

Die Analysen deuten darauf hin, daß ein Gemisch einer stickstoffhaltigen und einer stickstofffreien Substanz vorliegt.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation, in welchem dunkle Massen herumschwammen, wurde nach dem Filtrieren ausgeäthert, die dunkle ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieb eine dunkle, harzige Masse, aus der nichts Krystallisiertes herausgearbeitet werden konnte.

Der ausgeätherte Destillationsrückstand wurde alkalisch gemacht, wobei eine milchige Trübung entstand, und so lange

12 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

Wasserdampf hindurchgeleitet, bis keine Öltropfen mehr mit übergingen. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	120—123°	5 g
2.	123—125°	22 g
3.	125—128°	3 g.

Im Kolben hinterblieb nur ein ganz geringfügiger, harziger Rückstand. Die Analyse des Körpers zeigte, daß p-Phenetidin vorlag.

0,2994 g gaben 25,0 ccm N bei 19° und 764 mm.

0,2564 g gaben 20,9 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON$:		Gefunden:	
N	9,79	9,81	9,84 %.

Zur weiteren Charakterisierung des p-Phenetidins wurde noch sein Acetylderivat dargestellt. 5 g wurden mit 30 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid einige Stunden lang zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die ausgeschiedene krystalline Masse aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die den Schmelzpunkt des Phenacetins 134—135° zeigten.

Das ausgeätherte Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft; es hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand von Chlorammonium.

2. Bestimmung der Ammoniakmenge.

Eine bestimmte Menge p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat wurde in 2 n-Salzsäure gelöst, die Lösung längere Zeit gekocht, die Reaktionsmasse in einen Kjeldahlkolben gespült, alkalisch gemacht, die Basen übergetrieben, in einer gemessenen Menge n/10-Salzsäure aufgefangen und die nicht verbrauchte Salzsäure mit Lackmus als Indikator zurücktitriert. Daß diese Methode zulässig ist, wird weiter unten gezeigt werden.

1,1290 g, mit 50 ccm 2 n-HCl 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt, verbrauchten 40,6 ccm n/10-HCl, entsprechend 5,03% N.

1,1284 g, mit 50 ccm 2 n-HCl 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, verbrauchten 42,4 ccm n/10-HCl, entsprechend 5,28% N.

Beim Kochen mit 2 n-Salzsäure werden aus dem p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat — mit einem Gehalt von 14,86% N

— ungefähr $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs — 4,98% — als Ammoniak abgespalten.

3. Bestimmung der Menge des elementaren Stickstoffs.

Die beim Kochen des p-Äthoxyphenylhydrazins mit Salzsäure entweichenden Gase bestehen aus Stickstoff und Chloräthyl. Zur Ermittlung der Menge des Stickstoffs wurde eine bestimmte Menge p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat mit 50 ccm 2 n-Salzsäure in einem Kohlendioxidstrom bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung zum Sieden erhitzt, die entweichenden Gase in einem Schiffschen Apparat über Kalilauge aufgefangen, das Chloräthyl in einer Buntebürette durch Waschen mit Alkohol entfernt, der Alkohol ausgewaschen und der Stickstoff gemessen.

1,7396 g gaben nach $2\frac{1}{4}$ Stunden 71,5 ccm N bei 20° und 755 mm.
1,6971 g gaben nach 3 Stunden 71,0 ccm N bei 17° und 759 mm.

Gefunden:

N 4,76 4,78 %.

Da das p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat 14,86% N enthält, entweicht beim Kochen mit Salzsäure $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs — 4,93% — als elementarer Stickstoff.

Um die unbequeme Chloräthylentwicklung zu vermeiden, wurden noch in gleicher Weise Zersetzungsversuche mit p-Äthoxyphenylhydrazinsulfosaurem Natrium und 50 ccm 2 n-Schwefelsäure ausgeführt.

2,7802 g gaben nach $2\frac{1}{2}$ Stunden 88,0 ccm N bei 17° und 751 mm.
1,8570 g gaben nach 2 Stunden 56,1 ccm N bei 18° und 752 mm.

Gefunden:

N 3,69 3,52 %.

Da das p-Äthoxyphenylhydrazinsulfosaure Natrium 10,99% N enthält, werden auch hier $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs — 3,66% — in elementarer Form entbunden.

4. Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure.

Zunächst wurde untersucht, ob sich Ammoniak neben aromatischen Aminen und Hydrazinen titrimetrisch bestimmen läßt. Als Anzeiger wurde nach Mohr gereinigtes Lackmus verwandt.

14 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

Bestimmung der Salzsäure im p-Phenetidin-
chlorhydrat.

Eine abgewogene Menge p-Phenetidinchlorhydrat wurde in Wasser gelöst, Lackmuslösung hinzugesetzt und mit n/10-Natronlauge titriert.

0,2400 g verbrauchten 13,9 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C_8H_9ONCl :

HCl 21,0

Gefunden:

21,15 %.

Bestimmung der Salzsäure im Phenylhydrazin-
chlorhydrat.

0,1726 g verbrauchten 12,8 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_6H_5N_2Cl$:

HCl 25,26

Gefunden:

25,15 %.

Bestimmung von Ammoniak neben Phenetidin.

Eine abgewogene Menge reines Chlorammonium und ungefähr 1 g p-Phenetidinchlorhydrat wurden im Kjeldahlapparat in Wasser gelöst, alkalisch gemacht, die Basen abdestilliert, in n/10-HCl aufgefangen und die nicht verbrauchte Salzsäure zurücktitriert.

0,3098 g NH_4Cl verbrauchten 57,2 ccm n/10-HCl.

0,2946 g NH_4Cl verbrauchten 55,7 ccm n/10-HCl.

Berechnet für NH_4Cl :

N 26,2

Gefunden:

26,3 26,4 %.

Bestimmung von Ammoniak neben p-Äthoxy-
phenylhydrazin.

Es wurde genau so verfahren wie vorher, nur daß anstatt des Phenetidinchlorhydrats 1 g p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat hinzugefügt wurde.

0,3378 g NH_4Cl verbrauchten 64,3 ccm n/10-HCl.

Berechnet für NH_4Cl :

N 26,2

Gefunden:

26,5 %.

Bestimmung des Ammoniaks beim Destillieren
von p-Äthoxyphenylhydrazin aus alkalischer Zinn-
chlorürlösung.

Eine bestimmte Menge p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat wurde in kalter salzsaurer Zinnchlorürlösung gelöst, sofort

alkalisch gemacht, überdestilliert, in n/10-HCl aufgefangen und zurücktitriert.

1,1582 g verbrauchten 0,1 ccm n/10-HCl.
1,1440 g verbrauchten 0,9 ccm n/10-HCl.

Gefunden:
N 0,0 0,1 %.

Unter diesen Umständen tritt also keine Reduktion des Hydrazins ein.

Nachdem durch die eben geschilderten Vorversuche gezeigt worden war, daß sich Ammoniak neben p-Phenetidin und p-Äthoxyphenylhydrazin titrimetrisch bestimmen läßt, wurde die Reduktionsgeschwindigkeit des letzteren durch salzsaure Zinnchlorürlösung untersucht.

Die für diese Versuche benutzte Zinnchlorürlösung wurde durch Lösen von 100 g Zinnchlorür in 10 Prozent. Salzsäure zu 250 ccm hergestellt. 1 ccm enthielt also 0,4 g Zinnchlorür.

Eine bestimmte Menge p-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat (ungefähr 1 g) wurde in 50 ccm 2 n-Salzsäure gelöst, eine abgemessene Anzahl Kubikzentimeter der Zinnchlorürlösung hinzugefügt und bestimmte Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt. Die Lösung wurde dann in den Destillationsapparat gespült, mit Natronlauge alkalisch gemacht, die Basen überdestilliert, in n/10-HCl aufgefangen und die nicht verbrauchte Salzsäure zurücktitriert.

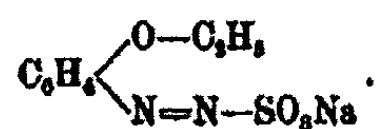
Zeit 30 Minuten. Temp. 100°. Zinnchlorürlösung 25 ccm.
1,1818 g verbrauchten 59,0 ccm n/10-HCl. Reduktion 99 %.

Zeit 5 Minuten. Temp. 100°. Zinnchlorürlösung 10 ccm.
1,1524 g verbrauchten 56,1 ccm n/10-HCl. Reduktion 84 %.

Zeit 60 Minuten. Temp. 59°. Zinnchlorürlösung 10 ccm.
1,1116 g verbrauchten 30,0 ccm n/10-HCl. Reduktion 51 %.

Zeit 30 Minuten. Temp. 60°. Zinnchlorürlösung 10 ccm.
1,1084 g verbrauchten 18,2 ccm n/10-HCl. Reduktion 81 %.

o-Äthoxydiazobenzolsulfosaures Natrium,



100 g frisch destilliertes o-Phenetidin werden in einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, durch Kältemischung gut gekühlt und mit einer

16 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

Lösung von 54 g Natriumnitrit in 250 ccm Wasser diazotiert. Diese Diazolösung wird dann mit einer durch Kältemischung und Zusatz von 100 g fein gestoßenem Eis gekühlten Lösung von 400 g krystallisiertem Natriumsulfit und 40 g Ätznatron in 1600 ccm Wasser unter Rühren langsam gemischt. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich das diazobenzolsulfosaure Salz als schwefelgelber, krystalliner Niederschlag ab, der abgesaugt, fest abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Ausbeute 160 g, entsprechend 90% der berechneten. Aus Alkohol umkrystallisiert schwefelgelbe, derbe Kryställchen, die sich bei 170°, ohne vorher zu schmelzen, unter Verpuffung zersetzen. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,2404 g gaben 23,3 ccm N bei 20° und 745 mm.

0,2150 g gaben 20,9 ccm N bei 19° und 749 mm.

0,2868 g gaben 0,0800 g Na_2SO_4 .

0,8000 g gaben 0,0840 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa}$:

N 11,08

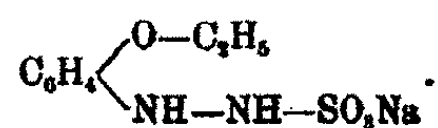
Na 9,10

Gefunden:

11,18 11,20 %

9,05 9,07 „

o-Äthoxyphenylhydrazinsulfosaures Natrium,



Das aus 100 g o-Phenetitin gewonnene feuchte o-äthoxydiazobenzolsulfosaure Natrium wird in 800 ccm heißem Wasser gelöst, von etwas Ungelöstem abfiltriert, 90 ccm Eisessig hinzugegeben und so lange in kleinen Mengen Zinkstaub unter Schütteln eingetragen, bis die gelbe Lösung farblos geworden ist; hierzu sind ungefähr 90 g Zinkstaub notwendig. Nun wird vom unveränderten Zinkstaub abfiltriert, das abgekühlte Filtrat in 800 ccm konzentrierte Kochsalzlösung gegossen und mit einem Glasstab gerieben, um die Abscheidung des sulfosauren Salzes zu beschleunigen. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 125 g, entsprechend 70% der berechneten. Aus Alkohol farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die sich an der Luft unter Rückoxydation gelb färben. Ziemlich leicht löslich in siedendem

dem Alkohol. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 205° zu einer braunen Flüssigkeit.

0,2615 g gaben 26,2 ccm N bei 20° und 750 mm.

0,1910 g gaben 18,5 ccm N bei 20° und 751 mm.

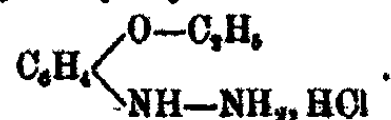
0,2720 g gaben 0,0760 g Na₂SO₄.

0,2630 g gaben 0,0788 g Na₂SO₄.

Berechnet für C₉H₁₁O₄N₃Na:

	Berechnet	Gefunden:	
N	10,99	11,10	11,15 %
Na	9,08	9,04	9,07 „

o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat,



100 g o-Äthoxyphenylhydrazinsulfosaures Natrium werden in 600 ccm siedendem Alkohol suspendiert, 120 ccm konzentrierte Salzsäure auf einmal hinzugefügt, kurze Zeit geschüttelt und vom Kochsalz abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Kühlen durch Kältemischung das Chlorhydrat aus, und nach kurzer Zeit ist das Ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 60 g, entsprechend 81% der berechneten. Aus Alkohol feine, farblose Nadeln, die sich bei 159—160° unter Aufblähen zu einer dunklen Masse zersetzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem; sehr leicht löslich in kaltem Wasser. In reinem, trockenem Zustande läßt sich der Körper unverändert aufbewahren, feucht zersetzt er sich innerhalb einer Woche zu einer dunkelbraunen, harzigen Masse.

0,2475 g gaben 32,4 ccm N bei 20° und 754 mm.

0,2490 g gaben 32,5 ccm N bei 20° und 755 mm.

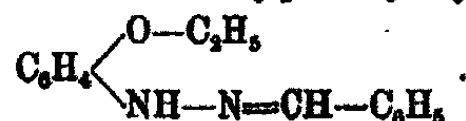
0,1491 g verbrauchten 7,78 ccm n/10-NaOH.

0,1675 g verbrauchten 8,81 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C₉H₁₁ON₂Cl:

	Berechnet	Gefunden:	
N	14,86	15,31	15,10 %
HCl	19,36	19,02	19,17 „

Benzyliden-o-Äthoxyphenylhydrazon,



5 g o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst, eine konzentrierte Lösung von 8 g Natrium-

18 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

acetat hinzugefügt, wobei sich ein flockiger Niederschlag abscheidet, und mit 8 g Benzaldehyd geschüttelt. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver; Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol schwach gelbe Nadeln, die bei 98–99° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,9355 g gaben 23,7 ccm N bei 19° und 756 mm.

0,2180 g gaben 21,9 ccm N bei 17° und 756 mm.

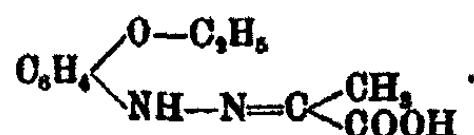
Berechnet für $C_{15}H_{15}ON_2$:

N 11,66

Gefunden:

11,70 11,76 %.

Brenztraubensäure-o-äthoxyphenylhydrazon,



10 g o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat in 200 ccm Wasser werden mit 6 g Brenztraubensäure versetzt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Gelbes Pulver; Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol gelbe, derbe Nadeln, die bei 138° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,2259 g gaben 24,5 ccm N bei 20° und 760 mm.

0,1865 g gaben 20,6 ccm N bei 22° und 755 mm.

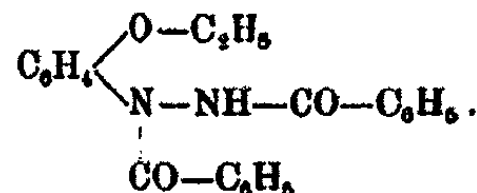
Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$:

N 12,61

Gefunden:

12,63 12,70 %.

Dibenzoyl-o-äthoxyphenylhydrazin,



6 g o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden mit 100 ccm Benzol und 11 g Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, was nach ungefähr 7 Stunden der Fall ist, zum Sieden erhitzt. Aus der klaren Lösung fällt beim Erkalten die Benzoylverbindung krystallinisch aus. Farblose, derbe Krystalle, die bei 158° schmelzen. Ausbeute 85% der berechneten. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc. 19

0,2455 g gaben 16,8 ccm N bei 19° und 760 mm.
0,2225 g gaben 15,2 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:	
N	7,80	8,00	7,98 %.

Verhalten gegen Salzsäure.

1. Ermittlung der Spaltungsprodukte.

50 g o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat wurden mit 600 ccm 2 n-Salzsäure 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung Zersetzung eintrat. Dann wurde das Reaktionsgemenge so lange mit Wasserdampf destilliert, bis keine Öltropfen mehr mit übergingen.

Das Destillat wurde ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieb 1 g eines hellen Öles, welches nach Phenetol roch. Bei 11 mm ging die Hauptmenge bei 57—58° über. Ausbeute 0,8 g. Im Kolben hinterblieb nur ein ganz geringer Rückstand.

- I. 0,1869 g gaben 0,5385 g CO_2 und 0,1850 g H_2O .
II. 0,1825 g gaben 0,5250 g CO_2 und 0,1884 g H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_8H_{10}O$:	I.	II.
C	78,69	78,58	78,46 %
H	8,20	8,08	8,11 „

In dem Körper liegt also Phenetol vor.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Es hinterblieb ein dunkles Öl, welches auch bei längerem Stehen nicht kristallisierte. Wahrscheinlich ist in diesem Öl neben anderen Körpern Azo-o-phenetol vorhanden.

Die mit Chloroform ausgeschüttelte Lösung wurde alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein helles Öl mit überging und starker Geruch nach Ammoniak auftrat. Das Destillat wurde ausgeäthert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und das rückständige Öl im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 123—128° 0,5 g
2. 128—132° 1,5 g
3. 132—137° 3,5 g.

20 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

Im Kolben blieb nur ein ganz geringer, dunkler, zähflüssiger Rückstand.

Von den Fraktionen 2 und 3 wurden Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

Fraktion 2.

0,5560 g gaben 47,8 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON$:		Gefunden:
N	9,79	9,87 %.

Fraktion 3.

0,2095 g gaben 15,8 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON$:		Gefunden:
N	9,79	8,59 %.

Fraktion 2 besteht aus reinem o-Phenetidin; in Fraktion 3 ist neben diesem Körper noch eine stickstoffhaltige Substanz vorhanden.

Das ausgeätherte Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft; in dem Rückstande konnten erhebliche Mengen Chlorammonium nachgewiesen werden.

2. Bestimmung der Ammoniakmenge.

Die Menge des beim Kochen mit Säuren gebildeten Ammoniaks wurde genau so wie bei der p-Verbindung ermittelt.

1,0128 g, mit 50 ccm 2 n-Salzsäure 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt, verbrauchten 41,6 ccm n/10-HCl, entsprechend 5,74 % N.

Beim Kochen mit Salzsäure wird aus dem o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat mit einem Gehalte von 14,86 % N ungefähr $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten.

3. Bestimmung der Menge des elementaren Stickstoffs.

Die Versuche wurden genau so angesetzt wie bei der p-Verbindung.

a) Zersetzung des o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrats.

1,1238 g gaben nach $3\frac{1}{2}$ Stunden 22,4 ccm N bei 17° und 752 mm.

1,1000 g gaben nach 4 Stunden 19,4 ccm N bei 18° und 752 mm.

Gefunden:	
N	2,33 2,08 %.

Da das o-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat 14,86% Stickstoff enthält, entweicht beim Kochen mit Salzsäure ungefähr $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs — 2,48% — in elementarer Form.

b) Zersetzung des o-Äthoxyphenylhydrazinsulfosauren Natriums.

1,1178 g gaben nach 48 Stunden 31,0 ccm N bei 18° und 751 mm.

Gefunden: N 3,21%.

Da das o-Äthoxyphenylhydrazinsulfosaure Natrium 10,99% N enthält, wird in diesem Falle ungefähr $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs — 3,66% — in elementarer Form abgespalten.

4. Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Versuche wurden ebenso angesetzt wie bei der p-Verbindung. Es wurden jedesmal auf 50 ccm 2 n-Salzsäure 10 ccm Zinnchlorürlösung angewandt.

1. 60 Minuten bei 60°.
0,8016 g verbrauchten 1,6 ccm n/10-HCl. 3,8% Reduktion.
2. 5 Stunden bei 60°.
0,8090 g verbrauchten 3,8 ccm n/10-HCl. 8% Reduktion.
3. 17 Stunden bei 60°.
0,8124 g verbrauchten 11,5 ccm n/10-HCl. 27% Reduktion.
4. 35 Stunden bei 60°.
1,1128 g verbrauchten 23,7 ccm n/10-HCl. 40% Reduktion.
5. 6 Stunden bei 100°.
1,1063 g verbrauchten 55,6 ccm n/10-HCl. 95% Reduktion.

Darstellung von m-Phenetidin.

m-Nitrophenol. 500 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden rasch in $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser gegossen, sofort 120 g technisches m-Nitroanilin eingerührt und die klare Lösung zunächst mit Wasser und dann mit einer Kältemischung gekühlt, wobei sich das m-Nitranilinsulfat in fein verteiltem Zustande abscheidet. Dann wird mit einer Lösung von 60 g Natriumnitrit in 350 ccm Wasser diazotiert und die Diazolösung in 15 Liter 10 prozent. heiße Schwefelsäure, die sich in einem großen Porzellantopf befindet, unter Umrühren eingegossen. Die Reaktionsmasse wird auf dem Dampfbade so lange erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrgenommen werden

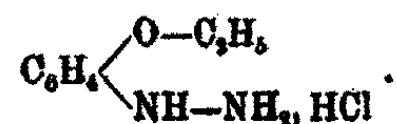
22 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

kann, was nach ungefähr 2 Stunden der Fall ist. Nach dem Abkühlen wird von etwas Harz abfiltriert und die gelbe Lösung in einem kontinuierlich arbeitenden Extraktionsapparat 48 Stunden mit Äther behandelt. Der Äther wird abdestilliert, das zurückbleibende dunkle Öl mit einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Salzsäure und Wasser ausgekocht, vom Ungelösten abgegossen und auf 50° abgekühlt, wobei sich ein dunkles Öl abscheidet, von dem die milchige Flüssigkeit abgetrennt wird. Beim vollständigen Erkalten fällt das m-Nitrophenol in derben, farblosen Nadeln aus. Mit der Mutterlauge der ersten Krystallisation wird der ölige Rückstand von neuem ausgekocht und dann genau so wie zuerst verfahren. Das Verfahren wird dann noch zweimal wiederholt. Ausbeute 60 g, entsprechend 60% der berechneten.

m-Nitrophenetol. 23 g 88 Prozent. Ätzkali werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 50 g m-Nitrophenol hinzugefügt, gut verrührt und der feinkörnige Brei des Kaliumsalzes bei 100° getrocknet. Ausbeute 60 g. Das trockene Salz wird mit 68 g Äthylbromid und 60 ccm absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt und dieser auf zwei Volhardsche Röhren verteilt, die 6 Stunden lang auf 120° erhitzt werden. Der Inhalt der Röhren wird mit Wasser versetzt, das dunkle Öl mit Äther aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt. Es hinterbleibt ein dunkles Öl, welches beim Erkalten zu einer krystallinen Masse erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt 40 g, entsprechend 70% der berechneten. Es kann ohne weitere Reinigung auf m-Phenetidin verarbeitet werden.

m-Phenetidin. 40 g rohes m-Nitrophenetol und 64 g granuliertes Zinn werden mit 150 g konzentrierter Salzsäure übergossen und die sehr stürmische Reaktion durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemäßigt. Nach dem Alkalischemachen wird das Phenetidin mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedep. 127—128° bei 11 mm. Schwach gelbes Öl; Ausbeute 20 g, entsprechend 71% der berechneten. Da es sich beim Aufbewahren sehr bald dunkel färbt, wird es am besten in Form des Chlorhydrats aufbewahrt.

m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat,

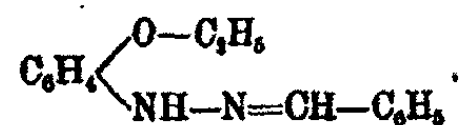


16,5 g m-Phenetidinchlorhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst, 100 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und der dicke Brei mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser unter guter Kühlung mit einer Kältemischung diazotiert. Die Diazolösung wird in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 65 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure unter fortwährendem Rühren langsam eintropfen gelassen, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein dicker Brei der Zinnchlorürdoppelverbindung des m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrats, der sofort abgesaugt wird. Das Doppelsalz wird in 500 ccm heißem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, vom Schwefelzinn abfiltriert und das Filtrat bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur im Vakuum eingedampft. Die Temperatur ist so niedrig zu halten, da sonst leicht Zersetzung eintritt. Es hinterbleibt ein gelatinöser Rückstand, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält so das m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat als farblose Masse, die sich in feuchtem Zustande sehr leicht rötlich färbt; trocken hält sich der Körper lange Zeit unverändert. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

0,1990 g gaben 23,8 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$:		Gefunden:
N	14,86	14,00 %.

Benzyliden-m-äthoxyphenylhydrazon,



5 g m-Äthoxyphenylhydrazinchlorhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst, 8 g Natriumacetat und 8 g Benzaldehyd hinzugefügt und kräftig geschüttelt, wobei sich das Hydrazon als schwach rosa gefärbte, flockige Masse abscheidet. Aus Alkohol feine, fast farblose Nadeln, die sich an der Luft sehr rasch

24 Franzen u. Schmidt: Über die Zersetzung etc.

rötlich färben, und bei 80° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.
Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,1910 g gaben 19,2 ccm N bei 16° und 755 mm.

0,2100 g gaben 21,2 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$:

N 11,66

Gefunden:

11,74 11,80%.

Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Versuche wurden ebenso ausgeführt wie die vorhergehenden.

1. 21 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 60°.

1,0928 g verbrauchten 2,6 ccm n/10-HCl. 4,4% Reduktion.

2. 7 Stunden bei 100°.

1,1158 g verbrauchten 8,5 ccm n/10-HCl. 6,0% Reduktion.

3. 4 Stunden bei 150°.

0,8695 g verbrauchten 40,7 ccm n/10-HCl. 88% Reduktion.

Verseifung der drei Phenetidine durch Erhitzen
mit Salzsäure.

20 g p-Phenetidinchlorhydrat wurden mit 20 ccm 20 prozentiger Salzsäure 100 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die sich beim Erkalten abscheidenden farblosen Krystalle wurden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge des Körpers, in welchem p-Aminophenolchlorhydrat vorliegt, gewonnen. Ausbeute 15,8 g, entsprechend 94% der berechneten.

0,2242 g gaben 19,3 ccm N bei 20° und 745 mm.

0,1925 g verbrauchten 13,2 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C_8H_9ONCl :

N 9,62

HCl 25,09

Gefunden:

9,88%

24,97 „

Zur weiteren Kennzeichnung wurde noch die Dibenzoylverbindung hergestellt. 8 g p-Aminophenolchlorhydrat wurden mit 100 ccm Benzol und 20 g Benzoylchlorid übergossen und bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die farblose Krystallmasse abgesaugt, getrocknet und mit Wasser behandelt, um eventuell

unverändertes p-Aminophenolchlorhydrat zu entfernen. Ausbeute 6,5 g, entsprechend 60% der berechneten. Aus Alkohol farblose Kryställchen, die den Schmp. 229° des Dibenzoyl-p-aminophenols zeigten.

Um ungefähr die Verseifungsgeschwindigkeit der drei Phenetidine kennen zu lernen, wurden 1,7350 g Phenetidinchlorhydrat (10 MM) mit 50 ccm 5 n-Salzsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre zum Sieden erhitzt, das Chloräthyl in einem Schiffsehen Apparat über 50 prozent. Kalilauge aufgefangen und nach einer bestimmten Zeit gemessen.

p-Phenetidin.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 38,4 ccm Chloräthyl bei 20° und 750 mm.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 38,0 ccm Chloräthyl bei 18° und 753 mm.

15,8 15,8% Verseifung.

m-Phenetidin.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 28,2 ccm Chloräthyl bei 20° und 758 mm.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 29,3 ccm Chloräthyl bei 25° und 760 mm.

11,7 12,2% Verseifung.

o-Phenetidin.

1,7350 g gaben nach 8 Stunden 1,6 ccm Chloräthyl bei 15° und 755 mm.

0,7% Verseifung.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

In meinen früheren Mitteilungen¹⁾ ging ich von der Fundamentalhypothese:

$$(C_m, H_n)k.V = n \cdot \frac{1}{4}(C, H_4)k.V + \sum w_{BW}$$

aus, welche besagt, daß die molekulare Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffes $C_m H_n$ gleich ist n mal dem vierten Teile der molekularen Bildungswärme des Methans, vermehrt um die Summe der Bildungswärmen der Kohlenstoffbindungen. Alles bei konstantem Volumen.

Mit Hilfe: 1. dieser Grundhypothese, 2. der experimentellen Bestimmungen der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe und 3. der neu entdeckten multiplen Zahlenkonstanten zwischen den Kalorienkonstanten wurden dann — innerhalb der Grenze der experimentellen Bestimmungen — u. a. die folgenden numerischen Werte für die Fundamental-konstanten der Kohlenwasserstoffe abgeleitet:

f_c = die Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoff-atoms = 129,6 = 36 · 3,6 Kal.,

f_C = die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoff-atoms = 97,2 = 27 · 3,6 Kal.,

Differenz: $w_{c..}$ = die Dissoziationswärme per Atom des Kohlenstoffmoleküls = 32,4 = 9 · 3,6 Kal.,

$f H_4 k.V$ = die Verbrennungswärme des molekularen Wasserstoffs = 68,4 = 19 · 3,6 Kal.,

und $f CH_4 k.V$ = die richtige Verbrennungswärme des Methans = 212,4 = 59 · 3,6 Kal.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 273—309, 513—544 (1904); 70, 521—559 (1904); 72, 80—104 (1905); vgl. ferner Zeitschrift „Technikern“, Helsingfors 1903—1904 und Separatdruck: „Meddelanden från Finska kemist-samfundet“ XII, 85—107, Helsingfors 1904.

Die Bildungswärme (abgekürzt: Bw) wird laut deren Definition folgendermaßen berechnet:

$$(C_m, H_n)k.V = m.fC + n/2.fH_2 k.V - fC_m H_n k.V,$$

also für das Methan:

$$(C, H_4)k.V = 97,2 + 2.68,4 - 212,4 = + 21,6 \text{ Kal.},$$

woraus:

$$\frac{1}{4}(C, H_4)k.V = + 5,4 \text{ Kal.}$$

Die Σw_{Bw} wurde für alle untersuchten Kohlenwasserstoffe < 0 gefunden, also:

endothermische Kohlenstoffbindungen.

Ferner ist offenbar:

$$+ \Sigma w_{Bw} = - \Sigma w_{Vw}$$

und umgekehrt. Da nun $\Sigma w_{Bw} < 0$ ist, muß also $\Sigma w_{Vw} > 0$ sein, das heißt: Bei der Verbrennung geben die endothermischen Kohlenstoffbindungen ihre latente Bildungswärme ab (bisweilen mit explosionsartiger Heftigkeit).

Für die numerischen Wärmewerte (bei der Verbrennung) der bei wachsender Kohlenstoffkette abnehmenden einfachen Bindungen wurde der hypothetische (aber theoretisch ziemlich wohlbegründete) Ausdruck:

$$w'_{m-1} = \frac{w_r}{4m} = \frac{7,8}{m} \text{ Kal.}$$

angenommen, nach welchem die verschiedenen einfachen Kohlenstoffbindungen, w'_{m-1} , sowie ihre Summen in verschiedenen langen Kohlenstoffketten, $\Sigma w'_{m-1}$, die folgenden numerischen Verbrennungswerte bekommen:

$$\left[w'_{m-1} = \frac{7,8}{m} \text{ Kal.} \right];$$

w'_{m-1}	$\Sigma w'_{m-1}$
für $m = 2$, $w'_1 = + 3,6 \text{ Kal.}$	$+ 3,6 \text{ Kal.} = \Sigma w'_1$
„ $m = 3$, $w'_2 = + 2,4$ „	$+ 6,0$ „ $= \Sigma w'_2$
„ $m = 4$, $w'_3 = + 1,8$ „	$+ 7,8$ „ $= \Sigma w'_3$
„ $m = 5$, $w'_4 = + 1,44$ „	$+ 9,24$ „ $= \Sigma w'_4$
„ $m = 6$, $w'_5 = + 1,2$ „	$+ 10,44$ „ $= \Sigma w'_5$
usw.	usw.

28 Lagerlöf: Thermochemische Studien.

Für die höheren Kohlenstoffbindungen wurden die folgenden Wärmewerte abgeleitet (Verbrennungswärme):

für die repetierte Bindung:

$$b_r: w_r = + 28,8 \text{ Kal.} = + 8.3,6 \text{ Kal.}$$

für die doppelte Bindung:

$$b_d: w_d = w_1' + w_r = + 32,4 = + 9.3,6 \text{ Kal.}$$

für die dreifache Bindung:

$$b_3: w_3 = w_1' + 2 \cdot w_r = + 61,2 = + 17.3,6 \text{ Kal.}$$

Da ferner

$$\Sigma w_{vw} = \Sigma w_{m-1}' + (m + 1 - n/2) \cdot w_r$$

ist, so hat man für die Grenzkohlenwasserstoffe ($w_r = 0$):

$$\Sigma w_{vw} = + \Sigma w_{m-1}'$$

wenn endlich in die Grundhypothese (1) die folgenden Werte eingeführt werden, nämlich: für $(C_m, H_n): Bw$, für $\frac{1}{4}(C, H_4)k.V$, der num. Wert: $+ 5,4 \text{ Kal.}$ und für die $\Sigma w_{Bw}: - \Sigma w_{m-1}'$ (Verbrennungswärme), so erhält die fragliche Hypothese für die Grenzkohlenwasserstoffe die Form:

$$Bw.k.V = 5,4 \cdot n - \Sigma w_{m-1}',$$

welcher Ausdruck im folgenden benutzt wird.

I. Eine neue Stütze für die Richtigkeit meiner Hypothese:

$$w_{m-1}' = \frac{w_r}{4 \cdot m} = \frac{7,2}{m} \text{ Kal.}$$

für die Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen.

Diese Stütze erhielt ich gleichzeitig mit dem Beweis meines früher nicht publizierten Satzes:

Das Verhältnis zwischen der absoluten Siedetemperatur (T) und der molekularen Bildungswärme $(C_m, H_n)k.V$ ist konstant für isomere Grenzkohlenwasserstoffe, $C_m H_n$, der Fettreihe.

Der Satz lautet algebraisch:

$$T = k \cdot B_w \quad \text{oder} \quad T = k(5,4 \cdot n - \Sigma w_{m-1}')$$

k nimmt ab, wenn das Molekulargewicht M (bzw. n) zunimmt; für isomere Kohlenwasserstoffe aber, bei denen n konstant ist, wird auch k konstant. Daraus erfolgt eine interessante und für das Studium der Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen fruchtbare Beziehung zwischen T und der $\Sigma w'_{n-1}$ in der Weise, daß T wächst, wenn die $\Sigma w'_{n-1}$ abnimmt und umgekehrt, wie aus der obenstehenden Gleichung und der untenstehenden Tabelle zu ersehen ist.

Ich beschränke mich hier auf die Betrachtung einerseits des normalen Butans und des Trimethylmethans, andererseits des normalen Pentans und des Tetramethylmethans. Die aus den Siedetemperaturen und den $\Sigma w'_{n-1}$ der normalen Kohlenwasserstoffe berechneten Konstanten k bzw. k' werden beidenfalls der Berechnung der Kohlenstoffbindungswärme, $\Sigma w'$, der betreffenden Isomeren zugrunde gelegt (vgl. die Tabelle S. 30).

Erstens wurde die Konstante k für normales Butan nach der Formel:

$$T = k(5,4 \cdot n - \Sigma w'_{n-1}),$$

woraus:

$$k = \frac{274}{54 - 7,8} = \frac{274}{46,2} = 5,931 \text{ (vgl. die Tabelle S. 30),}$$

berechnet. Mit Anwendung dieser Konstante wurde dann die $\Sigma w' (= x)$ des Trimethylmethans in der Weise berechnet:

$$256 = 5,931(54 - x), \text{ woraus } x = \Sigma w' = 10,84 \text{ Kal.}$$

In ganz analoger Weise wurde mit dem normalen Pentan und dem Tetramethylmethan verfahren, wobei k' des ersteren = 5,598 und die $\Sigma w'$ des letzteren = 14,34 Kal. gefunden wurde (vgl. die Tabelle).

Da nun alle drei bzw. vier Isogruppen: $-\text{CH}_3$ des Tri- und Tetramethylmethans als mit derselben Stärke gebunden angesehen werden müssen, so erhält man für die einfache maximale Kohlenstoffbindung w_1 die Wärmewerte:

$$\begin{array}{lcl} \text{Bei dem Trimethylmethan: } \frac{1}{3} \cdot 10,84 = 3,61 \text{ Kal.} & \} & \text{Mittel:} \\ \text{„ „ Tetramethylmethan: } \frac{1}{4} \cdot 14,34 = 3,59 \text{ „} & \} & 3,6 \text{ Kal.} \end{array}$$

Dieser Wert, 3,6 Kal., stimmt genau mit dem Werte überein, den ich früher mehrmals in verschiedener Weise für die einfache Bindung des Äthans abgeleitet habe, und er

$T = k \cdot Bw = k(5,4 \cdot n - \sum u'_m - 1).$

Kalorien.

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedep. t°	Absoluter Siedep. T°	Bw =	5,4 n	-∑ u'_m - 1	Konstante
Normales Butan	$CH_3^{w_1}CH_2^{w_2}CH_2^{w_3}CH_3$	+ 1	+ 274	+ 46,2	54,0	7,8	$k = 5,931$
Trimethylmethan	$CH_3^{w_1}CH^{w_2}(CH_3^{w_3})_3$	- 17	+ 256	+ 43,16	54,0	10,84	$k = 5,931$
Normales Pentan	$CH_3^{w_1}CH_2^{w_2}CH_2^{w_3}CH_2^{w_4}CH_3$	+ 38	+ 311	+ 55,56	64,8	9,24	$k' = 5,598$
Tetramethylmethan	$CH_3^{w_1}CH_3^{w_2}C(CH_3^{w_3})_4$	+ 9,5	+ 282,5	+ 50,46	64,8	14,94	$k'' = 5,598$

repräsentiert gleichzeitig den Maximalwert der einfachen Kohlenstoffbindung und die sogenannte „kalorische Grundzahl“, von welcher letzterer sowohl die Wärmewerte der höheren Kohlenstoffbindungen, wie die Verbrennungswärmen des amorphen und des isolierten Kohlenstoffatoms und des Wasserstoffmoleküls bei $k.V$ sowie auch die Bildungs- und Verbrennungswärmen bei $k.V$ des Methans, des Äthans und des Kohlenoxyds Multiple ausmachen.

Offenbar kann die Beziehung:

$$T = k(5,4 \cdot n - \sum w'_m - 1)$$

ebensogut für die Berechnung des Siedepunktes eines Isomeren verwertet werden, wenn nur die $\sum w'$ des fraglichen Kohlenwasserstoffs bekannt ist, aber hier war es ja die Absicht, eben die $\sum w'$ zu suchen, um mittels derselben eine Stütze für die Richtigkeit des Wertes 3,6 Kal. zu erhalten, was auch sehr gut gelang.

Durch das oben Berichtete glaube ich mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit gezeigt zu haben:

1. Daß die Beziehung:

$$T = k(5,4 \cdot n - \sum w'_m + 1)$$

für die Grenzkohlenwasserstoffe gültig, und daß k für Isomere konstant sei.

2. Daß der Maximalwert der einfachen Kohlenstoffbindung (w'_{m-1}) = 3,6 Kal. sei, sowie

3. daß meine Hypothese, $w'_{m-1} = \frac{7,2}{m}$, für die Berechnung der Wärmewerte der abnehmenden einfachen Bindungen der normalen Kohlenstoffkette ebenfalls richtig sei, indem — laut derselben — für das normale Butan:

$$\sum w'_3 = 3,6 + 2,4 + 1,8 = 7,8 \text{ Kal.}$$

und für das normale Pentan:

$$\sum w'_4 = 3,6 + 2,4 + 1,8 + 1,44 = 9,24 \text{ Kal.}$$

der Berechnung der Konstanten k und k' , sowie — mit Hilfe derselben — der $\sum w'$ der betreffenden Isomeren zugrunde gelegt wurden. Und dieses mit sehr gutem Erfolg, wie oben gezeigt wurde.

Einen ausführlichen Bericht über diese neu entdeckte Beziehung zwischen den absoluten Siedetemperaturen (T) und der molekularen Bildungswärme bei $k.V$ der Grenzkohlenwasserstoffe, $Bw = 5,4n - \sum w'_m - 1$, gedenke ich künftig zu veröffentlichen und behalte mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes vor.

II. Neue Stütze für die Richtigkeit meiner früher¹⁾ abgeleiteten numerischen Werte der Verbrennungswärmen der höheren Kohlenstoffbindungen:

$$w_2 = + 32,4 \text{ Kal.}, \quad w_3 = + 61,2 \text{ Kal.},$$

sowie des einer Komponenten beider: $w_r = + 28,8 \text{ Kal.}$

Wie bekannt veröffentlichte A. von Baeyer im Jahre 1885 seine sog. „Spannungstheorie“²⁾. Hiernach verursachen die bei der Bildung der doppelten und der dreifachen Kohlenstoffbindung vorausgesetzten Ablenkungen gegen eine gemeinsame Mittelrichtung von im ersten Falle zwei, im letzten Falle drei freien Valenzachsen des tetraedrischen Kohlenstoffatoms eine der Größe der Ablenkung entsprechende „Spannung“ der betreffenden Bindung, wodurch z. B. das Explosionsvermögen des Acetylen und vor allem der Polyacetylene erklärt werden könnte.

Da die vier Valenzrichtungen des Kohlenstofftetraeders miteinander einen Winkel um $109^\circ 28'$ bilden, so müssen offenbar die verschiedenen Ablenkungen gegen die Mittelrichtung für jede Valenzachse sein:

für die doppelte Kohlenstoffbindung: $\frac{1}{2}(109^\circ 28') = 54^\circ 44'$,
der Spannung $\frac{1}{2} \cdot w_2$ entsprechend,

und für die dreifache Kohlenstoffbindung: $180^\circ - 109^\circ 28' = 70^\circ 32'$, der Spannung $\frac{1}{3} \cdot w_3$ entsprechend,

der totalen Spannung w_2 entspricht also die totale Ablenkung $2 \cdot 54^\circ = 108^\circ$

und der totalen Spannung w_3 entspricht also die totale Ablenkung $3 \cdot 70^\circ = 210^\circ$, wenn nur ganze Grade in Rechnung gezogen werden.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 18, 2277 (1885).

Da nun $w_2 = 32,4 \text{ Kal.} = w_1' + w_r = 9 \cdot w_1' = 9 \cdot 3,6 \text{ Kal.}$ ist, so entspricht w_1' oder 3,6 Kal. Kohlenstoffbindungswärme (Spannung) einer totalen Ablenkung um $\frac{108^\circ}{9} = 12^\circ$, d. h. 6° per Valenzachse (bei einem und demselben Kohlenstoffatome). Die Ablenkung um die rückständigen $108^\circ - 12^\circ = 96^\circ$ entspricht also der Spannung (dem Wärmewerte) $w_r = 28,8 \text{ Kal.}$

Da ferner $w_3 = 61,2 \text{ Kal.} = w_1' + 2 \cdot w_r$ ist, und da die Spannung w_1' hier durch eine zusammenwirkende Ablenkung dreier Valenzrichtungen oder -achsen um je 6° (man vgl. oben) entsteht, so erfordert die einfache Kohlenstoffbindung des Acetylens für ihr Zustandekommen eine totale Ablenkung um $3 \cdot 6^\circ = 18^\circ$. Die Ablenkung der rückständigen $210^\circ - 18^\circ = 192^\circ$ entsprechen also der Spannung $2 \cdot w_r$, d. h. die Ablenkung um $192^\circ/2 = 96^\circ$ entspricht der Spannung $1 w_r$, genau wie bei der doppelten Bindung.

Untersuchen wir nun das Verhältnis zwischen der Spannung (dem Wärmewerte) und der entsprechenden Ablenkung, welche die Spannung verursacht hat, so finden wir das Verhältnis:

$$\text{für die doppelte Bindung } b_2: \frac{32,4 \text{ Kal.}}{108^\circ} = 0,3,$$

welches Verhältnis offenbar auch für die Komponenten derselben gültig ist, nämlich:

$$\text{für } w_1': \frac{3,6 \text{ Kal.}}{12^\circ} = 0,3 \quad \text{und für } w_r: \frac{28,8 \text{ Kal.}}{96^\circ} = 0,3.$$

Damit aber die Kalorienzahl, 61,2, der dreifachen Bindung im Verhältnis zu der entsprechenden totalen Ablenkung um 210° ebenfalls das Verhältnis 0,3, wie zu erwarten ist, hat, wäre ein Zuschuß zu der Spannung um 1,8 Kal. erforderlich, wodurch man:

$$\frac{(61,2 + 1,8) \text{ Kal.}}{210^\circ} = \frac{63,0 \text{ Kal.}}{210^\circ} = 0,3$$

erhalten würde. Wird aber eine solche Korrektur eingeführt, so würde die oben gegebene, sehr einleuchtende Erklärung der Ablenkungs- und Spannungsverhältnisse des Acetylens hinfällig sein. Ich halte deshalb vorläufig an der hier oben zuerst gegebenen Darstellung fest, es der weiteren Forschung über-

lassend, die Aufklärung betr. der differierenden Größe 1,8 Kal. zu schaffen. Indessen glaube ich — trotz der kleinen Unstimmigkeit bei der dreifachen Bindung — den folgenden Satz verteidigen zu können:

Das Verhältnis zwischen der Kohlenbindungs-wärme (der Spannung) und dem entsprechenden totalen Ablenkungswinkel der Valenzachsen wird durch das Verhältnis 0,8 ausgedrückt, wenn — was bei der doppelten und dreifachen Bindung zutrifft — mehrere als eine Valenzbindung, oder eine Valenzachse jedes Kohlenstoffatoms, bei dem Entstehen der Bindung mitwirken.

Gleichzeitig dürfte ich durch obige Auseinandersetzungen gezeigt haben, daß die Richtigkeit der von mir früher abgeleiteten Wärmewerte der Kohlenstoffbindungen durch das oben dargelegte konstante Verhältnis der Spannungen zu den entsprechenden Valenzablenkungen eine neue, sehr wertvolle Bestätigung gefunden hat.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

Die Konstitution des Benzols und einiger kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe, vom thermochemischen Gesichtspunkte aus betrachtet.

Nach A. v. Baeyer ist die Ringbildung diejenige Erscheinung, welche am besten geeignet ist, Auskunft über die Anordnung der Atome im Raume zu geben.¹⁾ Nimmt man mit van't Hoff an, daß die vier Valenzrichtungen des tetraedrischen Kohlenstoffatoms mit den Geraden zusammenfallen, welche den Mittelpunkt des Tetraeders mit den vier Ecken verbinden, so bilden diese Valenzachsen miteinander Winkel von $109^{\circ}28'$. Damit nun eine Ringbildung eintritt, ist eine symmetrische Ablenkung zweier Valenzachsen erforderlich, wobei eine Spannung entsteht, deren Größe mit dem Ablenkungswinkel wächst.

Die Ringe der isocyclischen Kohlenwasserstoffe werden als reguläre Polygone betrachtet. Für das Dimethylen (Äthylen), als Ring aufgefaßt, würde die Ablenkung der Valenzachsen zu parallelen Linien je $\frac{1}{2}(109^{\circ}28') = +54^{\circ}44'$ sein. Bei dem einfachsten wirklichen Polygon, dem Trimethylen, welches ein gleichseitiges Dreieck bildet, wird der Ablenkungswinkel gleich $\frac{1}{2}(109^{\circ}28' - 60^{\circ}) = +24^{\circ}44'$, für das Tetramethylen, welches ein Quadrat bildet, gleich $\frac{1}{2}(109^{\circ}28' - 90^{\circ}) = +9^{\circ}44'$, für das Pentamethylen (Eckwinkel 108°) gleich $\frac{1}{2}(109^{\circ}28' - 108^{\circ}) = 0^{\circ}44'$, alles unter der Voraussetzung, daß die Zentren der ringbildenden Kohlenstoffatome sämtlich in einer Ebene liegen.

¹⁾ Ber. 18, 2277 (1885).

Für einen planen Ring von n Kohlenstoffatomen würde die Ablenkung gleich $\frac{180^\circ}{n} - 35^\circ 16'$ sein.

Nun hat sich durch das Experiment erwiesen, daß der Gedanke v. Baeyers in seinen Grundzügen richtig ist. Äthylen (Dimethylen), das die größte Ablenkung ($+54^\circ 44'$) hat, addiert leicht Bromwasserstoff, Chlor, Brom und sogar Jod, das Trimethylen ($+24^\circ 44'$) addiert Bromwasserstoff und Brom (weniger leicht), aber nicht Jod; Kaliumpermanganat wird von Äthylen momentan entfärbt, nicht aber von Trimethylen. Tetramethylen und Pentamethylen sind ohne Einwirkung auf alle genannten Reagentien; sie haben also kleinere Spannungen als Äthylen und Trimethylen und sind beständiger. Umgekehrt werden ihre Ringe leichter geschlossen. Am leichtesten entsteht und am stabilsten ist der Pentamethylenring, dessen Ablenkung nur je $+0^\circ 44'$ ist.

Somit ist also alles in bester Übereinstimmung mit der v. Baeyerschen Spannungstheorie: je größere positive Ablenkung, desto größere Spannung, um so schwierigere Ringschließung und desto kleinere Beständigkeit des Ringes und umgekehrt. — Vom 5-Ring, dem Pentamethylen, mit kleiner, positiver Ablenkung gelangen wir zum 6-Ring, dem Hexamethylen, mit mäßiger, negativer Ablenkung ($-5^\circ 16'$), zum 7-Ring, dem Heptamethylen ($-9^\circ 33'$) und zum 8-Ring, dem Octomethylen ($-12^\circ 46'$). Der Schließung des letzteren Ringes steht indessen so außerordentlich großer Widerstand entgegen, daß das Octomethylen nur spurenweise hat gebildet werden können (Perkin jun.). Ja, schon die 7-Ringschließung ist sehr schwer, und die 6-Ringschließung erfolgt bedeutend träger als die des 5-Ringes.

Der Grad des Widerstandes gegen die Ringschließung wächst also mit der numerischen Größe der Ablenkung bei Ringen mit negativer ebenso wie bei Ringen mit positiver Ablenkung, aber der Widerstand wächst viel schneller bei der negativen Ablenkung; es muß also irgend ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Arten von Ringen bestehen.

Das Pentamethylen ($+0^\circ 44'$), wird, wie gesagt, am leichtesten gebildet, bedeutend leichter als das Hexamethylen

($-5^{\circ}16'$), wie Haworth und Perkin jun.¹⁾ gezeigt haben. Mit Natriummalonsäureester erhielten sie nämlich aus Tetra- bzw. aus Pentamethylenbromid Pentamethyldicarbonsäureester in quantitativer Ausbeute, das entsprechende Hexamethylderivat dagegen in nur geringer Menge. Und doch ist bei dem Hexamethylen der Ablenkungswinkel ($-5^{\circ}16'$) nicht groß, ja numerisch kleiner als z. B. beim Tetramethylen ($+9^{\circ}44'$), dessen Ring also gemäß der gewöhnlichen Deutung der Spannungstheorie schwieriger geschlossen werden sollte, tatsächlich aber leichter als der Hexamethylenring erhalten wird.

Weiter wird, wie schon erwähnt, der Heptamethylenring ($-9^{\circ}33'$) sehr schwierig, dagegen der Tetramethylenring ($+9^{\circ}44'$) verhältnismäßig leicht geschlossen, obgleich beide fast dieselbe numerische Ablenkung haben. Und endlich wird der Octomethylenring nur außerordentlich schwer gebildet (nur spurenweise), obgleich dessen Ablenkungswinkel ($-12^{\circ}46'$) numerisch nur ungefähr halb so groß ist, wie derjenige des Trimethylenringes ($+24^{\circ}44'$), welcher letzterer doch nach den Beobachtungen von A. Freund²⁾ und Gustavson³⁾ leicht geschlossen wird.

Diese und andere scheinbaren Widersprüche veranlaßten Perkin jun. zu dem Urteil⁴⁾, „daß die Spannungstheorie genauer ist und der Wahrheit näher kommt in bezug auf die positiven Spannungswinkel, also beim Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen, als in bezug auf die Beständigkeit von Kohlenstoffringen, für welche ein negativer Spannungswinkel in Frage kommt, wie dies beim Hexamethylen, Heptamethylen, Octomethylen usw. der Fall ist.“ —

Wo liegt nun der Grund zu dieser scheinbar geringeren Genauigkeit der „Spannungstheorie“ in bezug auf die negativen Ablenkungen? Meines Erachtens haben wir diese Ursache nicht bei dem Naturgesetz zu suchen, das zweifels-

¹⁾ Ber. 26, 2249—2250 (1899). Vgl. auch Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie II, I, 6 (1902).

²⁾ Dies. Journ. [2] 26, 867 (1882).

³⁾ Dies. Journ. [2] 36, 300 (1887); Ber. 23c, 768 (1890).

⁴⁾ Ber. 35, 2105 (1902); vgl. auch Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, S. 29 (1905).

ohne hinter der Spannungstheorie liegt¹⁾, sondern in unserer eigenen, einseitigen Deutung derselben und der Vernachlässigung des thermochemischen Gesichtspunktes. Die Kohlenstoffringe Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen sind alle Träger einer größeren oder kleineren Energiemenge (Spannung), mit deren Abnahme die Beständigkeit des Ringes wächst. Bei diesen Ringen wird eine positive Ablenkung angenommen, und das Resultat wird eine positive Behaltung von Energie sein, ein Energievorrat, der auf chemischem Wege mehr oder weniger leicht durch additive Reaktionen, Schließung des nächst größeren Ringes usw. ausgelöst wird, und der in seinem vollen Maße als freie Wärme bei der vollständigen Verbrennung der betreffenden Ringe entwickelt wird. Das Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen sind also endothermische Verbindungen, weil dieselben ausschließlich endothermische Kohlenstoffringe bzw. Kohlenstoffbindungen enthalten.

Wenn nun aber durch positive Ablenkungen endothermische Kohlenstoffringe entstehen, so dürfen wir wohl weiter annehmen, daß die entgegengesetzte Art der Ablenkung auch zu der in thermochemischer Hinsicht entgegengesetzten Art von Kohlenstoffringen führen wird, d. h.:

durch negative Ablenkungen entstehen exothermische Ringe, wenn überhaupt ein planer Ring entsteht. Eine solche Annahme scheint von anderer Seite bisher noch nicht gemacht worden zu sein.²⁾

Hiermit hängt zusammen, daß in der Regel bei der Diskussion der Spannungstheorie die Ablenkungswinkel mehr wie arithmetische Zahlenwerte als wie algebraische Quantitäten betrachtet worden sind; die Vorzeichen sind freilich immer angegeben worden, aber ohne ihnen eine weitere Bedeutung zuzuschreiben. Man begnügte sich damit zu sagen:

¹⁾ Das Gegenteil wird von Aschan vermutet; a. a. O. S. 80.

²⁾ Vgl. jedoch Friedrich Goose, „Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe“, Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, III. Band (1899), S. 8 Anm. 2 (betr. des 7-Ringes).

„Die Ablenkung erfolgt hier nach der anderen Seite hin,“ als man zu der negativen Ablenkung $-5^{\circ}16'$ des 6-Ringes gelangte, ob aber dies „nach der anderen Seite hin“ event. von irgend welcher tief einschneidender Änderung im Charakter der Kohlenstoffbindung bzw. des Kohlenstoffringes begleitet ist, wurde, wenn überhaupt, vom stereochemischen, nicht aber vom thermochemischen Gesichtspunkte aus erörtert.

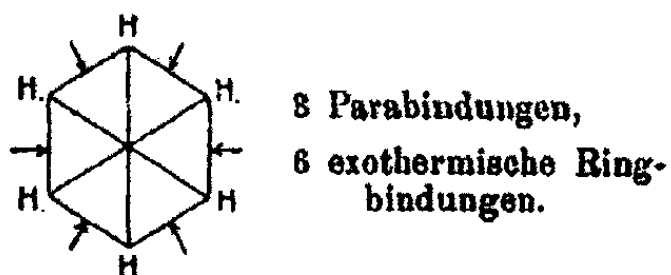
In Meyer-Jacobsons ausgezeichnetem „Lehrbuch der organischen Chemie“ II, I, S. 5 (1902), heißt es: „Bei weiter wachsender Gliederzahl (n) wächst auch der Ablenkungswinkel ($\alpha = \frac{180^{\circ}}{n} - 35^{\circ}16'$) stetig und würde z. B. für den gesättigten Ring von 20 Kohlenstoffatomen den Betrag $-26^{\circ}16'$ erreichen. Je größer der Ablenkungswinkel ist, um so stärker sollte die Spannung im geschlossenen Ring sein; um so schwerer sollte er sich demgemäß schließen, um so leichter sprengen lassen.“¹⁾ Letzteres betr. der leichteren Sprengung gilt nun meiner Auffassung nach nur für positive (entsprechend endothermischen), aber nicht für negative Ablenkungen (entsprechend exothermischen Kohlenstoffbindungen). Die exothermischen Ringe müssen vielmehr umgekehrt desto weniger leicht gesprengt werden, je numerisch größer der Ablenkungswinkel ist.

Die neue Annahme exothermischer Kohlenstoffbindungen in ebenen 6-Ringen führt zu zwei wichtigen Ergebnissen: Einmal wird dadurch die v. Baeyersche Spannungstheorie in ihrer Anwendbarkeit erweitert, dann aber liefert sie uns auch den Schlüssel zur Lösung des Benzolproblems.

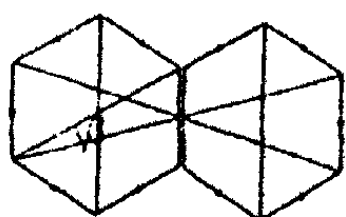
Daß das Hexamethylen tatsächlich ein ebener, also exothermischer Ring sei, scheint mir zurzeit, auf Grund dessen hoher Verbrennungswärme und auch zufolge rein mechanischer Gesichtspunkte, schwierig zu behaupten. Dagegen unterliegt es keinem Zweifel, daß der Benzolring ein ebener, exothermischer Ring ist, und ich werde im folgenden den thermochemischen Beweis für diese meine Auffassung liefern. Außer der Konstitution des Benzols werde ich dabei auch die Konstitution der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Phenanthren und Anthracen erörtern.

¹⁾ Von dem Verfasser gesperrt gedruckt.

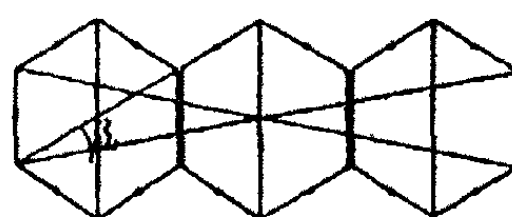
Im Benzol sind sechs exothermische Ring- und drei endothermische Parabindungen anzunehmen, entsprechend der Formel von Claus; die Pfeile sollen den nach innen gerichteten Druck im Mittelpunkte jeder exothermischen Bindungslinie markieren.



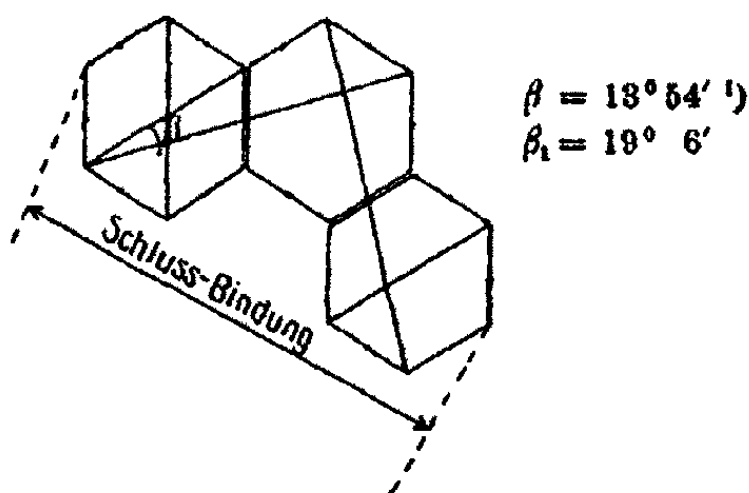
Für das Naphtalin, das Phenanthren und das Anthracen schlage ich folgende Formeln vor:



1 Doppelbindung,
2 Parabindungen (innere),
2 Querverbindungen,
10 exotherm. Ringbindungen.



2 Doppelbindungen,
3 Parabindungen (innere),
2 Querverbindungen,
14 exotherm. Ringbindungen.



2 Doppelbindungen,
2 Parabindungen (innere),
2 Querverbindungen,
1 Schlußbindung,
14 exothermische Ringbindungen.

¹⁾ Wegen der Ablenkung der Querverbindungen aus der diagonalen (para-) Valenzachsebene bringe ich für die Querverbindungen eine Cosinus-Korrektur als Faktor an, also bei Naphtalin und Phenanthren: $\cos 13^\circ 54' = 0,97$, bei Anthracen: $\cos 19^\circ 6' = 0,945$.

Alle Parabindungen (in den vier Kohlenwasserstoffen) sowie die beiden Querbindingen im Naphtalin und im Phenanthren haben, jede Gruppe für sich, dieselbe Länge und denselben Wärmewert in kg-Kal. Die exothermischen Bindungen der Umrisse sind überall gleichwertig.

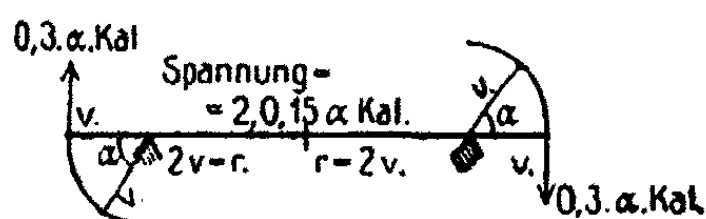
Durch Vergleichung der früher von mir abgeleiteten Wärmewerte der Kohlenstoffbindungen mit den entsprechenden Ablenkungen in ganzen Graden (ohne Minuten) erhielt ich das Verhältnis 0,3, das ich das „kalorigone“ Verhältnis nenne, weil man bei dessen Berechnung von Kalorienzahl zu Ablenkungswinkel geht. Da man indessen im Gegenteil gewöhnlich von Ablenkungswinkel zu Kalorienzahl vorzugehen hat, so benutze ich das Verhältnis 0,3 als Faktor und nenne denselben den „gonokalorischen“ Faktor. Beispiel:

$$\frac{32,4 \text{ Kal.}}{108^\circ} = 0,3; \quad 2 \cdot 0,3 \cdot (-5^\circ 16') = -3,16^1) \text{ Kal.}$$

gleich dem Wärmewert einer exothermischen Ringbindung im Benzol, im Naphtalin usw.

Die Valenzachsenlänge nenne ich v und nehme einfache Additivität an bezüglich des Wärmewertes einer Bindung im Verhältnis zu den zwei gleichen Wärmewerten (tangentiell gedacht) in den Endpunkten der zwei Valenzachsen (für die inneren Bindungen nach außen gerichtet).

Für die Berechnung der Spannungen im Mittelpunkte der Bindungslinie aus den tangentiellen Spannungen in den Endpunkten der nächstliegenden Valenzachsen habe ich das Prinzip der zweiarmigen Hebelstange als gültig gefunden, also z. B. für die Parabindung des Benzols:



¹⁾ Eine Valenzachsenablenkung von $\pm g^\circ m' \left(= \left(g + \frac{m}{60} \right)^\circ \right)$ entspricht $\pm \left(0,3 \times g + \frac{m/2}{100} \right)$ Kal. Die Ablenkung ist positiv, wenn der Valenzwinkel durch die Ablenkung numerisch verkleinert, negativ, wenn der Valenzwinkel durch die Ablenkung numerisch vergrößert wird.

42 Lagerlöf: Thermochemische Studien.

Da im Benzol (hypothesenfrei)

$$\alpha = \frac{1}{2} \cdot (109^\circ 28') = + 54^\circ 44'$$

ist, so wird der Wärmewert der Parabindung gleich

$$2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,3 (54^\circ 44') = + 16,42 \text{ Kal.},$$

wenn keine Zwangsablenkung (vgl. S. 43) angenommen wird.

Aus der Verbrennungsgleichung bei konstantem Druck:

$$f C_m H_n = \sum w + \text{red. } f,$$

worin $\text{red. } f = 97,2m + 28,8n + (n/2 + 2) \times 0,29$

ist, und deren Werte in einer Tabelle ausgerechnet sich vorfinden, erhält man die f Benzol folgendermaßen:

Berechnung ohne Rücksicht auf „Zwangsablenkung“ (vgl. S. 43):

(Beispiel). Ber. f Benzol:

$$6 \text{ Ringbindungen} = 6 \cdot (- 3,16) = - 18,96 \text{ Kal.}$$

$$8 \text{ Parabindungen} = 8 \cdot (+ 16,42) = + 49,28 \text{ „}$$

$$\text{Tot. } \sum w = + 30,30 \text{ Kal.}$$

$$\text{Red. } f \text{ (aus Tab.)} = + 757,45 \text{ „}$$

$$\text{Ber. } f \text{ Benzol (gasf.)} = 787,75 \text{ Kal.}$$

$$- w \text{ Dampf} = - 7,20 \text{ „}$$

$$\text{Ber. } f \text{ Benzol (fl.)} = 780,55 \text{ Kal.}$$

$$\text{Exp. } f \text{ Benzol} = \begin{cases} 799,9 \text{ Th. (zu hoch), gasf.} \\ 785,1 \text{ B. gasf.} \\ 788,0 \text{ St., Ro., H., gasf.} \\ 779,7 \text{ St., Kl., La., fl.} \\ 780,3 \text{ St., Ro., H., fl.} \\ 783,8 \text{ Ri., Je., fl. (?) } \\ 781,7 \text{ Roth, unv. fl.} \\ 784,1 \text{ B. Thermochemie II, gasf.} \end{cases}$$

(Beispiel). Ber. f Toluol (gasf.).

$$\text{Tot. } \sum w \text{ des Benzols} = + 30,30 \text{ Kal. (man vergl. oben)}$$

$$1 \text{ CH}_3\text{-Bindung} = + 3,60 \text{ „}$$

$$\text{Tot. } \sum w \text{ des Toluols} = + 33,90 \text{ Kal.}$$

$$+ \text{Red. } f C_7H_8 \text{ (Tab.)} = + 912,54 \text{ „}$$

$$\text{Ber. } f \text{ Toluol} = 946,44 \text{ Kal. (gasf.)}$$

$$- w \text{ Dampf} = - 7,70 \text{ „}$$

$$\text{Ber. } f \text{ Toluol} = 938,74 \text{ Kal.}$$

$$\text{Exp. } f \text{ Toluol (fl.)} = \begin{cases} 934,4 \text{ St., Ro., H (4)} \\ 934,6 \text{ Roth, unv.} \\ 939,2 \text{ Schmdl.} \end{cases}$$

Wenn man bei der Berechnung der Verbrennungswärme des Benzols und des Toluols die „Zwangsablenkung“ der äußeren Paravalenzachsen berücksichtigt, so erhält man:

Ber. f Benzol (gasf.) = 783,01 und Ber. f Toluol (fl.) = 834,0 Kal., nachdem je 4,74 Kal. abgezogen worden sind.

Als ich vor etwa 11 Jahren mit der Berechnung der Verbrennungswärme des Benzols usw. beschäftigt war, kannte ich nur die Werte von Berthelot 784,1 (gasf.) und Stohmann 779,7 (fl.), den von Thomsen 799,9 (gasf.) betrachtete ich als fehlerhaft. Bei meinen Berechnungen der Wärmetönungen der Kohlenstoffbindungen bemerkte ich bald, daß die Σw der Parabindungen um 3—4 Kal. zu hoch wurde. Die Verbrennungswärme, f , wurde etwa 787—788 Kal. anstatt 783—784 Kal. Ich kam zu dem Schlusse, daß der äußere Valenzwinkel, $+54^{\circ}44'$, zu groß war, daß er möglicherweise um den Betrag der exothermischen Ringvalenzablenkung ($-5^{\circ}16'$) zu vermindern sei: $54^{\circ}44' - 5^{\circ}16' = 49^{\circ}28' = 2 \cdot 24^{\circ}44'$ (vgl. das Trimethylen). D. h., ich nahm eine endothermische „Zwangsablenkung“ an bei dem äußeren Valenzpaare, ehe die Bindung der einen Valenz eintrat. Nun macht eine Ablenkung von $+5^{\circ}16'$ bei den drei Parabindungen den Betrag:

$$3[2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,8(+5^{\circ}16')] = +3 \cdot 1,58 = +4,74 \text{ Kal.}$$

aus, und mit diesem Abzug stimmte die ber. f mit Berthelots Wert gut überein. Ich rechnete dann ausschließlich mit dieser „Zwangsablenkung“ und bekam gute Werte, auch für Toluol, Mesitylen und später auch für die kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die „Zwangsablenkung“ bot zugleich eine Erklärung für die größere Reaktivität der sechs Benzolwasserstoffatome. Weitere Folgerungen zog ich damals nicht. Erst in den letzten Jahren habe ich die „Zwangsablenkung“ auch vom stereochemischen Gesichtspunkte aus näher betrachtet und schloß so zunächst, daß umgekehrt wie beim Benzol beim Äthylen die zwei äußeren Valenzpaare stark exothermisch abgelenkt seien. Diese Vorstellung steht nun mit der bekannten Unfähigkeit des Halogenatoms der Vinylhalogenide zu doppelten Umsetzungen in bestem Einklang. Ein gleiches muß aber auch für das Trimethylen gelten, wenn auch entsprechend der

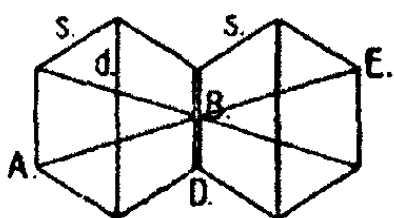
kleineren Ablenkung der Valenzen (24° statt beim Äthylen 54°) in geringerem Grade. Nun ist in der Tat z. B. das Dichlortrimethylen nach den Beobachtungen von Gustavson¹⁾ eine sehr beständige Verbindung, die von Zinkstaub und Alkohol nicht angegriffen wird und selbst bei längerem Erhitzen mit Natrium auf 140° noch keine Veränderung erleidet. Vermutlich dürfte die neue Zwangsablenkungshypothese sich auch zur Erklärung anderer bisher rätselhafter Reaktionserscheinungen als fruchtbar erweisen.

Neue Ableitung

der Σ innere Bindungen und der Verbrennungswärme, f , bei konstantem Druck der Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Phenanthren und Anthracen unter der Annahme exothermischer Kohlenringe (Umrisse).

1. Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Geometrisches:



Diam. $d = 2s (= 2r) = 4v$ (v = Länge der Valenzachse).

$$d^2 = \overline{AD}^2 + s^2 = \overline{AB}^2 - \frac{s^2}{4} + s^2 = \overline{AB}^2 + \frac{3s^2}{4};$$

d^2 ist aber gleich $4s^2$ und $\sqrt{13} = 3,60551$.

$$AB = \frac{s}{2} \sqrt{13} = \frac{d}{4} \sqrt{13} = 0,9d;$$

$AE = 1,8d$ = der Länge der Quer- (oder $\beta\beta$) Bindung.

Cos.-Korrektur = $\cos 13^\circ 54' = 0,97$ (vgl. S. 40 Anm.).

Thermochemisches:

Nun ist a) Ohne Zwangsablenkung ($\alpha = 54^\circ 44'$):

$$w_d = w_{\text{Para}} = 2 \left[\frac{1}{2} \times 0,3 (+ 54^\circ 44') \right] = + 16,42 \text{ Kal.}$$

$$w_{\beta\beta} = w_{\text{Querb.}} = \frac{+ 16,42}{1,8} \times 0,97^*) = + 8,85 \text{ Kal.}$$

*) Cos.-Korrektur (vgl. oben).

¹⁾ Dies. Journ. [2] 42, 497 (1890).

b) Mit Zwangsablenkung ($\alpha = 54^\circ 44' - 5^\circ 16' = 49^\circ 28'$):

$$w_d = w_{\text{Para}} = 2 \left[\frac{1}{2} \times 0,3 (+ 49^\circ 28') \right] = + 14,84 \text{ Kal.}$$

$$w_{\beta\beta} = w_{\text{Querb.}} = \frac{+ 14,84}{1,8} \times 0,97^*) = + 8. - \text{Kal.}$$

*) Cos.-Korrektur (vgl. oben).

Ber. f Naphtalin:

Ohne Zwangsablenkung:	Kal.	Mit Zwangsablenkung:	Kal.
1 Doppelb. = $[4 \times 0,15 (+ 54^\circ 44')]$	= + 82,84		= + 29,68
2 Parabindungen zu + 16,42	= + 32,84		+ 29,68
2 Querbindungen zu + 8,85	= + 17,70	zu 8. -	+ 16.-
Σ innere Bindungen	= + 83,38		= + 75,86
+ 10 exoth. Ringb. zu - 9,16	= - 31,60	zu - 9,16	= - 81,60
Totale Σw	= + 51,78		= + 43,76
+ red. f $C_{10}H_8$ (aus Tab.)	= + 1204,14		= + 1204,14
Ber. f (gasf.)	= 1255,92		= 1247,90
- $w_{\text{Aggr.}}$	= - 14,69 ^{*)}		= - 14,69 ^{*)}
Ber. f (kryst.)	= 1241,23		= 1233,21

*) $w_{\text{Dampf}} = 10,09 \text{ Kal. (exp.)}$
 $w_{\text{Schmelze}} = 4,60 (= 2 \times \text{die des Benzols})$
 $w_{\text{Aggr.}} = 14,69 \text{ Kal.}$

 Ältere exp. f Naphtalin, jetzt von Roth verworfen
 (bei konstantem Druck):

1241,8 (B.)	1237,0 (Recoura)
1241,2 (B. und St.)	1235,5 (Ders., b)

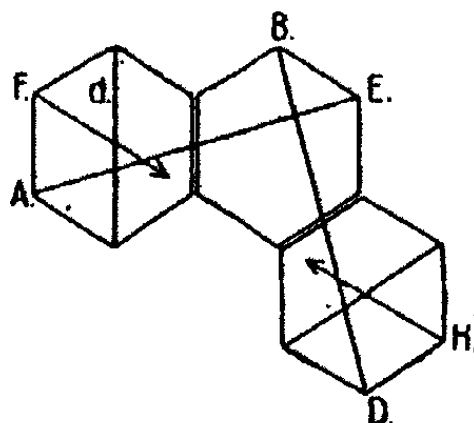
Exp. f Naphtalin laut Landolt-Börnstein-Roth (1912):

1234,2 St., Kl., La.	1233,6 Wr.	1235,7 Fi., Wr.
1231,8 Dieselben	1234,5 Ler.	1236,1 Roth.

 2. Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.

Geometrisches:

 Querbinding ($\beta\beta$) $AE = BD =$ der
 Querbinding des Naphtalins = $1,8 d$.

 Schlußbinding $FH = 2,5 d$; Cos.-
 Korr. = $\cos 18^\circ 54' = 0,97$, wie bei
 dem Naphtalin.


Thermochemisches:

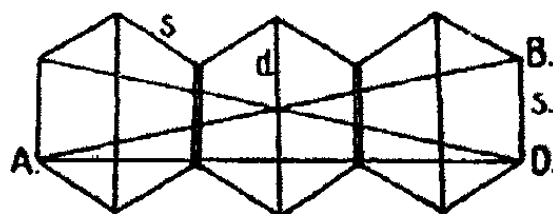
a) Ohne Zwangsablenkung:	b) Mit Zwangsablenkung:
$\alpha = 54^{\circ}44'$:	$\alpha = 54^{\circ}44' - 5^{\circ}16' = 49^{\circ}28'$:
$w_{\text{Para}} = + 16,42 \text{ Kal.}$	$w_{\text{Para}} = + 14,84 \text{ Kal.}$
$w_{\text{Quorb.}} = + 8,85$ „ „, wie bei dem Naphtalin ohne Zwangsablenkung.	$w_{\text{Quorb.}} = + 29,68$ „ „, wie bei dem Naphtalin mit Zwangsablenkung.
$w_{\text{Schlußb.}} = \frac{+ 16,42}{2,5} = + 6,57 \text{ Kal.};$	$w_{\text{Schlußb.}} = \frac{+ 14,84}{2,5} = + 5,94 \text{ Kal.}$
$w_2 = + 32,84 \text{ Kal.}$	

Ber. / Phenanthren:

Ohne Zwangsablenkung:	Mit Zwangsablenkung:
2 Doppelbindungen zu 32,84 = + 65,68	zu 29,68 = 59,36
2 Parabindungen zu 16,42 = + 32,84	zu 14,84 = 29,68
2 Querbindungen zu 8,85 = + 17,70	zu 8. - 16.-
1 Schlußbindung = + 6,57	= 5,94
Σ innere Bindungen = + 122,79	= 110,98
+ 14 Ringbindgn. zu - 3,16 = - 44,24	zu - 3,16 = - 44,24
Totale $\Sigma w = + 78,55$	= + 66,74
+ red. / $C_{14}H_{10}$ (aus Tab.) = + 1650,88	= + 1650,88
Ber. / Phenanthren (gasf.) = 1729,38	= 1717,57
- $w_{\text{Aggr.}} = - 18,19^*)$	= - 18,19 ^{*)}
Ber. / Phenanthren (kryst.) = 1711,19	= 1699,38
Nach Landolt-Börnstein-Roth (1912)	^{*)} $w_{\text{Schmelze}} = 5,60 \text{ Kal.}$
(bei konstantem Druck):	$w_{\text{Dampf}} = 12,59$ „
Exp. / Phenanthren	$w_{\text{Aggr.}} = 18,19 \text{ Kal.}$
= 1694,2 Kal. St., Kl., La.	
= 1701,2 „ B., Vi.	

3. Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Geometrisches:



$d = 2s (= 2r) = 4v$ (v = der Länge der Valenzachse)
 $\overline{AB}^2 = \overline{AD}^2 + s^2$; $\frac{1}{2}AD$ ist aber $= \sqrt{d^2 - s^2} = s\sqrt{3}$; $AD = 3s\sqrt{3}$;
 und $AB = \sqrt{27s^2 + s^2} = 2s\sqrt{7} = d\sqrt{7} (= 2,65d)$ = der Länge der Querbindung. Die Cos.-Korrektur der Querbindingen (vgl. S. 40 Anm.):
 $= \cos 19^{\circ}6' = 0,945$.

Thermochemisches:

a) Ohne Zwangsablenkung: $\alpha = +54^{\circ}44'$:

$$w_{\text{Para}} = 2 \left[\frac{1}{2} \times 0,8 (+54^{\circ}44') \right] = +16,42 \text{ Kal.}$$

$$w_2 = 2 \times 0,8 (54^{\circ}44') = +32,84 \text{ Kal.}$$

$$w_{\text{Querb.}} = + \frac{16,42}{\sqrt{7}} \times \cos 19^{\circ}6' = +5,86 \text{ Kal.}$$

b) Mit Zwangsablenkung: $\alpha = 54^{\circ}44' - 5^{\circ}16' = 49^{\circ}28'$:

$$w_{\text{Para}} = 2 \left[\frac{1}{2} \times 0,8 (+49^{\circ}28') \right] = +14,84 \text{ Kal.}$$

$$w_2 = 2 \times 0,8 (49^{\circ}28') = 29,68 \text{ Kal.}$$

$$w_{\text{Querb.}} = \frac{14,84}{\sqrt{7}} \times \cos 19^{\circ}6' = +5,80 \text{ Kal.}$$

Ber. f Anthracen:

Ohne Zwangsablenkung:			Mit Zwangsablenkung:		
		Kal.			Kal.
2 Doppelbindungen zu	32,84 =	65,68	zu 29,68 = +		59,36
3 Parabindungen zu	16,42 =	49,26	zu 14,84 = +		44,52
2 Querbindungen zu	5,86 =	11,72	zu 5,80 = +		10,60
Σ innere Bindungen =		126,66		= +	114,48
+ 14 exoth. Ringb. zu	- 3,16 = -	44,24		= -	44,24
Totale Σw = +		82,42		= +	70,24
+ red. f $C_{14}H_{10}$ (aus Tab.) = +		1650,83		= +	1650,83
Ber. f Anthracen (gasf.) =		1733,25		=	1721,07
- $w_{\text{Aggr.}}$ (annäherungsw.) = -		17,50		= -	17,50
Ber. f Anthracen (kryst.) =		1715,75		=	1703,57

Exp. f Anthracen nach Landolt-Börnstein-Roth (1912)

(feste Form, konstanter Druck):

= 1695,1 St., Kl., La.; = 1700,4 Weig.; = 1708,4 B., Vi.

Zusammenstellung:

Ber. Verbrennungswärme	Kalorien		Differenz Kal.	Exp. Verbrennungswärme Kalorien
	Ohne Zwangsablenkg.	Mit Zwangsablenkg.		
Benzol (fl.)	780,55	775,81	4,74	784,1; 788,0 (gasf.); Flüssig: 779,7; 780,8; 783,3; 781,7
Toluol (fl.)	938,74	934,00	4,74	Flüssig: 934,4; 934,6; 939,2
Naphtalin (kryst.)	1241,23	1238,21	3,02	Feste Form: 1234,2; 1235,7; 1231,8; 1236,8; 1233,6; 1234,5
Phenanthren (kryst.)	1711,19	1699,38	11,81	Feste Form: 1694,2; 1701,2
Anthracen (kryst.)	1715,75	1703,57	12,18	" " : 1695,1; 1700,4 1708,4

Tabelle, die sog. „reduzierte“ Verbrennungswärme, red. $f C_m H_n$,
von 1 bis 18

$n =$	(6) 2	(8) 4	(1) 6	(8) 8	(5) 10	(7) 12	(9) 14	(2) 16
$m =$								
1	155,09 + 0,58 = 155,67	219,56						
2	252,87	310,76	368,65					
3		407,96	465,85	523,74				
4			563,05	620,94	678,88			
5			660,25	718,14	776,08	833,92		
6			757,45	815,34	873,28	931,12	989,01	
7				912,54	970,49	1028,32	1086,21	1144,10
8				1009,74	1067,68	1125,52	1183,41	1241,30
9				1106,94	1164,88	1222,72	1280,61	1338,50
10				1204,14	1262,08	1319,92	1377,81	1435,70
11					1359,23	1417,12	1475,01	1532,90
12					1456,43	1514,32	1572,21	1630,10
13					1553,63	1611,52	1669,41	1727,30
14					1650,83	1708,72	1766,61	1824,50
15					1748,03	1805,92	1863,81	1921,70
16					1845,23	1903,12	1961,01	2018,90
17					1942,43	2000,32	2058,21	2116,10
18					2039,63	2097,52	2155,41	2213,30

Man hat [vgl. dies. Journ. [2] 70, 542, Kap. 20 (1904)] bei Gas-
form und bei konstantem Druck: Die Verbrennungswärme

$$f C_m H_n = \text{red. } f C_m H_n + \Sigma w,$$

worin

$$\text{red. } f C_m H_n = 97,2 m + 28,8 n + (n/2 + 2) 0,29$$

und Σw gleich der Wärmesumme der Kohlenstoffbindungen ist. Weiter
hat man sich klar zu machen, daß

$$\text{die Horizontaldifferenz} = 2 f H_2 k. Dr. = 57,89 \text{ Kal.}$$

$$\text{die Vertikaldifferenz} = f C = 97,20 \text{ „}$$

$$\text{und also die Diagonal-(Homolog-) Differenz} = f C H_2 k. Dr. = 155,09 \text{ Kal.}$$

bei konstantem Druck der Kohlenwasserstoffe C_mH_n für m -Werte enthaltend.

(4) 18	(6) 20	(8) 22	(1) 24	(3) 26	(5) 28	(7) 30	(9) 32	(2) 34	(4) 36
1299,19									
1396,39	1454,28								
1493,59	1551,48	1609,37							
1590,79	1648,68	1706,57	1764,46						
1687,99	1745,88	1803,77	1861,66	1919,55					
1785,19	1843,08	1900,97	1958,86	2016,75	2074,64				
1882,39	1940,28	1998,17	2056,06	2113,95	2171,84	2229,73			
1979,59	2037,48	2095,97	2153,26	2211,15	2269,04	2326,93	2384,82		
2076,79	2134,68	2192,37	2250,46	2308,35	2366,24	2424,13	2482,02	2539,91	
2173,99	2231,88	2289,77	2347,66	2405,55	2463,44	2521,33	2579,22	2637,11	2695,00
2271,19	2329,08	2386,97	2444,86	2502,75	2560,64	2618,53	2676,42	2734,31	2792,20

ist. — Durch die Anwendung dieser Beziehungen kann man die Tabelle nach Belieben leicht fortsetzen. Wenn man unter der Bezeichnung „ez.“ die einzifferige Ziffersumme versteht, so existiert zwischen den Tabellenzahlen (k) und der Anzahl der entsprechenden Wasserstoffatome (n) die Beziehung: $ez. k = ez. (n + 4)$, durch welche die Kontrolle der richtigen Rechnung gemacht wurde. Jede Vertikalkolonne hat also ihre einzifferige Ziffersumme in der Tabelle mit aufgenommen.

Drottningholm, April 1917.

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

**CXVII. Zur Kenntnis der Betaine und der
Halogenalkylate;**

von

R. Frh. von Walther und Albert B. Weinhagen.¹⁾

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit der Klasse der Betainsalze, welche durch Addition von halogenisierten Säuren und deren Ester an tertiäre Amine entstehen. Insbesondere wurde hier versucht, die Phenylchloroessigsäure an verschiedene heterocyclische Basen vom Typus des Pyridins und des Chinolins zu addieren. Hierbei ergaben sich nun hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit einige bemerkenswerte Beobachtungen, von welchen hier einige charakteristische kurz zusammengefaßt werden sollen. Obwohl z. B. das Chinolin die Phenylchloroessigsäure in normaler Weise addierte, konnte beim Chinaldin keine Addition erzielt werden. Das Pyridin hingegen addierte die Phenylchloroessigsäure wiederum, wobei dann sekundär Kohlensäureabspaltung stattfand und somit Benzylpyridiniumchlorid gebildet wurde. In Parallele mit Chinaldin wurden nun α -Picolin und das symmetrische Collidin (2,4,6-Collidin) untersucht. Das α -Picolin addierte die Phenylchloroessigsäure, allerdings unter Kohlensäureabspaltung, während das s-Collidin keine Addition zuließ, sondern trotz absoluter Trockenheit salzsaures Collidin ergab, indem es die Elemente der Salzsäure an sich riß. Die hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach entstandene Stilbendicarbonsäure konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Diese verschiedenartigen Verhalten regen unter anderem zu folgender Ausführung an: Das Versagen beim Chinaldin wird auf sterischer Hinderung beruhen, da die beiden Ortho-

¹⁾ Vgl. hierzu A. B. Weinhagen, Dissertation. Dresden 1915.

stellungen besetzt sind. Die einseitige Besetzung, wie beim α -Picolin, ergibt keine sterische Hemmung. Beim s-Collidin liegen die sterischen Verhältnisse wieder wie beim Chinaldin, und es kommt keine Addition zustande. Auffallend war jedoch die Bildung von salzsaurem Collidin. Seine Gleichgewichtskonstante¹⁾ ist 287, d. h. ungefähr das 128fache der des Pyridins:

Anilin	1,00	Chinaldin	5,81
Chinolin	1,66	α -Picolin	10,70
Pyridin	2,82	s-Collidin	287,00

Somit scheint es möglich, daß das Collidin entsprechend seiner relativen Stärke als Base die Elemente der Salzsäure aus der Phenylchloroessigsäure für sich zur Absättigung beansprucht. Die Tatsache, daß bei einigen der angewandten Basen aus den intermediär entstandenen Betainchloriden sekundär Kohlensäure abgespalten wird, hängt vielleicht ebenfalls mit diesen Basizitätsverhältnissen zusammen. Die Annahme, daß sterische Hinderung bei Chinaldin und Collidin die Addition verhinderte, findet eine weitere Stütze in der Tatsache, daß bei den Additionsversuchen mit Nitrobenzylchloriden die diorthosubstituierten Basen wiederum keine Addition zuließen.

Betreffs aller im folgenden beschriebenen Additionsversuche sei vermerkt, daß jeweils die Phenylchloroessigsäure oder andere Halogenverbindung in einem geringen Überschuß der in Betracht kommenden Base gelöst wurde, und die Komponenten sodann 2—3 Stunden unter Ausschluß aller Feuchtigkeit zusammen auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Nach beendeter Reaktion wurde in allen Fällen, wo keine Ausscheidung des Reaktionsproduktes stattfand, sodann der Überschuß an Base durch Wasserdampf entfernt und die entstandenen Additionsprodukte in der Form von Doppelsalzen usw. isoliert.

Phenylchloroessigsäure und Pyridin. Die Mischung dieser Komponenten wurde beim Erhitzen schließlich dunkelrot. Es fand eine Gasentwicklung statt. Das Gas wurde gesammelt

¹⁾ Goldschmidt u. Salcher, Z. physik. Chem. 29, 111 (1899). Die Konstanten wurden durch Umsetzung in Anilin (= 1) bestimmt.

und als CO_2 bestimmt. Im Einklang hiermit zeigten die dargestellten und analysierten Doppelsalze, daß Benzylpyridiniumchlorid entstanden war. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl}-\text{AuCl}_3$: Aus Wasser, worin schwer löslich, Nadeln vom Schmp. $107-109^\circ$. $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$: In Wasser schwer löslich. Daraus umkrystallisiert: Schmp. 219° , somit übereinstimmend mit Erdinger.¹⁾

Phenylchloroessigsäure und Chinolin. Die Lösung wurde bald dunkelrot und schied dann ein Öl ab. Doppelsalze des Additionsproduktes erwiesen sich alle gegenüber kochendem Wasser als unbeständig. Aus sehr verdünnter Lösung wurde das Quecksilberdoppelsalz schwach rötlich, aber analysenrein ausgefällt. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}-\text{HgCl}_2$: Bei 56° sinterndes und bei 140° durchgeschmolzenes Pulver. Das Perchlorat zersetzt sich bei 120° .

Phenylchloroessigsäure und α -Picolin. Im Laufe des Erhitzens fand eine Gasentwicklung statt, und es schied sich ein dunkles Öl ab. Das Gas wurde als CO_2 bestimmt. Das abgeschiedene Öl erstarrte, aber krystallisierte nicht. Im Einklang mit der Kohlensäureabspaltung war das Benzylderivat entstanden. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NCl}-\text{AuCl}_3$: Aus Wasser feinkrystallinisch mit dem Schmp. $133-134^\circ$. $(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$: Aus Wasser feinkrystallinisch, fleischfarben; Schmp. $212-213^\circ$. Das Bichromat vom Schmp. 129° .

Phenylchloroessigsäure und s-Collidin. Die Lösung von Phenylchloroessigsäure in trockenem Collidin scheidet bald farblose Nadeln aus, welche durch Auskochen mit Benzol gereinigt wurden. Schmp.: $55-57^\circ$ Erweichen, ab $120-240^\circ$ wieder fest, $266-268^\circ$ Zersetzung. Alle dargestellten und analysierten Salze stimmen auf salzsaures Collidin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}-\text{HCl}$. Das Golddoppelsalz, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}-\text{HCl}-\text{AuCl}_3$: Aus Wasser feine Nadeln, Schmp. $112-113^\circ$. Der Versuch wurde mehrmals unter Vermeidung von Feuchtigkeit wiederholt. Das Resultat war jedesmal das gleiche.

Phenylchloroessigsäure und Nicotin. Die Menge der Komponenten wurde entsprechend den zwei Stickstoffatomen des Nicotins bemessen. Beim Erhitzen entwich ein Gas, welches sich als CO_2 erwies. Das erkaltete Reaktionsprodukt war eine

¹⁾ Dies. Journ. [2] 41, 345 (1890).

zähe, braune Masse. Ein vorhandener roter Farbstoff ließ sich nur teilweise entfernen. Es hatte sich das mono-Benzyl-nicotiniumchlorid gebildet. $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot C_7H_7Cl \cdot PtCl_4$: In Wasser unlöslich. Bei 215° dunkler, bei 236° Zersetzung. $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot C_7H_7Cl(AuCl_3)_2$: Bei 140° Farbveränderung, bei 178° Zersetzung. Durch kochendes Wasser wird es zersetzt. $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_7 \cdot C_6H_5O(NO_2)_3$ (Pikrat): Fällt als Öl, welches später krystallisiert. Bei 99° teilweise Zersetzung. Es muß äußerst vorsichtig analysiert werden.

Benzylchlorid und Nicotin. Diese Addition wurde bei gewöhnlicher Temperatur nach den Angaben von Pinner und Wolfenstein¹⁾ ausgeführt. Je nach der Menge des angewandten Benzylchlorids wurde die Mono- und die Dibenzylverbindung erhalten, wie aus den Analysen der dargestellten Verbindungen hervorgeht. Doppelsalze der Dibenzylverbindung: $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7Cl)_2(AuCl_3)_2$: Gegenüber kochendem Wasser nicht beständig. Nach vorherigem Sintern bei 183° Zersetzung. $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7Cl)_2PtCl_4$: In Wasser sehr wenig löslich. Es wurde direkt aus verdünnter Lösung ausgefällt. Bei 205° sintert das Salz etwas und zersetzt sich dann bei 211° . Das Pikrat, $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_7)_2 \cdot 2C_6H_5O(NO_2)_3$: Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Sintert bei 57° etwas und schmilzt dann bei 122° .

Phenylchloroessigsäure und Chinaldin. Hier setzte sich das Produkt als dunkle verschmierte Masse zu Boden. Es wurde versucht, überschüssige Base durch Wasserdampf zu entfernen und dann Doppelsalze auszufällen. Die erhaltenen Platin- und Quecksilberdoppelsalze und das Pikrat erwiesen sich durch die Analyse als die entsprechenden Verbindungen des Chinaldins selbst. Ein Additionsprodukt der erwarteten quaternären Art war dementsprechend nicht vorhanden.

α -Chlorpropionsäure und Pyridin. Auch hier wieder fand im Laufe des Erhitzens Kohlensäureabspaltung statt. Es entstand eine starke, rote Färbung, welche schlecht zu entfernen war. Alle dargestellten Doppelsalze wurden durch kochendes Wasser zersetzt. Indem erst mit wenig Goldchlorid versetzt wurde, und dann im Filtrat die eigentliche Ausfällung

¹⁾ Ber. 25, 1433 (1892).

des Golddoppelsalzes vorgenommen wurde, konnte dieses analysenrein erhalten werden. Die Analyse stimmt für Äthylpyridiniumchloridgolddoppelsalz. $C_6H_5N-C_2H_5Cl-AuCl_3$: Schmp. mit gleichzeitiger Zersetzung 190° .

o-Nitrobenzylchlorid und Pyridin.¹⁾ Nach dem Erkalten krystallisierte das Additionsprodukt in farblosen Nadeln aus, welche durch Lösen in Alkohol und Ausfällung mit Petroläther in guter Ausbeute erhalten wurden. Der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Materials zufolge enthält die Verbindung $1\frac{1}{2} H_2O$. Schmp. 103° . Es ist das Additionsprodukt $(C_{12}H_{11}N_2O_2Cl)_2 \cdot 3H_2O$. $C_{12}H_{11}N_2O_2Cl-HgCl_2$: Aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 145° . $(C_{12}H_{11}N_2O_2)_2-Cr_2O_7$: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 172° . $C_{12}H_{11}N_2O_2-ClO_4-H_2O$: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 154° . Das Platindoppelsalz: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 228° und 228° Zersetzung. Pikrat: Feine Nadeln vom Schmp. 148° aus Wasser.

o-Nitrobenzylchlorid und α -Picolin. Das beim Erkalten ausgeschiedene Additionsprodukt wurde durch Ausfällung aus Alkohol mittels Äther gereinigt. $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$ ist schwach hygroskopisch, Schmp. 115° . $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl-AuCl_3$: Aus Wasser feinkrystallinisch. Schmp. $192-193^\circ$.

o-Nitrobenzylchlorid und Chinolin. Isoliert wurden: $(C_{16}H_{13}N_2O_2)_2-Cr_2O_7$: Fällt verschmiert. Aus Wasser feinkrystallinisch. Bei $190-200^\circ$ Verkohlung. $C_{16}H_{13}N_2O_2Cl-HgCl_2$: In Wasser sehr schwer löslich. Aus verdünnter Lösung analysenrein direkt ausgefällt, doch durch mitgerissenen roten Farbstoff etwas verunreinigt.

o-Nitrobenzylchlorid und Nicotin. Trotz einem Überschuß entstand die Monoverbindung. Im Laufe des Erhitzens bildete sich ein roter Farbstoff, welcher durch Tierkohle nur teilweise entfernt werden konnte. $C_{10}H_{14}N_2-C_7H_8NO_2Cl-HCl-PtCl_4$: In Wasser sehr schwer löslich, daraus nicht umkrystallisierbar. Schmp. $227-229^\circ$. $C_{10}H_{14}N_2-C_7H_8NO_2Cl-HCl(AuCl_3)_2$: Rein erhalten durch vorherige fraktionierte Ausfällung des Farbstoffes mittels wenigen Tropfen Goldchlorids und dann Aus-

¹⁾ Vgl. Lellmann u. Pekrun, Ann. Chem. 259, 51 (1890).

fällung im Filtrat. $C_{10}H_{14}N_2-H-C_7H_6NO_2-Cr_2O_7$: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 110° . An der Luft wird es bald dunkel und verändert.

o-Nitrobenzylchlorid und Collidin. Es fand bei diesem Ansatz weder eine Addition noch sonstige Reaktion statt.

m-Nitrobenzylchlorid und Pyridin. Es gilt hier alles, was bei dem Ansatz von o-Nitrobenzylchlorid und Pyridin ausgeführt wurde. $(C_{12}H_{11}N_2O_2Cl)_3-3H_2O$: Krystallfitter vom Schmp. $97-99^\circ$. $C_{12}H_{11}N_2O_2Cl-HgCl_2$: Aus Wasser lange Nadeln, Schmp. $117-119^\circ$. $(C_{12}H_{11}N_2O_2)_3Cr_2O_7$: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. mit folgender Zersetzung 189° . Perchlorat: Aus Wasser Nadeln, Schmp. 142° . Pikrat: Aus Wasser Nadeln, Schmp. 142° . Platinsalz: Schwer löslich, Schmp. $218-215^\circ$.

m-Nitrobenzylchlorid und α -Picolin. Das ausgeschiedene Additionsprodukt wurde aus Alkohol mittels Äther gefällt und als feine Nadeln erhalten. $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$: Schmp. 118° . $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl-AuCl_3$: Aus Wasser feinkrystallinisch, Schmp. 159° .

m-Nitrobenzylchlorid und Chinolin. Isoliert wurden: $(C_{16}H_{13}N_2O_2)_2-Cr_2O_7$: Fällt verschmiert. Aus Wasser feinkrystallinisch. Bei 190° Verkohlung. $C_{16}H_{13}N_2O_2Cl-HgCl_2$: In Wasser schwer löslich, durch mitgerissenen roten Farbstoff schwach verunreinigt.

m-Nitrobenzylchlorid und Nicotin. Reaktionsverlauf wie bei Ansatz mit o-Nitrobenzylchlorid. $C_{10}H_{14}N_2-C_7H_6NO_2Cl-HCl-PtCl_4$: In Wasser kaum löslich, Schmp. $204-205^\circ$ mit Zersetzung. $C_{10}H_{14}N_2-C_7H_6NO_2Cl-HCl(AuCl_3)_2$: Durch Wasser (selbst kalt) sehr leicht zersetzt, Schmp. 185° mit Zersetzung.

p-Nitrobenzylchlorid und Pyridin. Reaktionsverlauf usw. wie bei Ansatz von o-Nitrobenzylchlorid und Pyridin. $(C_{12}H_{11}N_2O_2Cl)_3-3H_2O$: Gereinigt, Schmp. $64-66^\circ$. $C_{12}H_{11}N_2O_2Cl-HgCl_2$: Aus Wasser, schnell erkaltet, Nadeln, langsam erkaltet, Tafeln, Schmp. 137° . Perchlorat: Aus Wasser, Nadeln vom Schmp. 131° . Bichromat: Wenig beständig an der Luft und wird schnell dunkel. Pikrat: Aus Wasser umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp. 171° . Das Platindoppelsalz: Aus Wasser krystallisiert es in Flittern, Schmp. $210-211^\circ$ mit Zersetzung und Färbung zu Rot.

p-Nitrobenzylchlorid und Nicotin. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt hier zu einer roten, glasigen Masse. Das Chlorid selbst wurde jedoch nicht isoliert. Der Farbstoff war gut zu entfernen. $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5NO_2Cl \cdot HCl(AuCl_3)_2$: In Wasser schwer löslich. Zersetzt sich bei etwa 80° . $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5NO_2Cl \cdot HCl \cdot PCl_3$: In Wasser schwer löslich. Schmp. 223° .

p-Nitrobenzylchlorid und α -Picolin. Das ausgeschiedene Additionsprodukt wurde durch Ausfällung aus Alkohol mittels Äther gereinigt. Die Verbindung ist stark hygroskopisch und zerfließt an der Luft. $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl \cdot AuCl_3$: Aus Wasser umkrystallisiert. Längeres Kochen zersetzt das Salz. Schmp. 159° . $(C_{13}H_{13}N_2O_2Cl)_3PtCl_4$: Aus Wasser, worin schwer löslich, in feinen Nadeln, Schmp. 217° . Quecksilberdoppelsalz: Aus Wasser; Öl, welches sogleich zu Nadeln anschießt, Schmp. $139-140^\circ$.

p-Nitrobenzylchlorid und Chinolin. Isoliert wurden: $(C_{10}H_{13}N_2O_2)_2Cr_2O_7$: Fällt verschmiert. Aus Wasser feinkristallinisch, Schmp. 176° . $C_{16}H_{15}N_3O_2Cl \cdot HgCl_2$: In Wasser sehr schwer löslich. Durch mitgerissenen roten Farbstoff verfarbtes Salz.

p-Nitrobenzylchlorid und Chinaldin. Es fand keine Reaktion zwischen diesen Komponenten statt.

p-Nitrobenzylchlorid und Collidin. Es fand keine Reaktion zwischen diesen Komponenten statt.

Benzalcollidin.

Analog der Kondensation von α -Picolin und Acetaldehyd zu α -Allylpyridin¹⁾ wurden hier Collidin und Benzaldehyd zu Benzalcollidin kondensiert. Genannte Komponenten wurden 3—4 Stunden zusammen gelinde zum Sieden erhitzt. Das dunkle verschmierte Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt und dann mit Salzsäure ausgekocht. Die salzsaure Lösung wurde mittels $HgCl_2$ gefällt. $(CH_3)_2(CH=CH-C_6H_5)C_6H_4N \cdot HCl \cdot HgCl_2$: Aus Wasser umkrystallisiert (mittelschwer löslich), wurde es grünlich gefärbt erhalten. Schmp. bei 226° .

¹⁾ Ladenburg, Ber. 39, 2488 (1906); Ann. Chem. 301, 143 (1898) und 247, 26 (1888).

Die freie Base wurde aus dem Quecksilberdoppelsalz durch NaOH unter Zusatz von etwas KCN erhalten. Ätherlösliches Öl; starker basischer Geruch; nicht unzersetzt destillierend. $(C_{15}H_{15}N-HCl)_2PtCl_4 \cdot H_2O$: Gelb, feinkrystallinisch. Schmp. 236—238°.

Während Benzaldehyd sich mit Collidin kondensierte, versagten dagegen Acetaldehyd, Nitrobenzaldehyd und Chloral. Im Laufe letztgenannten Versuches wurde zwecks Charakterisierung Collidin-Perchlorat hergestellt, welches bisher nicht beschrieben. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser reichlich löslich. Schmp. 233°. Zusammensetzung: $C_8H_{11}N-HClO_4$.

Versuch: Oxydation und Reduktion des Pyridinbetains.

Die Absicht ging dahin, Piperidylelessigsäure bzw. unter Aufspaltung des Pyridinringes alkylierte Aminoessigsäure zu synthetisieren.

Oxydation: Mit konzentrierter HNO_3 in offenen Gefäßen erhitzt, verpufften einige Ansätze explosionsartig unter Zurücklassung einer voluminösen Kohlenstoffasche. Nach längerem, langsamen Vorerhitzen konnten die Ansätze jedoch auch mit konzentrierter HNO_3 stark erhitzt werden. Durch Eindampfen mit HCl wurde die beabsichtigte Austreibung der HNO_3 nicht bewirkt. Das erhaltene Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und war der Analyse zufolge Pyridinbetainnitrat, $C_7H_7NO_3 \cdot HNO_3$. Der Schmp. 145° bestätigt dieses.¹⁾ Ein anderer Ansatz wurde nach dem Vorerhitzen mit HNO_3 fünf Stunden lang im Rohr auf 180° erhitzt. Zusage der dann isolierten Doppelsalze usw. war unter diesen Oxydationsbedingungen der aliphatische Rest vom Pyridinbetain fortoxydiert worden, unter Zurückbildung von Pyridin. Somit konnte die erwünschte oxydierende Einwirkung auf das Pyridinbetain auf diesem Wege nicht erzielt werden.

Reduktion. Vorbildlich waren hier unter anderen A. W. Hofmanns Reduktion von Pyridin zu normalem Pentan mittels HJ bei Temperaturen über 300°²⁾, dann Berthelots gänzliche

¹⁾ Krüger, dies. Journ. [2] 43, 280 (1891).

²⁾ Ber. 16, 590 (1883).

Reduktion desselben zu Kohlenwasserstoffen durch 10 stündiges Erhitzen mit HJ auf 275° ¹⁾ und Lautemanns Reduktion von Anthrachinon mittels HJ und rotem Phosphor. ²⁾

Es zeigte sich, daß Pyridinbetain gegenüber der Reduktion eine große Beständigkeit besitzt. Durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wurde kein Eingriff erzielt. Dasselbe gilt für alle Ansätze mit HJ und rotem Phosphor bei Temperaturen bis 200° . Ein Eingriff wurde erst erzielt, als mit HJ und rotem Phosphor im Rohr 5 Stunden lang auf 250° erhitzt wurde. Das erhaltene Jodid wurde in das Chlorid übergeführt. Alle aus dieser Lösung isolierten Salze und Doppelsalze zeigten sich als mit den entsprechenden Pyridinsalzen identisch. Wie bei der Oxydation war auch hier wieder der aliphatische Rest von Pyridinbetain abgespalten worden unter Zurückbildung von Pyridin. ³⁾

¹⁾ Lassar-Cohn, S. 1178.

²⁾ Ann. Chem. 125, 9 (1863).

³⁾ Analysenwerte vorliegender Arbeit siehe Dissertation.

Über α - und β -Cinensäure;

von

H. Rupe und A. Blechschmidt.

Bei Gelegenheit der Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineolsäure fanden Rupe und Ronus¹⁾ eine flüssige, mit der festen Cinensäure (welche auch aus Cineolsäure beim Erhitzen mit Wasser unter Druck entsteht) isomere Säure, welche als β -Cinensäure bezeichnet und die als stereoisomer mit der festen α -Säure betrachtet wurde. Später konnte festgestellt werden, daß auch die α -Cinensäure (I) beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die flüssige Säure übergeht.

H. Altenburg²⁾ hat dann eine genaue Untersuchung der β -Säure durchgeführt, er fand eine gute Trennungsmethode der beiden Säuren, welche darauf beruht, daß die β -Säure beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure in einen chlorfreien, die feste α -Säure aber unter diesen Bedingungen in einen chlorhaltigen, höher siedenden Ester übergeht, so daß eine Reindarstellung des β -Esters durch fraktionierte Destillation leicht möglich ist. Er konnte ferner zeigen, daß, wie schon von Rupe und Ronus angegeben, beide Säuren mit Bromwasserstoff ein und dasselbe Bromderivat liefern, wodurch die Ansicht, die Säuren seien stereoisomer, stark gestützt wurde.

Indessen stellten sich dieser Auffassung doch starke Bedenken entgegen; denn wenn man die Cinensäure, deren Konstitution nach der von Rupe und Schlochoff³⁾ und von Rupe und Liechtenhan⁴⁾ durchgeführte Synthese als sicher bewiesen betrachtet werden darf, als einen Sechsering aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehend auffaßt, so läßt

¹⁾ Rupe u. Ronus, Ber. 34, 2195 (1901).

²⁾ Rupe u. Altenburg, Ber. 41, 3952 (1908).

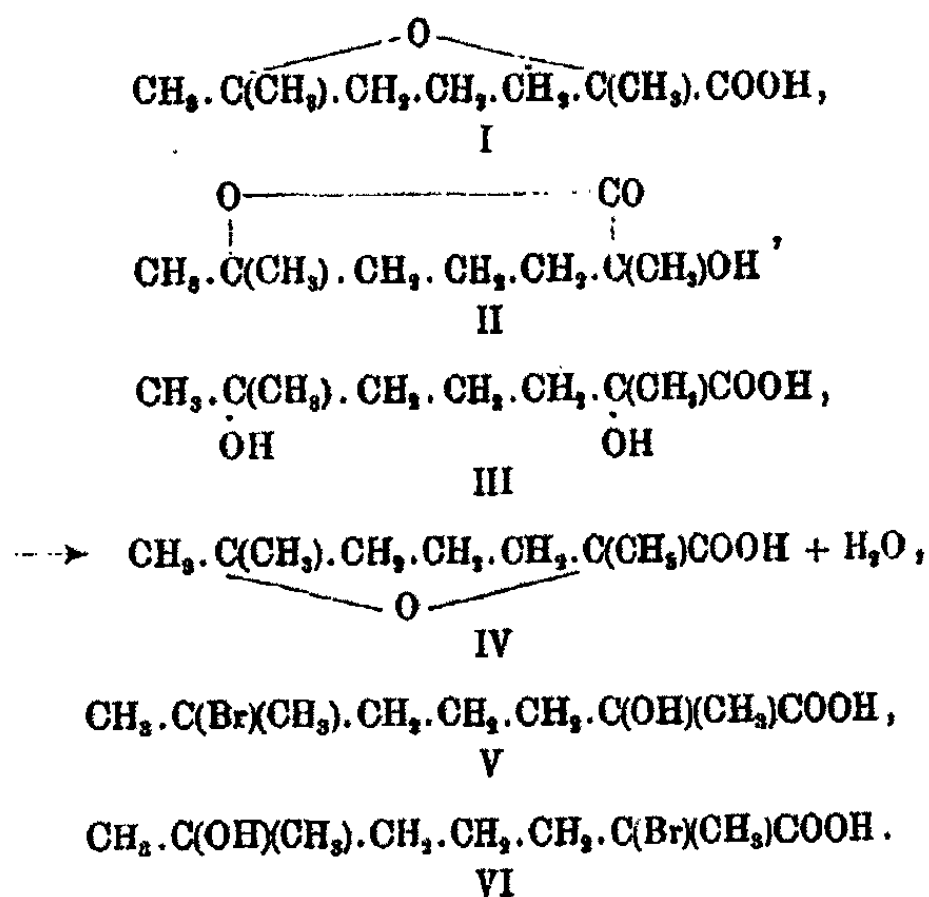
³⁾ Rupe u. Schlochoff, 38, 1498 (1905).

⁴⁾ Rupe u. Liechtenhan, Ber. 41, 1278 (1908).

60 Rupe u. Blechschmidt: Über α - u. β -Cinensäure.

sich zunächst eine cis-trans-Isomerie, auf der alternierenden Lage der Methylene und der Carboxylgruppe in Beziehung zur Ringebene beruhend, nicht leicht auffinden.

Es lag aber noch eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieser Isomerie vor, welche bisher noch nicht berücksichtigt wurde, die neue Cinensäure konnte die Formel eines Oxy-lactons (II) besitzen. Eine solche Verbindung hätte wohl die Eigenschaften einer Säure haben können, als ϵ -Lacton würde es vermutlich leicht mit Alkalien und auch Alkalicarbonaten reagieren. Der Körper wäre allerdings das Lacton der Dioxy-säure (III) gewesen, welche schon von Rupe und Ronus¹⁾ aufgefunden und untersucht und als „Cinogensäure“ bezeichnet wurde, denn beim Destillieren spaltet sie zwar Wasser ab, liefert dabei aber nicht ein Lacton, sondern α -Cinensäure (IV).



Immerhin war zu prüfen, ob die Wasserabspaltung beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht auch in der Richtung der Bildung eines Lactons erfolgt sei.

Der Gang der vorliegenden Untersuchung gestaltete sich nun so, daß zunächst die Methode der Reindarstellung der flüssigen β -Cinensäure eingehend studiert wurde, dann wurde

¹⁾ A. a. O. S. 2193.

eine Reihe von Salzen dieser Säure möglichst genau analysiert, denn die Unterschiede in der Zusammensetzung der Salze einer Dioxysäure und einer Verbindung vom Oxydtypus der Cinen-säure sind groß genug, um die Frage mit Sicherheit beant-worten zu können, ob ein Oxylacton vorliegt oder nicht. Wir können jetzt mit Bestimmtheit behaupten, daß auf Grund dieser Analysen die Oxylactonformel ausgeschlossen ist. Schließlich mußte noch einmal das Verhalten der beiden Säuren gegenüber Bromwasserstoff untersucht werden. Tatsächlich geben beide das gleiche Bromderivat, wie schon von Altenburg festgestellt worden ist, nur konnte jetzt gefunden werden, daß die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die flüssige Säure etwas leichter und glatter verläuft, als auf die α -Säure. Beide Bromide liefern mit Wasser bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat die Dioxysäure (Cinogensäure) und, da aus dieser Verbindung, wie schon ge-zeigt, beim Destillieren die α -Säure entsteht, so haben wir hier einen Übergang von der β -Säure in das andere Isomere.

Die Konstitution der gebromten Säure, für welche zwei Formeln möglich sind (V oder VI), konnte leider nicht mehr bestimmt werden, ebenso müssen die Versuche noch aufge-schoben werden, aus diesem Körper durch Halogenwasserstoff-abspaltung zu einer ungesättigten Säure zu gelangen, da in-folge des Krieges das Ausgangsmaterial nicht mehr beschafft werden konnte. Doch können diese noch fehlenden Versuche das Ergebnis der vorliegenden Arbeit nicht mehr verändern, das darin besteht, daß beide Cinensäuren in der Tat isomere Verbindungen von augenscheinlich gleicher Strukturformel zu sein scheinen.

Darstellung der β -Cinensäure.

Schon Altenburg fand, daß die β -Cinensäure nicht nur aus der Cineolsäure, sondern auch aus der festen α -Cinensäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellt werden kann. Dieses Verfahren wurde jetzt von uns ausgearbeitet. 30 g fein gepulverte α -Cinensäure wurden während 5 Stunden mit 750 ccm reiner, 30 prozent. Schwefelsäure gekocht, schon nach einer Stunde scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung Öltropfen

¹⁾ Ber. 41, 3956 (1908).

62 Rupe u. Blechschmidt: Über α - u. β -Ciuensäure.

der neuen Säure aus. Nach dem Erkalten wurde unter Zusatz von Kochsalz mit Äther extrahiert und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Säure destillierte unter 18 mm Druck bei 127–128°. Ausbeute: 26 g.

Zur Reinigung wurde das von Altenburg gefundene Verfahren¹⁾ benutzt, d. h. 30 g der Säure wurden in 100 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, 6 Stunden stehen gelassen, dann goß man auf Eis, ätherte aus, wusch durch Schütteln mit Sodalösung usw. Zur Trennung von chlorhaltigen, aus der α -Säure entstandenen Produkten benutzten wir die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck, wobei ein Claisen-Kolben zur Verwendung gelangte, dessen eines, verlängertes Rohr mit kleinen „Raschig“-Ringen aus Glas gefüllt war. Schon nach der ersten Destillation konnte ein halogenfreies Produkt erhalten werden. Ausbeute: 24 g. Der Ester zeigte unter 14 mm Druck den Siedep. 89°. Zur Verseifung kochte man nach Altenburg mit verdünnter Natronlauge. Um die rohe Säure ganz rein zu erhalten, wurde sie nun noch — was früher nicht geschah — mit Permanganat unter Eiskühlung in Sodalösung so lange versetzt, bis die Flüssigkeit die rote Farbe mehrere Minuten behielt. Die nun ganz reine Säure destillierte unter 14 mm Druck konstant bei 130°. (Altenburg gibt den Siedepunkt 127–128° an unter 12 mm.)

I. 0,1882 g gaben 0,4334 g CO₂ und 0,1541 g H₂O.

II. 0,1325 g gaben 0,3050 g CO₂ und 0,1101 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₉ H ₁₆ O ₃ :		I.	II.
C	62,74	62,81	62,78 %
H	9,37	9,16	9,20 „

Silbersalz. 2 g der Säure, in 1/2 Liter Wasser suspendiert, wurden mit 10 Prozent, aus chemisch reinem Natriumhydroxyd bereiteter Natronlauge genau neutralisiert, die Lösung goß man in Silbernitratlösung. Im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2256 g gaben 0,0871 g Ag.

Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₃ Ag:		Gefunden:
Ag	38,66	38,60 %

(Das Ag-Salz einer Dioxysäure würde 36,34% Ag enthalten.)

¹⁾ A. a. O. S. 3953.

Rupe u. Blechschmidt: Über α - u. β -Cinensäure. 63

Magnesiumsalz. 5 g Säure kochte man mit 10 g Magnesiumcarbonat und $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, filtrierte, kochte den Filterrückstand dreimal mit Wasser aus, dampfte die vereinigten Filtrate bis zur Salzhaut ein und ließ durch längeres Stehen auskrystallisieren. Das lufttrockene Salz enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht.

0,0916 g gaben 0,1934 g CO_2 und 0,0675 g H_2O .

0,5688 g gaben 0,0617 g MgO .

0,3852 g verloren bei 110° 0,0086 g H_2O .

Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2)_2\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:

C	57,51	57,58 %
H	8,32	8,24 „
Mg	6,47	6,54 „
H_2O	2,39	2,28 „

Das Magnesiumsalz der α -Cinensäure enthält 2 Mol. Krystallwasser.

Calciumsalz. Das für die β -Cinensäure so charakteristische Calciumsalz, das seinerzeit zur Trennung von der α -Säure benutzt worden war, wurde schon von Altenburg analysiert; er gibt an, das Salz enthalte lufttrocken 2 Mol. Krystallwasser, doch könne dieses ohne Zersetzung nicht durch Erhitzen entfernt werden. Wir fanden jetzt, das dies doch geschehen kann, wenn man vorsichtig und ganz allmählich auf 180° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt.

0,2401 g verloren bei 180° 0,0206 g H_2O .

Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:

H_2O	8,61	8,58 %
----------------------	------	--------

Einwirkung von Bromwasserstoff auf α - und β -Cinensäure.

2 g fein gepulverte α -Cinensäure wurden in einer Stöpselflasche mit 3 ccm bei 0° gesättigtem Eisessigbromwasserstoff bis zur Lösung geschüttelt, dann ließ man 3 Tage lang im Eisschrank stehen, der größte Teil des Bromderivats schied sich krystallinisch aus. Dann goß man auf Eis, saugte das Bromid ab, wusch mit Eiswasser und krystallisierte nach dem Trocknen aus niedrig siedendem Benzin um. Feine Nadeln; wir fanden dieses Mal den Schmp. 99 — 100° , in einer früheren Abhandlung war als Schmp. 97 — 98° angegeben worden. Die Krystalle

64 Rupe u. Blechschmidt: Über α - u. β -Cinensäure.

sind nicht lange haltbar, sondern färben sich bald braun und verschmieren.

5 g β -Cinensäure wurden mit 15 ccm bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure während 2 Stunden bei 55° in einem zugeschmolzenen Glasrohre erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 2 Tagen begann der dickflüssige Röhreninhalt krystallinisch zu werden, nach 4 Tagen war fast alles fest geworden. Das auf Ton abgepreßte Rohprodukt betrug 7 g.

Es wurde zur Reinigung in Äther gelöst, filtriert und mit Benzin versetzt, nach einigem Stehen krystallisierten Nadeln vom Schmp. 99° aus. Das Gemisch der beiden Bromide ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Wie schon von Altenburg festgestellt, geben beide gebromte Säuren beim Kochen mit Wasser und Magnesiumcarbonat dieselbe Dioxy-säure (Cinogensäure). Eine Wiederholung dieser Versuche bestätigte die Ergebnisse Altenburgs vollkommen.

Oxydation mit Ozon und Permanganat.

Bei einem Versuche, 10 g der β -Cinensäure in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff mit Ozon zu oxydieren, konnten 8 g reine, unveränderte Säure zurückgewonnen werden. Behandelt man eine Lösung der Säure in Soda mit Permanganatlösung, so wird das Oxydationsmittel äußerst langsam verbraucht. Als nach tagelanger Einwirkung die rote Farbe nicht mehr verschwand, wurde wie üblich aufgearbeitet; es konnten 3 g reine β -Cinensäure zurückgewonnen werden, ohne daß es gelang, daneben irgend ein Oxydationsprodukt zu fassen.

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule Aachen.

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

Zweite Abhandlung;

von

J. Bredt.

Die aktive und die inaktive Camphozean-aldehydsäure sind, wie früher¹⁾ mitgeteilt wurde, wenig beständige Verbindungen, die an der Luft zu Camphersäure oxydiert werden. Aber auch unter Luftabschluß findet eine Veränderung durch Verflüssigung der krystallisierten Säure statt. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der verflüssigten d-Säure in Benzollösung (= 385 statt 184 für $C_{10}H_{16}O_3$) ließ auf Polymerisation schließen, wie solche auch für den Halbaldehyd der Bernsteinsäure²⁾ beobachtet wurde.

Camphozean-aldehydsäure läßt sich am besten in Form ihres beständigen Acetats als Acetoxy- β -campholid (Formel V) aufbewahren; letzteres kann durch Verseifen mit kohlensaurem Natron leicht in die Aldehydsäure zurückverwandelt werden.³⁾ Das Acetat bildet sich bereits beim Eintragen der Aldehydsäure in wenig Essigsäureanhydrid unter freiwilligem Erwärmen, beim Erkalten der Lösung krystallisiert es aus. Wie in der ersten Abhandlung gezeigt wurde, schmilzt das aktive l-Acetoxy- β -campholid⁴⁾ bei 124—125° und die entsprechende inaktive Verbindung bei 97—98°.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 95, 63 (1917).

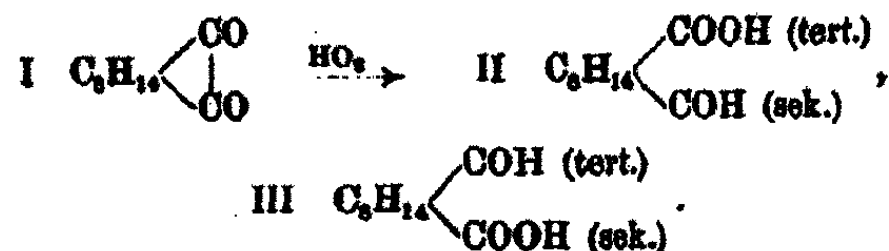
²⁾ Ber. 42, 160 (1909).

³⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 95, 69 u. 70 (1917).

⁴⁾ Nach wiederholtem Umkrystallisieren wurde der Schmp. 126 bis 128° gefunden.

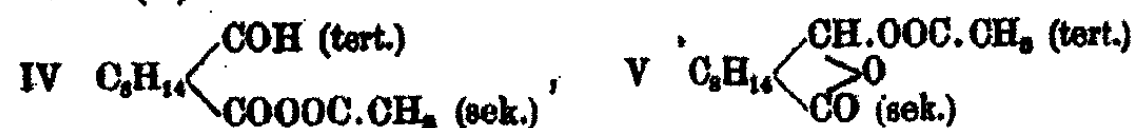
66 Bredt: Über Camphocean-aldehydsäure.

Neuerdings ist es gelungen, noch eine zweite isomere Modifikation dieser Acetate zu erhalten. Die Annahme lag nahe, daß es sich um Acetate des α -Campholids handle, und daß entgegen unserer früheren Annahme bei der Alkalischmelze des Campherchinons (I) doch die sek.-tert. (II) neben der tert.-sek. Aldehydsäure (III) gebildet würde.



Beim Verseifen der isomeren optisch-aktiven und -inaktiven Acetate mit kohlensaurem Natrium zeigte sich jedoch, daß die gleiche aktive bzw. inaktive tert.-sek. Aldehydsäure zurückgebildet wurde. Also mußten die beiden verschieden schmelzenden Acetate sich von ein und derselben tert.-sek. Aldehydsäure ableiten.

Daraus ergab sich eine zweite Möglichkeit der Erklärung, dahingehend, daß dem einen Acetat die offene Form eines gemischten Anhydrids (IV), dem anderen die eines Acetoxylactons (V) zukomme:

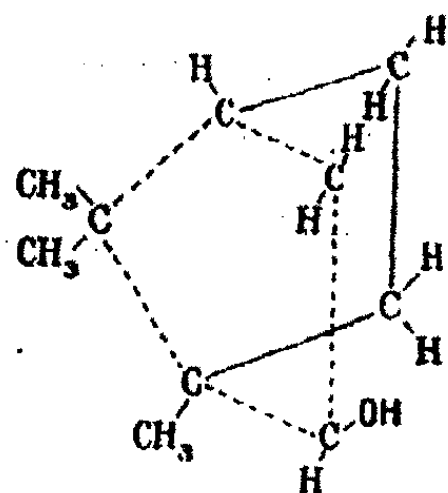


Beide Acetate können aus heißem Wasser ohne wesentliche Zersetzung umkrystallisiert werden. Die kaltgesättigten wäßrigen Lösungen lassen die rote Farbe des Permanganats unverändert. Erst auf Zusatz von Alkalilauge tritt, durch die beim Verseifen entstandene Aldehydsäure, Reduktion ein. Demnach ist anzunehmen, daß der freie Aldehydrest in keinem der beiden Acetate vorliegt.

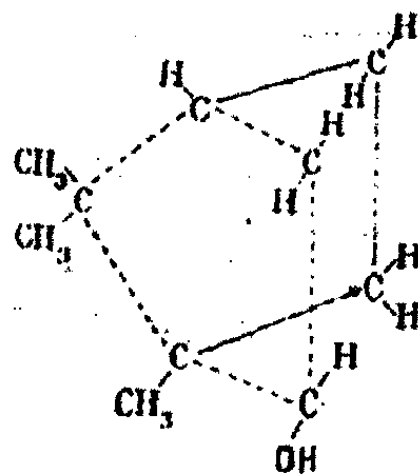
Als letzte Möglichkeit bleibt dann noch die raumisomere Anordnung der Acetylreste im Molekül, welche zu vergleichen wäre mit der Stellung der Hydroxyle im Borneol und Isoborneol.

Ich habe die räumlich verschiedenen Stellungen in den Borneolen¹⁾ mit „Endo und Exo“ bezeichnet.

¹⁾ Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate. Aus der Festschrift Adolf Wüllner gewidmet zum 70. Geburtstage 18. Juni 1905. Teubner, Leipzig.

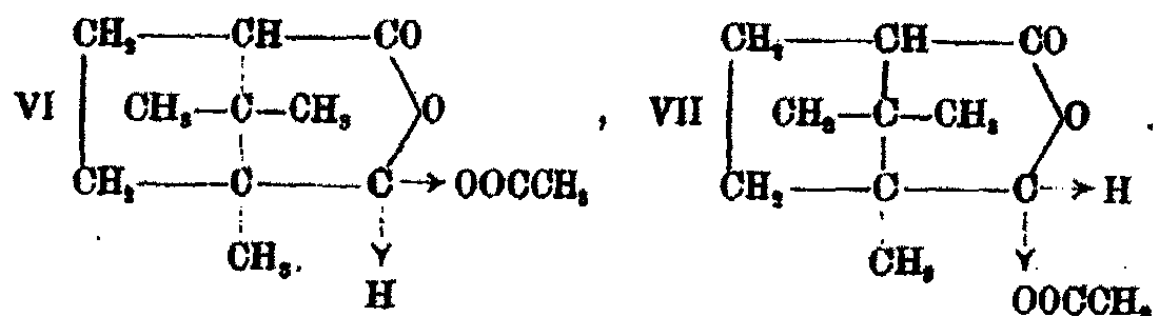


Endo-Borneol



Exo-Borneol

Ebenso kann die Stellung der Acetyle in den beiden Acetoxy- β -campholiden (VI und VII) aufgefaßt werden, wobei einstweilen unentschieden bleibt, welches Acetat als „Endo“ und welches als „Exo“ anzusprechen ist. Darüber sollen weitere Versuche angestellt werden.



Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von L. Ackermann und J. Dorren.

Über Darstellung und Eigenschaften des l-Acetoxy- β -campholids und des (d + l)-Acetoxy- β -campholids (Formel V) sind in der ersten Abhandlung¹⁾ nähere Angaben gemacht worden. Für l-Acetoxy- β -campholid wurde der Schmp. 124—125° angegeben, durch nochmaliges Umkrystallisieren stieg er auf 126—128°. Neuerdings haben wir die gleichzeitige Bildung der nachstehend beschriebenen, isomeren rechtsdrehenden und isomeren inaktiven Acetylverbindungen beobachtet.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 95, 70 u. 71 (1917).

Iso-d-acetoxy- β -campholid (Formel VI oder VII).

Wurde die frisch dargestellte d-Camphozean-aldehydsäure mit einem größeren Überschuß an Essigsäureanhydrid längere Zeit, mindestens 8 Stunden und am besten im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so gelang es, eine zweite Modifikation des Acetats zu erhalten. Das überschüssige Anhydrid wurde im Vakuum abdestilliert, der gelbe ölige Rückstand mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung bis zur Neutralisation behandelt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat wurde die ätherische Lösung stark eingeeengt; in der Winterkälte bzw. im Eisschrank schieden sich dann neben den Nadeln des Monoacetats vom Schmelzpunkt $126\text{--}128^{\circ}$ große, derbe Prismen oder Tafeln mit Neigung zu Zwillingsbildung aus. Diese wurden ausgelesen, von anhaftenden fremden Krystallbüscheln möglichst befreit und wiederholt aus wenig Äther umkrystallisiert. Die schön ausgebildeten Krystalle zeigten den Schmp. $81\text{--}83^{\circ}$; sie sind leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther (bei Zimmertemperatur), schwerer löslich in eiskaltem Äther und Ligroin.

0,8425, 0,8209 g gaben 0,7937, 0,7478 g CO_2 u. 0,2472, 0,2300 g H_2O .
 Gef. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ f. C (63,68) $-0,47$, $-0,12\%$; f. H (8,02) $+0,05$, $+0,00\%$.
 $(\alpha)_D^{25} = +95^{\circ} 46'$, $c = 0,988$ in Benzol.

Beide Acetate, sowohl das bei $126\text{--}128^{\circ}$, wie das bei $81\text{--}83^{\circ}$ schmelzende, sind in heißem Wasser löslich und lassen sich daraus umkrystallisieren. Die erkalteten wäßrigen Lösungen sind ohne Einwirkung auf Permanganatlösung, erst beim Erwärmen und Hinzufügen von Natronlauge tritt unter Verseifung des Acetats zur Aldehydsäure Entfärbung ein.

Wie in der ersten Abhandlung gezeigt wurde, liefert das l-Monoacetat vom Schmp. $126\text{--}128^{\circ}$ beim Verseifen mit wäßriger Natriumcarbonatlösung die ursprüngliche Aldehydsäure vom Schmp. $75\text{--}77^{\circ}$ zurück. Das d-Acetat vom Schmp. 81 bis 83° gab bei derselben Behandlung die gleiche Aldehydsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 74 bis 77° schmolz. Die aus den verschiedenen schmelzenden Acetaten zurückgewonnenen Aldehydsäuren erwiesen sich auch durch ihre Oxime als ein und dieselbe Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.). Die Oxime schmolzen nach zweimaligem

Umkristallisieren aus Wasser übereinstimmend bei 154—156°, ein Gemisch aus gleichen Mengen beider Oxime zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Der endgültige Beweis für die Identität der beiden Aldehydsäuren wurde durch ihre Reduktion erbracht. Wie wir in der früheren Abhandlung¹⁾ beschrieben haben, entsteht aus der d-Camphocean-aldehydsäure das β -Campholid vom Schmp. 216—217°, welches sich von α -Campholid dadurch unterscheidet, daß es durch Eisessig-Bromwasserstoff nicht zur gebromten Säure aufgespalten wird.



Die aus dem niedrig schmelzenden d-Acetat zurückgewonnene Aldehydsäure ergab bei der Reduktion ein Lacton, welches in seinem Schmelzpunkt und dem Verhalten gegen Eisessig-Bromwasserstoff mit dem β -Campholid übereinstimmte.

Iso-(d + l)-acetoxy- β -campholid.

Es hat sich herausgestellt, daß auch aus der (d + l)-Camphocean-aldehydsäure durch längeres Erhitzen mit viel Essigsäureanhydrid zwei isomere Monacetate entstehen, und zwar neben dem früher beschriebenen vom Schmp. 97—98° ein anderes vom Schmp. 73—74°. Das Reaktionsprodukt wird aus wenig Äther unter starkem Abkühlen umkristallisiert. Das Acetat vom Schmp. 97—98° kristallisiert in feinen Nadeln, das vom Schmp. 73—74° in flachen Tafeln. Man trennt dieselben durch Aussuchen mit einer Pinzette und kristallisiert sie wiederholt um. Beim Verseifen mit Natriumcarbonat wird aus beiden die Aldehydsäure vom Schmp. 61—64° zurückgebildet. Die Verhältnisse liegen demnach ebenso, wie bei den optisch aktiven Acetaten der d-Aldehydsäure. Das (d + l)-Acetat vom Schmp. 73—74° zeigte dieselbe Zusammensetzung, wie das vom Schmp. 97—98°.

0,8020 g gaben 0,7058 g CO₂ und 0,2202 g H₂O.

Gef. C₁₃H₁₈O₄ f. C (63,67) + 0,02; f. H (8,02) + 0,14.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 95, 71 (1917).

Über intramolekulare Umlagerung von primären Aminen
und Aminosäuren der Camphozeanreihe und über die
Konstitution des β -Campholids;

von J. Bredt.

Für die Konstitutionsbestimmung der Camphozean-aldehydsäure hat sich, wie in den vorhergehenden Abhandlungen gezeigt wurde, das β -Campholid von grundlegender Bedeutung erwiesen. Über die Eigenschaften dieses β -Lactons weichen die Literaturangaben verschiedener Autoren vollständig voneinander ab.

Haller und Blanc erhielten die Verbindung durch Reduktion des sauren Camphersäure- β -methylesters mit Natrium in Alkohol. Sie geben den Schmp. 218—220° an. Hiermit stimmen die Eigenschaften überein, welche wir an dem Reduktionsprodukt der Camphozean-aldehydsäure¹⁾ beobachteten. Die Entstehung desselben β -Campholids wäre auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf β -Aminocampholsäure¹⁾ (tert.-sek.) zu erwarten gewesen. Diese Umsetzung haben Rupe und Splittgerber²⁾ ausgeführt, aber die Eigenschaften des erhaltenen Lactons waren ganz andere als die des β -Campholids; das Produkt stellte ein schwach gelbliches, angenehm terpenartig riechendes Öl vom Siedep. 121—122° (12 mm) dar. Auch aus dem Anhydrid der β -Aminocampholsäure konnte von Tafel und Bublitz mittels salpetriger Säure über das Nitroso- β -camphidon kein einheitliches β -Campholid gewonnen werden.

Wir sind nun der Ursache dieser scheinbaren Widersprüche nachgegangen und fanden die Erklärung in einer vollständigen oder teilweisen Atomumlagerung bei der Zersetzung der β -Diazocampholsäure (tert.-sek.) und des Nitroso- β -camphidons.

Im Jahre 1891 haben M. Freund und F. Lenze³⁾ gezeigt, daß Tertiärbutylcarbinamin (I) durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Atomverschiebung zum Amylenhydrat (II) führt:

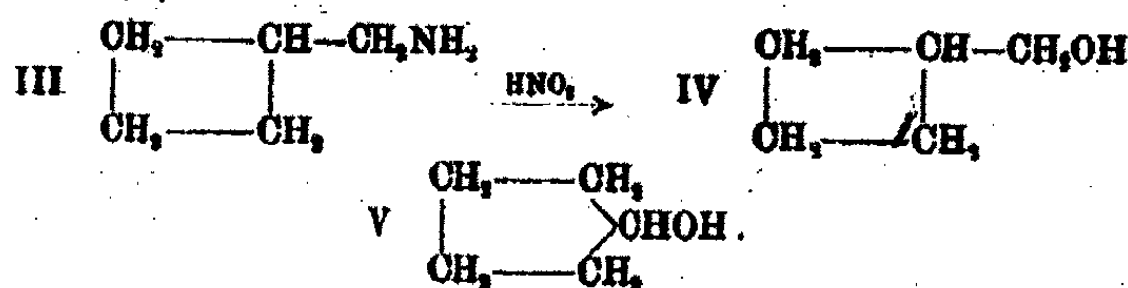


¹⁾ Die Formelgleichungen für die verschiedenen Bildungsarten und Bildungsmöglichkeiten des β -Campholids finden sich dies. Journ. [2] 95, 72 (1917).

²⁾ Ber. 40, 4818 (1907).

³⁾ Ber. 24, 2150 (1891).

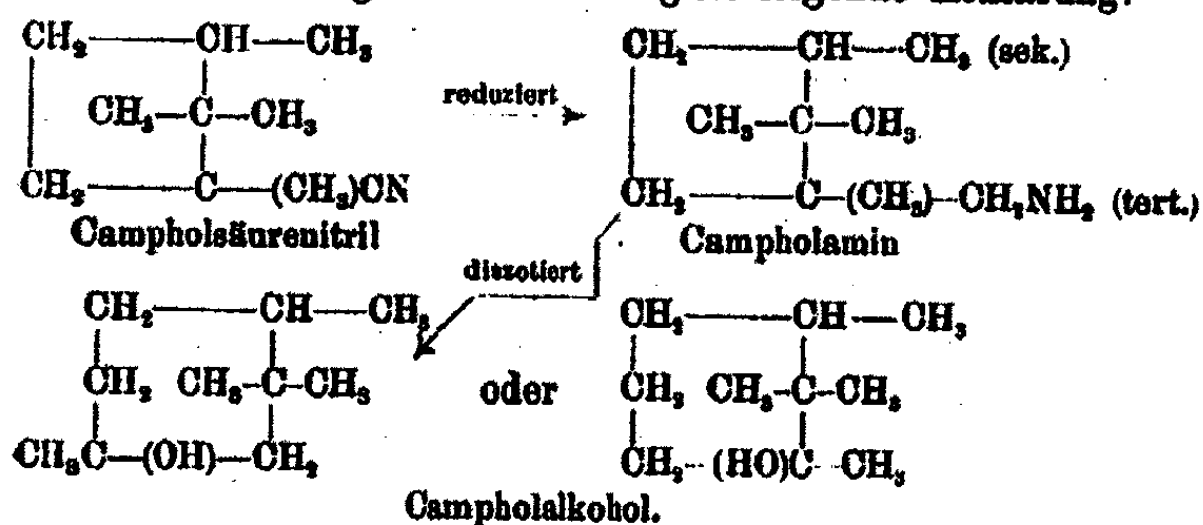
Demjanow und Luschnikow¹⁾ fanden, daß die aus Tetramethylen-methylamin (III) durch Diazotieren dargestellte Verbindung als Gemisch eines primären (IV) und eines sekundären (V) Alkohols anzusehen sei:



Diese Reaktion erfolgt unter teilweiser Isomerisation eines viergliedrigen zu einem fünfgliedrigen Ring, und zwar bei niedriger Temperatur.

G. Errera²⁾ hat durch die Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Campholsäurenitrils das Campholamin erhalten. Dieses Amin sollte als primäre Base beim Diazotieren regelrecht einen primären Alkohol bilden. Tatsächlich entsteht aber ein tertiärer Alkohol, der sog. Campholalkohol.

Errera nimmt bereits eine Atomverschiebung an, im übrigen vermöchte er den Reaktionsmechanismus nicht zu deuten. Auf Grund der Bredtschen Campholsäureformel³⁾ ergibt sich an Hand der vorgenannten Analogien folgende Erklärung:



Die Isomerisation findet statt unter Erweiterung eines fünfgliedrigen zu einem sechsgliedrigen Ring.

Die β -Aminocampholsäure, welche Rupe und Splittgerber diazotierten, unterscheidet sich vom Campholamin nur

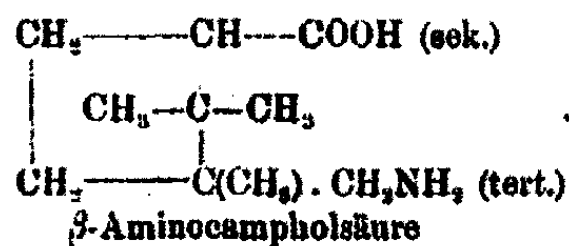
¹⁾ Chem. Centr. 1903, I, S. 828.

²⁾ Chem. Centr. 1892, II, S. 913; 1894, I, S. 153.

³⁾ Ber. 26, 3055 (1893).

72 Bredt: Über Camphocean-aldehydsäure.

dadurch, daß an sekundärer Stelle Methyl durch Carboxyl ersetzt ist:



Wenn hier die Umlagerung unter Ringerweiterung ebenso erfolgt wie beim Campholamin, so ist die von Rupe und Splittgerber erhaltene flüssige Verbindung als Lacton der Trimethylhexamethylen-oxycarbonsäure anzusprechen, und nicht als β -Campholid. Aus dem Nitroso- β -camphidon scheint nach den Angaben von Tafel und Bublitz¹⁾ auch das β -Campholid zu entstehen, aber doch nur als Nebenprodukt.

Berichtigung;

von J. Bredt.

In der ersten Abhandlung (dies. Journ. [2] 95, 65 Anm.) ist durch einen Schreibfehler für die Bildungstemperatur des Natriumamids 600° statt 400° angegeben. Nach Dennis und Browne²⁾ werden bei Temperaturen wesentlich oberhalb 350° die besten praktischen Resultate erhalten. Titherley³⁾ arbeitete hauptsächlich zwischen 300 und 400°. Nach dem D.R.P. Nr. 117623 Klasse 12 vom 11. April 1900 der deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt in Frankfurt a. M. kann man ohne fortgesetzte Wärmezufuhr bereits durch die Reaktionswärme zum Ziel kommen, wenn man das Ammoniakgas unter Druck in das geschmolzene Metall einpreßt. Da dieses Verfahren sich zum Arbeiten mit kleinen Mengen im Tiegel nicht eignet, so haben wir eine Legierung von 20 g Natrium mit 10 g Kalium empfohlen, welche im Laufe von 2 Stunden bei 270—280° auch dann, wenn das Ammoniak auf die Oberfläche der geschmolzenen Metalle geleitet wird, in das Gemisch der Alkaliamide übergeführt werden kann.

¹⁾ Ber. 38, 3811 (1905).

²⁾ Z. anorg. Chem. 40, 87 (1904).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 65, 504 (1894).

Über radioaktive Mineralien in Bayern¹⁾;

von

F. Henrich.

Zweite Mitteilung.

I. Über den Flußspat vom Wölsenberg.

In einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich auf die Möglichkeit hingewiesen, daß der Flußspat vom Wölsenberg bei Wölsendorf in der Oberpfalz (der sog. Stinkfluß) seine Färbung und seinen Geruch dem Einfluß radioaktiver, ihn begleitender Mineralien (Uranglimmern) verdanken könne.³⁾ Ich wollte versuchen, die Frage experimentell zu prüfen. Das konnte inzwischen durch das freundliche Entgegenkommen der Herren Professoren Dr. Stefan Meyer vom Institut für Radiumforschung in Wien und Dr. E. Goldstein in Berlin geschehen. Es sei mir gestattet, beiden Herren auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Nach den schon früher referierten Versuchen von Doelter spricht Flußspat auf Radiumstrahlen leicht an und verfärbt sich schnell unter deren Einfluß. Stefan Meyer und K. Przibram fanden dann weiter, daß das Mineral durch β -Strahlung blau gefärbt wird und danach bereits in heißem Wasser bis herunter zu 60° thermoluminisziert. Bei mehrstündigem Kochen verschwindet diese Eigenschaft, und das Material entfärbt sich auf seine ursprüngliche Farbe. Wie Kunzit zeigt Flußspat die Eigenschaft, durch β - γ -Strahlen bei wesentlich niedriger Temperatur zum Leuchten zu kommen; mit der Rückveränderung der Farbe kann dies Verhalten wieder zum Verschwinden gebracht werden.⁴⁾ Privatim teilte mir Herr St. Meyer

¹⁾ Diese Arbeit ist als ein Teil der Untersuchung der Wässer und Mineralien Bayerns auf Radioaktivität zu betrachten.

²⁾ Sitzungsber. d. Physik.-Med. Gesellschaft in Erlangen, Bd. 46, 1 ff. (1914).

³⁾ Wie mir Herr Dr. Laubmann in München kürzlich privatim mitteilte, hat auch er vermutet, daß der Geruch des Wölsenberger Flußspats mit radioaktiven Erscheinungen zusammenhängt.

⁴⁾ Stefan Meyer u. K. Przibram, Sitzungsber. d. Wien. Akad., Abt. II a. 1912, S. 1413.

74 Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern.

noch mit: Flußspat „läßt sich leicht verfärben, wird violett — nach unserer Anschauung infolge Entladung des Ca-Ions — und es wird dabei eine Grenze der Intensität der Verfärbung erreicht, die durch weitere Bestrahlung nicht vertieft werden kann. Im Dunkeln aufbewahrt, entfärbt sich ein so verfärbtes Stück nur sehr langsam unter dem Einfluß ionisierenden Lichtes oder durch Erwärmung leicht. Wir haben hier (in Wien) zahlreiche Flußspatvarietäten untersucht und sind auch zu der Anschauung gekommen, daß das häufig in der Natur auftretende Vorkommen, bei denen die Masse beispielsweise grün, die Spitzen violett sind, dadurch zu erklären ist, daß im Druseninnern die Spitzen mit, wenn auch sehr verdünnten, so doch Radium-haltigen Lösungen oder Emanationen in Kontakt waren und im Verlaufe langer Zeit derart ihre Farbe erhielten“.

Herr Professor Dr. Stefan Meyer hatte nun die Liebesswürdigkeit, ein Stück krystallisierten, farblosen Flußspats, den ich ihm sandte, längere Zeit hindurch (2–3 Monate) den Strahlen von ca. 1 g RaCl_2 auszusetzen. Ich wollte dann sehen, ob der Spat sich zu einer solchen Intensität färbt, wie sie dem Wölsendorfer Flußspat eigen ist, und ob er dann beim Zerschlagen den charakteristischen Geruch des Stinkflusses zeigt. Die α -Strahlen waren nach Mitteilung von Herrn Professor Stefan Meyer nicht zur Wirkung gekommen. Bei der Bestrahlung verhielt sich der von mir eingesandte Flußspat, wie es bei anderen Stücken bereits beobachtet worden war. Er färbte sich rasch, dann aber wollte die Farbe nicht mehr recht tiefer werden, obwohl die Bestrahlung noch beinahe einen Monat fortgesetzt wurde. So kam im Februar 1915 ein Stück in meine Hände, das schön blau gefärbt war — im Innern anscheinend mehr als außen —, das aber in $\frac{1}{2}$ cm dicker Schicht noch durchaus durchsichtig sich erwies. Da es nun von den durchsichtigen Varietäten des Wölsendorfer Flußspats bekannt war, daß sie beim Zerschlagen den charakteristischen Geruch nicht zeigen, so war auch von diesem Stück Geruchsentwicklung nicht zu erwarten, und in der Tat zeigte es weder damals noch später und bis zum heutigen Tage den Gestank beim Zerschlagen. Die Farbe des bestrahlten Flußspats ging beim Liegen im Dunkeln etwas zurück, aber heute nach $2\frac{1}{2}$ Jahren ist das Stück noch ziemlich intensiv blau gefärbt. Beim Er-

hitzen zeigten Teile dieses Stückes damals wie heute noch eine schöne und charakteristische Erscheinung, die man entweder an einem mit der Pinzette gehaltenen Stückchen oder an Pulver, das sich in einem spitz ausgezogenen Glühröhrchen befindet, beobachten kann. Schon nach ganz schwachem Erhitzen leuchtet der Flußspat mit einem intensiv grünen Licht. Beim längeren und stärkeren Erhitzen verschwindet dies intensiv grüne Licht, und an seine Stelle tritt ein blaßviolettes, das der Thermolumineszenz des unbestrahlten Flußspats eigen ist. Es macht den Eindruck, als ob sich das grüne Leuchten von der Flußspatmasse gleichsam wegsublimieren lasse. Einmal verschwunden, kehrt das grüne Leuchten ohne erneute Bestrahlung nicht mehr beim Erhitzen wieder. Man sieht dann immer nur das blaßviolette Leuchten, das allen Flußspaten eigen ist.

Auch heute noch ist das bestrahlte Flußspatstück schwach radioaktiv, eine Eigenschaft, die ihm vor der Bestrahlung abging.

Da bei diesem Bestrahlungsversuch die α -Strahlen abgeschirmt waren (bei ihrer geringen Durchdringungsfähigkeit konnte man sich ja keine erhebliche Wirkung versprechen), so wollte ich noch feststellen, ob positiv geladene Strahlen von größerer Masse nicht doch von Einfluß wären. Darum bat ich Herrn Professor Dr. Goldstein in Berlin, ob er mir nicht farblosen Flußspat mit Kanalstrahlen behandeln wolle. In der entgegenkommendsten Weise hat der berühmte Entdecker der Kanalstrahlen meiner Bitte entsprochen und mir drei Stückchen Flußspat, darunter Stinkfluß, der Wirkung von Kanalstrahlen ausgesetzt. Er schrieb mir darüber folgendes: „Ich habe nun dasjenige Stück, das jetzt in rosa Seidenpapier gewickelt ist (es war schwach gefärbter Flußspat), den Kanalstrahlen ausgesetzt und zwar jede Stelle mindestens 10 Minuten, die meisten Stellen aber länger, bis zu 20 Minuten. Ein Geruch bei nachträglichem Ritzen war jedoch nicht zu bemerken. Die von mir sonst beobachteten Änderungen durch Kanalstrahlen pflegten in Bruchteilen einer Minute erkennbar zu werden. Auch das farblose Stück reagierte nicht mit einer Farbänderung. Von dem Wölsendorfer Mineral habe ich ein kleines Stück abgetrennt, um es im Vakuum spektroskopisch auf Gasentbindung beim Erhitzen zu untersuchen. Doch trat bei Erhitzungen,

76 Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern.

die gewöhnlichem Thüringer Glas noch zugemutet werden konnten, keine erkennbare Entbindung von Haloidgas ein.“

Es hat sich somit ein experimenteller Beweis dafür, daß der Geruch des Wölsendorfer Flußspats durch Strahlen radioaktiver Beimengungen bedingt werde, nicht erbringen lassen. Ausgeschlossen ist meines Erachtens die Ansicht, daß durch Entladung von Fluorionen freies Fluor im Wölsendorfer Flußspat gebildet werde, nicht. Denn was intensive Strahlung in wenigen Monaten nicht bewirkt, das könnte Jahrtausende andauernde schwächere Strahlung fertig bringen, zumal für die alte von O. Loew seinerzeit geäußerte Ansicht, daß dem Wölsendorfer Flußspat Cerium beigemengt ist und ursprünglich vorhandenes CeF_3 sich bei der Entstehung des Stinkflusses in $\text{CeF}_2 + \text{F}$ zerlegt habe, kein Anhaltspunkt mehr besteht. Wie früher mitgeteilt, habe ich mich vergeblich bemüht, Cerium im Wölsendorfer Flußspat aufzufinden. Als ich mich nun an Herrn O. Loew mit der Bitte wandte, mir seine Methode zum Nachweis des Ceriums mitzuteilen, schrieb er mir, daß auch ihm ein Nachweis dieses Elementes nicht so geglückt wäre, daß er seine Anwesenheit mit Sicherheit öffentlich behaupten könne. Er habe seine Schlüsse seinerzeit auf den Angaben von verschiedenen Mineralogen aufgebaut, die ihm gesagt hätten, daß seltene Erden, darunter Ceroxyd, im Wölsendorfer Flußspat vorhanden wären. Die Versuche, den Geruch bei Flußspat künstlich zu erzeugen, werden fortgesetzt. Daß der Geruch des Stinkflusses von Fluor herrührt, wird von dem besten derzeitigen Kenner dieses Elementes, Herrn Professor Dr. O. Ruff mit den Worten bestätigt: „Ich habe den Spat in einem eisernen Mörser (sog. Pillenmörser) zerrieben. Der dabei auftretende Geruch ist typisch derjenige von Fluor, so sehr, daß der Gehalt des Fluors an Ozon¹⁾ nur sehr klein sein kann, wahrscheinlich gleich Null. Nach wenigen Sekunden verschwindet der Fluorgeruch, und an seine Stelle tritt derjenige von Ozon und schließlich von Wasserstoffsuperoxyd. Das Auftreten von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd dürfte durch den Feuchtigkeitsgehalt des Spates, Mörsers und der Luft veranlaßt sein.“

Da nicht alle Laboratorien in der Lage sind, Fluor dar-

¹⁾ Vgl. H. Moissan, „Das Fluor und seine Verbindungen“, deutsche Ausgabe, 1900, S. 202.

Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern. 77

zustellen und den jungen Chemikern den Geruch dieses Elementes zu vermitteln, so wäre es in solchen Fällen angebracht, in der Vorlesung eine Reibschale mit Stückchen von Stinkfluß herumzuschicken, der immer wieder beim erneuten Reiben Fluorgeruch entwickelt. Im Wölsendorfer Flußspat und dem von Moissan untersuchten von Lantigné im Beaujolaisgebirge haben wir somit Fälle, wo Fluor frei in der Natur vorkommt.

II. Über den Kupferuranit (Kupferuranglimmer, Chalkolith, Tobernit) vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge.

In der ersten Abhandlung habe ich bereits einige Versuche mitgeteilt, die ich mit dem oben genannten Kupferuranglimmer vom Fichtelgebirge anstellte. Sie bestätigten den Befund H. Günthers¹⁾, daß dies Mineral eine sehr starke Radioaktivität besitzt. Von den Kupferuraniten verschiedenen Herkommens sind bereits einige Analysen bekannt, deren Resultate wir im folgenden wiedergeben:

- I. Kupferuranit vom Schneeberg in Sachsen (Grube Wolfgang Maassen).
- II. Kupferuranit vom Gunnislake bei Callington, Cornwall.
- III. Kupferuranit aus Cornwall, vgl. v. Werther, dies. Journ. 43, 384 (1848).
- IV. Kupferuranit vom Fuchsbau im Fichtelgeb. Von A. Schwager²⁾ analysiert.

	I.	II.	III.	IV.
CuO	8,92	8,50	8,27	7,45 %
UO ₂	56,75	59,87	59,03	UO ₂ = 60,00 „
SiO ₂	4,21	0,40	—	— „
P ₂ O ₅	14,25	14,00	14,84	15,01 „
H ₂ O	14,70	15,00	15,39	18,34 „
	98,88	97,57	97,08	100,80 %

Auf Grund dieser Analysen hat man die Formel:



für den Kupferuranit aufgestellt.

¹⁾ Radioaktive Erscheinungen im Fichtelgebirge. Dissertation zur Erl. des Dr. der techn. Wissenschaften an der Technischen Hochschule zu München, Kulmbach 1914, S. 29.

²⁾ L. v. Ammon, Über radioaktive Substanzen in Bayern. Geognost. Jahrb. 1910, S. 193.

78 Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern.

Als ich nun einige Bestandteile des Kupferuranits erneut quantitativ bestimmte, erhielt ich Resultate, die von den oben wiedergegebenen abwichen. Ein genaues Studium ergab besonders folgende Umstände als Ursache der Diskrepanzen:

1. Y. Buchholz hat 1903 darauf aufmerksam gemacht, daß der Wassergehalt des Kupferuranits von Redruth in Cornwall erheblich höher ist, als der obigen Formel entspricht. Statt 8 fand er 12 Moleküle Wasser, von denen vier allerdings schon beim Trocknen im Exsiccator weggingen, ein weiteres beim Trocknen bei 75° , wieder eines bei 95° . Erhitzt man nun auf $148-156^{\circ}$, so verdampften weitere 4 Moleküle bei ca. 220° , und zuletzt in der Glühhitze ging der Rest des Wassers weg, so daß der Kupferuranit 21,25% Wasser (entsprechend 12 Molen) verloren hatte. Je nach dem Trocknen mußten also verschiedene Werte für die einzelnen Bestandteile erhalten werden.

2. Als ich unter den gewöhnlichen Bedingungen, also in verdünnt saurer Flüssigkeit, eine Lösung von Kupferuranit mit Schwefelwasserstoff fällte, fiel mit Kupfer stets Uran und Phosphorsäure nieder. Vor der Abscheidung des Urans muß naturgemäß die Phosphorsäure aus der Lösung entfernt werden. Als ich die früher üblichen Verfahren: Schmelzen mit Soda, mit Soda und Cyankalium, mit verkohltem Seignettesalz wiederholte, erhielt ich keine übereinstimmenden Werte.

Darum entschloß ich mich, eine Analyse des Kupferuranits auf ganz neuer Grundlage auszuführen, und benutzte hierzu den Kupferuranit vom Fuchsbau. Durch das lebenswürdige Entgegenkommen der Herren Oskar Gebhardt in Markt Redwitz und Dr. A. Schmidt in Wunsiedel stand mir für die Analyse ausreichend Material zur Verfügung. Es sei mir gestattet, beiden Herren auch an dieser Stelle herzlichst für ihr Entgegenkommen zu danken.

A. Wasserbestimmung: Kupferuranit wurde in einer Menge von 0,6077 g fein gepulvert in ein Wägeröhrchen von bekanntem Gewicht gebracht, dieses in einen frisch mit Schwefelsäure beschickten Vakuumexsiccator gestellt und nun von Zeit zu Zeit gewogen. Es ergaben sich folgende Resultate:

Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern. 79

Wägegöläehen + Substanz, bevor sie in den Exsiccator eingebracht wurden	18,2680 g
Wägegöläehen + Substanz nach 20 stündigem Verweilen im Vakuumexsiccator	18,3266 g
Wägegöläehen + Substanz nach weiterem Verweilen darin über Nacht	18,2148 g
Wägegöläehen + Substanz nach weiterem Verweilen darin über Samstag und Sonntag	18,2020 g
Wägegöläehen + Substanz nach weiterem Verweilen darin einen weiteren Tag	18,2014 g.

Es waren so also rund 11% Wasser entfernt worden. Nun kam eine weitere Versuchsreihe, bei der Gläschen + Substanz in einen Trockenschrank gesetzt wurden:

Gläschen + Substanz $\frac{1}{2}$ Tag lang erst auf 80°, später auf 105° erhitzt	18,1862 g (18,46% H_2O)
Gläschen + Substanz $\frac{1}{2}$ Tag lang bis auf 110° erhitzt	18,1820 g (14,01% H_2O).

Beim weiteren Erhitzen auf die gleiche Temperatur nahm das Gewicht noch mehr ab. Als aber dann über Nacht ohne Erhitzen im Exsiccator stehen gelassen wurde, nahm das Gewicht wieder etwas zu; im Zimmer einige Tage lang stehen gelassen, stieg das Gewicht auf 18,1867 g (entspr. 13,4%).

Der Wassergehalt verminderte sich nun noch erheblich mehr durch Glühen. Zu dem Zwecke wurde die Substanz in einem Platintiegel von bekanntem Gewicht eingewogen, erst vorsichtig mit kleiner Flamme erhitzt und dann allmählich die Hitze gesteigert, bis zuletzt die volle Flamme eines großen Méker-Brenners zur Wirkung kam. Als ich den Tiegel — nach dem Erkalten in einem gewöhnlichen Exsiccator — wog, erhielt ich schwankende Gewichte, erst als ich Phosphorpentoxyd als Trockenmittel in den Exsiccator gab, war ein konstantes Gewicht zu erlangen. Da ich kein ganz homogenes Material hatte, beziehen sich die folgenden Zahlen auf Substanz weniger das in Salzsäure Unlösliche.

1. 0,6 g Kupferuranit verloren beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0,1228 g H_2O (20,46%)
2. 0,7985 g Kupferuranit verloren beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0,1494 g H_2O (20,23%)
3. 0,6944 g Kupferuranit verloren beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0,14 g H_2O (20,45%).

Ein größerer Wasserverlust war nicht zu erzielen, auch als das Glühen noch so lange fortgesetzt wurde. Die Substanz war zuletzt am Boden etwas schwärzlich, darüber weißgrau gefärbt.

80 Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern.

Nun entspricht einem Gehalt von 12 Mol. Wasser, wie ihn Buchholz fand, 21,48% Wasser, dem von mir beim Kupferuranit vom Fuchsban gefundenen Wasserverlust ein Gehalt von rund 11,5 Molekülen (ber. 20,72% H_2O). Das mir zur Verfügung stehende Material war also wohl schon etwas verwittert.

Bei einem zweiten Versuch wurden im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure 8,5% Wasser abgegeben (d. i. nahezu 5 Mole), bei 100° 15,5% (nicht ganz 9 Mole), beim Glühen der Rest bis zu 11,5 Molen.

B. Kupferbestimmung. Zunächst führte ich eine Kupferbestimmung so aus, daß das Mineral in Salzsäure gelöst und mehrmals damit eingedampft wurde, um die geringen Kieselsäuremengen, die beigemengt waren, unlöslich zu machen. Nun wurde mit Salzsäure befeuchtet, filtriert, ausgewaschen und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da so auch Uran und Phosphorsäure mit ausfielen, löste ich den Niederschlag wieder in Säure auf und wiederholte die Fällung. Ein Versuch ergab dann, daß mit Schwefelkaliumlösung kein Arsen aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag ausgezogen werden konnte. Nach genügendem Auswaschen wurde der Kupfersulfidniederschlag vom getrockneten Filter entfernt, dieses verascht und das Ganze im Rose-Tiegel in Sulfür übergeführt.

0,5278 g Kupferuranit lieferten 0,0417 g Cu_2S , entspr. 7,9% CuO .

In Gemeinschaft mit Herrn Hans M. Forstner fand ich nun, daß man erheblich rascher und eleganter das Kupfer elektrolytisch aus einer Lösung von Kupferuranit in Schwefelsäure entfernen kann. Als bei den ersten Versuchen eine Lösung mit der üblichen Schwefelsäurekonzentration (2—3%) verwendet wurde, fiel bei der Elektrolyse anfangs reines Kupfer, bald aber auf dem Kupfer ein bläulich schillernder Niederschlag aus, der Phosphorsäure und Uran enthielt. Das war nicht zu verwundern, denn nach E. F. Smith scheidet sich Uran bei der Elektrolyse an der Kathode ab. Als aber die Säurekonzentration so gesteigert wurde, daß 8—10% H_2SO_4 (meist wurden 9% Schwefelsäure zugesetzt) in der Lösung sich befanden, schied sich das Kupfer nur mit sehr geringen Mengen Uran vermischt aus. Als dieses gelöst und unter gleich hoher Säurekonzentration erneut der Elektrolyse unter-

worfen wurde, schied sich das Kupfer vollkommen rein ab. Es erwies sich dabei als zweckmäßig, anfangs bei ca. 60° mit rotierenden (Drahtnetz-)Elektroden zu arbeiten und die Elektrolyse mit einem Akkumulator über Nacht kurz zu schließen. Folgende Belege mögen angeführt werden.

1. 0,7842 g Kupferuranit wurden in Salzsäure gelöst und noch mehrmals mit konzentrierter Salzsäure eingedampft. Dann wurde eine Stunde lang auf 105° erhitzt, mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen, filtriert und gut ausgewaschen. Es waren 0,0087 g unlöslicher Rückstand entstanden, also 0,47%.

Zum Filtrat wurde so viel Schwefelsäure gegeben, daß die Lösung beim (späteren) Verdünnen auf 110 ccm 9% Schwefelsäure enthielt. Dann wurde eingedampft und im Luftbade so lange erhitzt, bis SO₂-Dämpfe entwichen. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt, filtriert und die Lösung in einem schmalen hohen Becherglas auf 110 ccm gebracht. Darauf wurden Elektroden mit rotierender Platindrahtnetzkatode eingebracht und diese nach Erhitzen auf ca. 70° mit einem Akkumulator über Nacht kurz geschlossen und die ersten zwei Stunden in Rotation versetzt. Am anderen Tage wurde die Elektrolyse unterbrochen, das schön hellrot abgeschiedene Kupfer in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst und die Lösung mit so viel Schwefelsäure eingedampft, daß beim Verdünnen mit Wasser auf 110 ccm wieder eine 9 prozent. Lösung entstand. Nun dampfte ich zur Trockne, erhitze im Luftbad, bis die Schwefelsäure zu rauchen begann, verdünnte nach dem Erkalten auf 110 ccm und unterwarf unter gleichen Bedingungen, wie oben angegeben, der Elektrolyse. Das nun ausgeschiedene Kupfer war nach dem Auswaschen völlig frei von Uran. Aus 0,7842 g Kupferuranit waren 0,0487 g Cu met. entstanden, die 6,21% Cu bzw. 7,77% CuO entsprachen, oder nach Abzug der Kieselsäure 6,24% Cu und 7,81% CuO (ber. 7,95% CuO für Kupferuranit mit 11 1/2 Molen Wasser).

2. In einem anderen Falle lieferten 0,6961 g Kupferuranit 0,0041 g Kieselsäure (0,59%) und 0,043 g met. Cu, entsprechend 6,18% Cu bzw. 7,78% CuO ohne Abzug der Kieselsäure und 6,22% Cu und 7,78% CuO nach Abzug der Kieselsäure.

Beide Elektroden waren dabei nach beendeter Elektrolyse stark radioaktiv und entluden ein Elter-Geitelsches Elektroskop (Kapazität 8,5 cm) sehr rasch. Die Kathode zerstreute nach dem Ablösen des Kupfers mit Salpetersäure noch 508 Volt in einer Stunde nach Abzug der Luftzerstreuung. Als sie daraufhin geglüht wurde, verlor sie ihre Aktivität fast ganz. Die Anode, die nur 0,0004 g an Gewicht zugenommen hatte, entlud das Elektroskop in einer Minute ganz. Als sie mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) behandelt war, zeigte sie

82 Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern.

wieder ihr altes Gewicht, zerstreute aber immer noch 760 Volt in einer Stunde. Nach dem Glühen war auch hier die Aktivität so weit verschwunden, daß nur noch 27 Volt netto in einer Stunde zerstreut wurden. Hierüber wird später berichtet werden.

3. Bei diesem Versuch wurde zur Abscheidung der Kieselsäure wie bisher verfahren, aber die Lösung dann in Ammoniak eingetragen, um das Kupfer vom Uran zu trennen. Damit diese Trennung vollständig wurde, mußte der ausgewaschene Niederschlag von neuem in Säure gelöst und die Lösung wieder in Ammoniak eingetragen werden. Als die gleiche Operation nochmals wiederholt wurde, war die ammoniakalische Lösung praktisch frei von Kupfer. Die ammoniakalischen Lösungen, die etwas Uran enthielten, wurden nun eingedampft, bis kein Ammoniak mehr zu riechen war, dann mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung nach dem Verdünnen auf 110 ccm 9prozentig war, und nun in der oben beschriebenen Weise der Elektrolyse unterworfen.

0,7419 g Kupferuranit lieferten 0,0034 g in Salzsäure Unlösliches (0,46%) und 0,0458 g Cu met. Das entsprach ohne Abzug der Kieselsäure 6,11% Cu und 7,64% CuO, nach Abzug der Kieselsäure 6,18% Cu und 7,68% CuO.

Im Gegensatz zum Versuch 2 war jetzt die Kathode nur schwach aktiv und zerstreute nicht mehr als 12 Volt in einer Stunde nach Abzug der Luftzerstreuung. Auf diese radioaktiven Verhältnisse wird in einer späteren Abhandlung eingegangen werden.

Selbstverständlich ist es bei der normalen Analyse des Kupferuranits das praktischste, die schwefelsaure Lösung direkt der Elektrolyse zu unterwerfen.

C. Bestimmung der Phosphorsäure: Zur quantitativen Abscheidung der Phosphorsäure eignete sich die Fällung mit Molybdänlösung vortrefflich, da bei ihr die Anwesenheit von Metallen nicht störend wirkt. Ich wählte die Ausführung von Woy¹⁾ und habe recht gute Resultate mit ihr erzielt, als ich den Niederschlag statt $\frac{1}{4}$ Stunde doppelt so lang stehen ließ und — wie Woy das vorschreibt — die Fällung wiederholte. Das Mineral wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung mehr-

¹⁾ Chem. Zeitg. 1897, S. 442 u. 469. Vgl. a. Trezdown, Quantitative Analyse 1910, S. 361.

mals mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, dann mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und eine Lösung hergestellt, die den Bedingungen entspricht, welche Woy für seine Fällung vorschreibt. Die zuerst ausgefallene Phosphormolybdänsäure wurde nach dem Dekantieren gelöst und nach der Vorschrift nochmals gefällt. Daraufhin wurde der filtrierte und gut ausgewaschene Niederschlag in Ammoniak gelöst, nach Schmitz¹⁾ mit Magnesiamixtur gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

0,6865 g Kupferuranit lieferten in einem Falle 0,1467 g $Mg_2P_2O_7$ (14,7% P_2O_5), in einem zweiten erhielt ich aus 0,6169 g Mineral 0,1582 g $Mg_2P_2O_7$ (14,5% P_2O_5).

D. Bestimmung des Urans: Die Uranbestimmung hatte bei diesem phosphorsäurehaltigen Mineral besondere Schwierigkeiten, weil mit Ammoniak sowohl, als auch elektrolytisch ein Phosphorsäure enthaltender Uranniederschlag entsteht. F. Soddy beschreibt zwar in seiner Chemie der Radioelemente (Bd. I, 1912) ein Verfahren nach Brearleys Analytical Chemistry of Uranium, bei dem Uran nach Zusatz von Phosphorsalzlösung und Natriumthiosulfat als Uranphosphat, mit Schwefel gut filtrierbar, gefällt und durch nachheriges Glühen in sog. „grünes Phosphat“ übergeführt wird. Doch ist dies Verfahren mehr empirisch, weil die Zusammensetzung des Phosphats unvollkommen bekannt ist. Die Entfernung der Phosphorsäure durch Schmelzen mit Soda und Cyankalium ist nach den Erfahrungen in meinem Laboratorium umständlich und verlustreich, so daß die Resultate keine befriedigenden waren. H. Günther hat a. a. O. eine Trennung nach der Methode von Fresenius und Hintz ausgeführt, die Kupfer und Uran mit Ferrocyankalium als Ferrocyanat fällen, wobei die Phosphorsäure in Lösung bleibt. Als diese Methode von mir wiederholt wurde, erhielt ich zwar ähnliche Resultate wie Günther, aber eine solche Bestimmung nahm dadurch immer mehrere Tage in Anspruch, daß die Ferrocyanate sich nur äußerst langsam filtrieren ließen, zumal ein gehärtetes Filter angewendet werden mußte, um trübes Durchlaufen zu vermeiden.

¹⁾ Treadwell, a. a. O. S. 358.

84 Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern.

Zudem kam zuweilen noch Eisen zum Uran, das in kleiner Menge nur schwer davon zu trennen ist. Um eine Kontrolle zu haben, versuchte ich es deshalb, aus der nicht mehr kupferhaltigen, mit Molybdänsäure von Phosphorsäure befreiten Lösung des Kupferuranits das Uran mit kohlensäurefreiem Ammoniak zu fällen. Anfangs wurde die überschüssige Molybdänsäure möglichst entfernt, bald aber zeigte es sich, daß das nicht nötig ist, wenn man den zuerst ausfallenden Niederschlag von Ammoniumuranat nochmals löst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Dadurch und durch die Möglichkeit, das Kupfer elektrolytisch abzuscheiden, kann man die drei Bestandteile des Kupferuranits relativ rasch und in einer einzigen Portion Mineral ermitteln. Ich führe als Beleg folgendes Beispiel an:

0,6961 g Kupferuranit wurden in Salzsäure gelöst und die Lösung mehrmals mit konzentrierter Salzsäure zur völligen Trockne gedampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Dann wurde mit Salzsäure angefeuchtet, mit Wasser aufgenommen und nach kurzem Digerieren filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung, auf 110 ccm verdünnt, 9–10 prozentig an Schwefelsäure war. Zunächst wurde aber eingedampft und dann im Luftbad so lange vorsichtig erhitzt, bis SO_3 -Dämpfe entwichen. Dann wurde erkalten gelassen, eventuell filtriert und ausgewaschen, auf 110 ccm verdünnt und Elektroden eingehängt, deren Kathode man rotieren lassen konnte. Nun wurden die Elektroden mit einem Akkumulator kurz geschlossen, während die Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmt und gerührt wurde. Nach ca. zwei Stunden konnte das Erhitzen und Rühren unterbrochen werden, während der Akkumulator noch über Nacht in Wirkung blieb. Dann wurden die Elektroden herausgenommen, gut abgespült und das Kupfer auf der Kathode mit Salpetersäure abgelöst. Diese Lösung wurde mit so viel Schwefelsäure eingedampft, daß beim späteren Verdünnen auf 110 ccm die Lösung wieder ca. 9 prozentig war. Nachdem zunächst wieder eingedampft und bis zur SO_3 -Entwicklung im Luftbad erhitzt war, wurde nach dem Erkalten vorsichtig auf obiges Volumen verdünnt und, wie angegeben, der Elektrolyse unterworfen. Das Kupfer hatte sich in einer Menge von 0,043 g abgeschieden und war völlig rein.

Die zwei Elektrolyseflüssigkeiten wurden nun eingedampft, die Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand mit so viel Salpetersäure usw. versetzt und verdünnt, daß eine Phosphorsäurefällung vorgenommen werden konnte. Der erste Phosphormolybdänsäureniederschlag wurde nun wieder gelöst, erneut gefällt und dann über Magnesiumammoniumphosphat in pyrophosphorsaures Magnesium übergeführt, von dem 0,1582 g entstanden.

Henrich: Über radioaktive Mineralien in Bayern. 85

Die Filtrate vom Phosphormolybdätsäureniederschlag wurden vereinigt, in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und nun mit kohlensäurefreiem Ammoniak das Uran ausgefällt. Der Niederschlag wurde dekantiert, wenig mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und die Uranfällung wiederholt. Nun wurde nach dem Dekantieren gut mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und das Filter mit dem Ammoniumuranat vorsichtig verascht. Durch starkes Glühen mit einem Méker-Brenner und Einleiten von Sauerstoff wurde es in U_2O_5 übergeführt, was bei Gewichtskonstanz beendet war. Es hatten sich 0,8896 g U_2O_5 gebildet.

0,6961 g Kupferuranit hatten 0,0041 g Kieselsäure, 0,043 g met. Kupfer, 0,1582 g $Mg_3P_2O_7$ und 0,3896 g U_2O_5 geliefert. (Spuren von Eisen und Aluminium waren nicht bestimmbar.) Daraus berechnet sich:

A. Ohne Abzug der Kieselsäure:

Cu	6,18 %		CuO	7,78 %
UO_2	53,84 „		UO_2	57,08 „
PO_4	19,40 „	bzw.	P_2O_5	14,50 „
SiO_2	0,59 „		SiO_2	0,59 „
H_2O	20,30 „		H_2O	20,30 „
	100,31 %			100,16 %

B. Mit Abzug der Kieselsäure:

Cu	6,22 %		CuO	7,78 %
UO_2	54,17 „		UO_2	57,37 „
PO_4	19,52 „	bzw.	P_2O_5	14,58 „
H_2O	20,30 „		H_2O	20,30 „
	100,21 %			100,08 %

Für die Formel $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 11,5 H_2O$ berechnet sich:

Cu	6,35 %		CuO	7,95 %
UO_2	53,97 „	bzw.	UO_2	57,18 „
PO_4	18,98 „		P_2O_5	14,19 „
H_2O	20,70 „		H_2O	20,72 „

Bei dieser Untersuchung unterstützten mich in vortrefflicher Weise Fr. Claire Schlenk und Herr Hans M. Forstner. Beiden sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Diese Untersuchung wurde mit Mitteln ausgeführt, welche die Kgl. bayrische Akademie der Wissenschaften in München gewährte.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die p-Sulfosäure des Trimethylbenzylsilicans und einige ihrer Derivate;¹⁾

von

Artur Bygdén.

Die ersten Versuche, Substituenten in die Benzolkerne aromatischer Siliciumkohlenwasserstoffe einzuführen, sind von Ladenburg²⁾ im Anschluß an seine Beschreibung des ersten Vertreters dieser Körperklasse erwähnt. Er teilt u. a. mit, daß konzentrierte Schwefelsäure auf Triäthylphenylsilican, $(C_2H_5)_3Si.C_6H_5$, in der Wärme derart einwirkt, daß die Phenylgruppe als Benzolsulfosäure von dem Triäthylsilylradikal abgespalten wird. Das Verhalten des zuerst von Polis³⁾ dargestellten Tetraphenylsilicans, $(C_6H_5)_4Si$, gegen rauchende Schwefelsäure, Chlorsulfosäure und Schwefeltrioxyd wurde später von Kipping und Lloyd⁴⁾ untersucht. Auch hier fand indessen eine Abtrennung der Phenylgruppen vom Silicium in beträchtlichem Maße unter Bildung von Benzolsulfosäure statt.

Bei seinen im Jahre 1898 begonnenen Arbeiten auf dem Gebiete der Organosiliciumchemie hatte sich Kipping die Aufgabe gestellt, optisch aktive Verbindungen mit asymmetrischen Si-Atomen zu erhalten. Nach mehreren vergeblichen Versuchen schlug er den Weg ein, der schließlich zum Ziele führte: Sulfonierung aromatischer Siliciumkohlenwasserstoffe und Spaltung der entstandenen Sulfosäuren durch aktive Basen. Als Versuchsobjekt wurde zuerst das Äthylpropylphenyl-

¹⁾ Vorliegende Abhandlung ist eine in manchen Teilen umgearbeitete und erweiterte Darstellung eines Abschnitts meiner Inauguraldissertation: „Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen“, Upsala 1916.

²⁾ Ann. Chem. 173, 160 (1874).

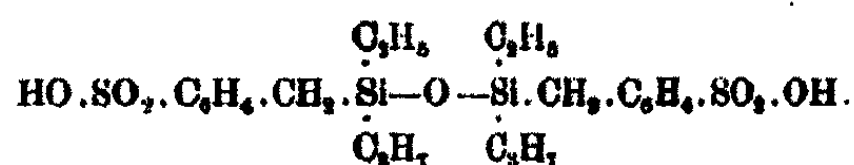
³⁾ Ber. 19, 1012 (1886).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 452 (1901).

benzylsilican¹⁾ gewählt. Diese Verbindung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen. Das erste Stadium der Umsetzung besteht in einer hydrolytischen Abspaltung der Phenylgruppe in Form von Benzol:



Das gebildete Trialkylsilicanol, von dem man somit besser direkt ausgehen kann, wird dann von der Schwefelsäure in das entsprechende Trialkylsilicyloxyd übergeführt, dessen Benzolkerne endlich bei 100° sulfoniert werden. Hierbei entsteht eine Disulfosäure, die von Kipping als Ammoniumsalz isoliert wurde:



Die Säure enthält zwei asymmetrische Si-Atome. Nach mehreren negativen Versuchen mit Menthylamin, Bornylamin, Cinchonidin, Strychnin und anderen sonst wirksamen aktiven Basen gelang die Zerlegung der Säure in ihre optischen Antipoden durch fraktionierte Krystallisation des Methylhydrindaminsalzes. Eine später dargestellte Disulfosäure²⁾, verschieden von der vorigen durch eine Isobutylgruppe an Stelle des Propyls, konnte auch mit Hilfe von Methylhydrindamin gespalten werden. Die eben erwähnten Fälle wurden etwas komplizierter durch das Vorhandensein von zwei Asymmetriezentren. In der Absicht, optische Isomere mit einem asymmetrischen Si-Atom zu gewinnen, nahm Kipping einige Siliciumkohlenwasserstoffe in Arbeit, in denen nur Benzylgruppen einer Sulfonierung zugänglich waren. Sowohl $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ³⁾ als auch $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Si}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ⁴⁾ ergaben bei Einwirkung von Chlorsulfosäure Monosulfosäuren, deren Salze mit mehreren aktiven Basen gut krystallisierten, aber bei der Fraktionierung keine Zeichen von Heterogenität aufwiesen.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 223 (1907); 93, 198, 457 (1908).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 93, 2004, 2080 (1908).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 717 (1907).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 69 (1909).

Besser war das Resultat bezüglich einer anderen Monosulfosäure von der Zusammensetzung: $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5 \cdot CH_2)Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot OH$.¹⁾ In diesem Falle ließ sich das Brucinsalz in Fraktionen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften zerlegen. Im Zusammenhang mit den zuletzt erwähnten Untersuchungen wurden auch zwei Sulfosäuren ohne asymmetrische Si-Atome, $(C_2H_5)(C_3H_7)_2Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot OH$ ²⁾ und $(C_2H_5)(C_3H_7)Si(CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot OH)_2$ ³⁾, dargestellt.

In allen bisher bekannten, von Kipping und seinen Mitarbeitern beschriebenen siliciumhaltigen Sulfosäuren steht also das Sulfosäureradikal in einem Benzolkern, der durch eine Methylengruppe von dem Siliciumatom getrennt ist. Zu keiner finden sich Analoga unter den rein organischen Verbindungen. Sie sind übrigens nur durch eine, freilich große Anzahl von Salzen hauptsächlich organischer Basen charakterisiert, und keine von ihnen wurde in freier Form isoliert. Die Ammonium-, Natrium-, Barium-, Calcium- und Bleisalze von $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot OH$ stellen amorphe Massen von butter- oder öltartiger Konsistenz dar. Die Ammonium- und Natriumsalze von $(C_2H_5)(C_3H_7)(i-C_4H_9)Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot OH$ und $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5 \cdot CH_2)Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot OH$ sind als seifenartige, allmählich krystallinisch werdende Produkte, die Bariumsalze als flockige Niederschläge beschrieben. In zur Analyse geeignetem Zustande wurden nur die krystallisierenden Ammonium-, Natrium- und Bariumsalze der Disulfosäure $(C_2H_5)(C_3H_7)Si(CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot OH)_2$ erhalten. In denjenigen Fällen, in denen die Konstitution⁴⁾ der Sulfosäuren bestimmt worden ist, hat es sich gezeigt, daß die Sulfogruppen die Parastellen der Benzolkerne besetzt halten.

Unter den von mir vor einigen Jahren dargestellten aromatischen Siliciumkohlenwasserstoffen⁵⁾ luden besonders $(CH_3)_3Si \cdot C_6H_5$ und $(CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ durch ihre einfache Zusammensetzung zu Sulfonierungsversuchen ein. Wie nach den früheren Erfahrungen zu erwarten war, wirkt indessen kon-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 142, 755 (1910).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 93, 204 (1908).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 147 (1910).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 772 (1910).

⁵⁾ Ber. 45, 710 (1912).

zentrierte Schwefelsäure auch auf Trimethylphenylsilican unter Loslösung des Phenyls vom Silicium ein, und mit Chlorsulfosäure war das Resultat das gleiche. Durch dieses Reagens läßt sich dagegen das Trimethylbenzylsilican in chloroformischer Lösung ohne Schwierigkeit in eine Monosulfosäure, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OH}$, überführen. Letztere war nicht nur an sich leicht isolierbar in recht guter Ausbeute, sondern lieferte auch wohl krystallisierende Metallsalze und nach den üblichen Methoden der organischen Chemie mehrere charakteristische Derivate, wie Chlorid, Bromid, Amid, Anilid usw. Die Sulfogruppe nimmt die Parastellung im Verhältnis zur Seitenkette ein.

Experimentelles.

Sulfonierung des Trimethyl-benzyl-silicans.

Von konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure wird Trimethylbenzylsilican schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht angegriffen. Die Einwirkung nimmt zum Teil die Form einer Oxydation an, was sich durch die Entwicklung von Schwefeldioxyd zu erkennen gibt. Das lösliche Bariumsalz des Oxydationsproduktes besitzt kein gutes Krystallisationsvermögen und macht keinen einheitlichen Eindruck. Der Siliciumgehalt einer analysierten Fraktion betrug nur 2,4%, bezogen auf wasserfreies Salz, während ein Bariummonosulfonat des Siliciumkohlenwasserstoffs 9,1% Si erfordert. Es ist daher anzunehmen, daß die Trimethylsilicylgruppe in beträchtlichem Maße von dem aromatischen Rest abgespalten und letzterer in Benzolsulfosäure übergeführt worden ist.

Bedeutend glatter verläuft die Reaktion, wenn man Chlorsulfosäure als Sulfonierungsmittel verwendet. Hierbei wurde in folgender Weise verfahren: In einem 6,5 g Trimethylbenzylsilican (1 Mol.) vom Siedep. 191—191,5° und 50 ccm wasserfreies Chloroform enthaltenden Kolben wurde ein Gemisch von 4,6 g Chlorsulfosäure (1 Mol.) und 15 ccm Chloroform eintropfen gelassen. Der Kolben war mit einem angeschliffenen und durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflußkühler verbunden und in kaltes Wasser, eingesenkt. Die Flüssigkeit nahm eine gelbe, allmählich sich vertiefende Farbe an, und

die bald eintretende Chlorwasserstoffentwicklung hörte nach mehrstündigem Kochen auf. Nachdem dieses noch einige Stunden angedauert hatte, wurde das Chloroform größtenteils abdestilliert und die zurückbleibende braune Lösung in ein Becherglas übergeführt. Die vereinigten Rückstände aus drei derartigen Ansätzen mit im ganzen 19,2 g Siliciumkohlenwasserstoff ergaben nach dem Eindampfen eine reichliche Ausscheidung eines in platten Nadeln oder langgestreckten Blättern krystallisierenden Körpers. Nach Absaugen der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Chloroform und Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel zeigte die nähere Untersuchung dieser Substanz, daß es sich um eine einheitliche Verbindung, und zwar eine Monosulfosäure des Trimethylbenzylsilicans handelte. Die fraktionierte Krystallisation lieferte folgendes Ergebnis:

Fraktion	Gewicht wasserhaltiger Säure	Schmelzpunkt	Gewicht des erhaltenen reinen Ba-Sulfonats ¹⁾
1	5,80 g	116—116,5°	6,16 g
2	1,07	114—115,5	1,32
3	3,76	112—115	4,20
4	3,82	108—111	4,08
5	2,01	70—88	0,81
6	Krystallbrei	Halbfest	0,38
7	Dunkelbraune Mutterlauge	Dickflüssig	—

Die Fraktionen 1—4 lösten sich klar in Wasser auf, die übrigen gaben milchige Emulsionen, aus denen insgesamt 1,9 g eines dunkelbraunen, teerartigen Öles sich abschieden. Die ersten Mutterlaugen enthielten auch unveränderten Siliciumkohlenwasserstoff, der beim Eindampfen und Aufbewahren derselben im Exsiccator sich verflüchtigte. Zur Gewinnung ganz reinen Materials wurden die verschiedenen Fraktionen durch Kochen der wäßrigen Lösungen mit überschüssigem Bariumcarbonat in die Bariumsalze übergeführt. Aus der erhaltenen Gesamtmenge von reinem Bariummonosulfat, 16,95 g (wasserfrei), berechnet sich die Ausbeute an Sulfosäure zu mindestens

¹⁾ Berechnet als wasserfrei.

46,5% der Theorie. Die Fraktionen 5 und 6 lieferten außer den oben angegebenen Mengen reinen Sulfonats 1,09 g bzw. 0,68 g (nach Trocknen bei 115°) amorphe, in Wasser lösliche Bariumsalze. Aus der Fraktion 7 konnte kein einheitliches Salz gewonnen werden. Die daraus erhaltenen wasserlöslichen Salze wogen 2,87 g (in lufttrockenem Zustande). Eine analysierte Probe, die 4,5% H₂O, 22,9% Ba und 4,7% Si enthielt, wurde in das Kaliumsalz umgewandelt und dies mit Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht. Das dabei gebildete ölige Sulfochlorid ergab bei der Behandlung mit konzentriertem Ammoniak ein dickflüssiges Öl, mit Anilin ein nach längerem Stehen zum Teil erstarrendes Produkt und stellte offenbar keine einheitliche Verbindung dar.

Trimethyl-benzyl-silican-p-sulfosäure ¹⁾,
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}.$

Die siedend heiße, wäßrige Bariumsulfonatlösung wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Die so erhaltene Sulfosäure krystallisiert aus dem bis zur Sirupkonsistenz eingedampften Filtrat vom Bariumsulfat in durchsichtigen, farblosen, bis mehrere Zentimeter langen, rechteckigen Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser. An trockener Luft halten sie sich ziemlich lange unverändert, schließlich aber machen sich Anzeichen von Verwitterung bemerkbar. In einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre ist die Säure zerfließlich. Beim Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt sie zum größten Teil in ihrem Krystallwasser bei ca. 99–100°, vollständig erst bei ca. 114°. Über konzentrierter Schwefelsäure wird 1 Mol. Wasser abgegeben, und das Monohydrat zeigt dann den Schmp. 116,0–116,5° (korr.) nach bei ca. 112° beginnender Sinterung. Im Platintiegel erwärmt, verflüssigt sich die Substanz schon bei ca. 103° und entwickelt unter stetiger Gewichtsabnahme und Braunfärbung einen aromatischen Geruch. Die Säure hat einen bitteren, adstringierenden Geschmack, ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton und Äther, schwerer in Chloroform

¹⁾ Der Kürze halber wird die Säure im folgenden als Si-Sulfosäure bezeichnet.

und Benzol, beinahe unlöslich in Petroläther. Aus Benzol krystallisiert sie in zugespitzten Blättern, aus Äther in rechtwinkligen Tafeln.

- I. 0,2280 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0144 g und verbrauchten 15,82 ccm 0,05-normale Kalilauge. Das gebildete K-Salz gab 0,0465 g SiO_2 .¹⁾
- II. 0,2280 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0146 g und erlangten beim Stehen erst in mit Wasserdampf gesättigter, dann in Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit ihr anfängliches Gewicht wieder. Zur Neutralisation wurden 16,14 ccm 0,05-normale Kalilauge verbraucht.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Si} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:		I.	II.
H_2O (1 Mol.)	6,4	6,5	6,5
H ⁺ (-Ion)	0,8594	0,858	0,860
Si	10,1	9,8	—
			%, (über H_2SO_4)

Konstitutionsbestimmung.

Wie bei allen aromatischen Sulfosäuren wird die $-\text{SO}_3\text{OH}$ -Gruppe der Si-Sulfosäure in der Kalischmelze durch einen $-\text{OK}$ -Rest ersetzt, der beim Ansäuern in Hydroxyl übergeht. Während die Seitenketten der Alkylbenzolsulfosäuren bei vorsichtiger Behandlung meistens unangegriffen bleiben, und die Produkte der Umsetzung somit Phenole darstellen, verliert dagegen das Trimethylsilylradikal sehr leicht seinen Zusammenhang mit der Benzylgruppe.

Beim Eintragen von gepulvertem Kalium-Si-Sulfonat, 0,4 g, in eine mit ein wenig Wasser versetzte Schmelze von Kaliumhydroxyd, 2 g, löst sich das Salz unter Abgabe eines, wahrscheinlich von Trimethylsilicanol herrührenden, campherartigen Geruchs auf. Die Hitze wird gesteigert, bis die Schmelze leichtflüssig geworden ist, und letztere nach der Abkühlung in Wasser gelöst. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure bleibt das System homogen. Neben dem infolge Zersetzung des gebildeten Kaliumsulfits entwickelten Schwefeldioxydgeruche macht sich ein phenolähnlicher Geruch deutlich bemerkbar. Daß nur Spuren einer derartigen Verbindung anwesend sein können, geht daraus hervor, daß keine faßbare Menge mit Wasserdampf

¹⁾ Die Si-Bestimmungen wurden nach einer in meiner oben zitierten Dissertation S. 74 beschriebenen Methode ausgeführt.

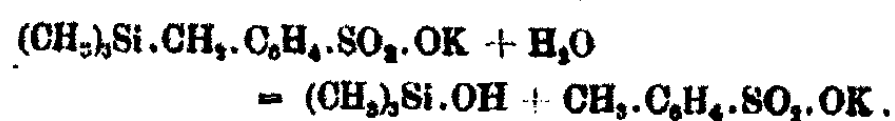
flüchtiger, organischer Substanz bei der Destillation übergeht. Der salzige Rückstand der bis zur Trockne eingedampften Lösung enthält eine in Äther lösliche Säure, die aus Wasser in kurzen Prismen anschießt und nach vorangegangenem Trocknen bei 105° den Schmp. 208—210° zeigt. Ihre Identität mit der bei 210° schmelzenden p-Oxybenzoesäure wurde durch eine Mischprobe festgestellt. Nach der Abspaltung des Trimethylsilylradicals der Si-Sulfosäure von dem Benzylrest wird also die Methylengruppe des letzteren durch Oxydation in Carboxyl übergeführt. Hieraus folgt weiter, daß das in Parastellung zur Seitenkette stehende Wasserstoffatom des Trimethylbenzylsilicans mit dem Halogenatom der Chlorsulfosäure ausgetreten ist, und daß die gebildete Si-Sulfosäure folglich Parastruktur besitzt.

Obwohl die eben beschriebene experimentelle Tatsache für die Konstitutionsfrage als ausschlaggebend angesehen werden muß, ist ein vielleicht noch entscheidenderer Beweis erbracht worden. Kipping¹⁾ hat beobachtet, daß schon Kochen mit starker Alkalilauge ausreicht, um die Bindung zwischen Silicium und einer sulfonierten Benzylgruppe zu sprengen, eine Reaktion, die von ihm zur Konstitutionsermittlung einiger Silicansulfosäuren benutzt wurde. Auch die Trimethylbenzylsilicansulfosäure wird ohne Schwierigkeit bereits von 30 prozentiger Kalilauge in der Siedehitze zerlegt. Halbstündiges Kochen einer Lösung von 0,08 g Kaliumsalz in 2,5 ccm Kalilauge unter Rückfluß ist mehr als hinreichend, um eine vollständige Spaltung zu erzielen. Der beim beginnenden Sieden hervortretende, ziemlich starke Camphergeruch deutet auf die Bildung von Trimethylsilicanol hin. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten ein in Nadeln krystallisierendes Kaliumsalz aus. Nach dem Absaugen und Trocknen bei 105° wird es mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das aus ätherischer Lösung in tafelförmigen Krystallen erhaltene Chlorierungsprodukt schmilzt bei 68,5—69,5°. Es besteht somit zweifellos aus p-Toluolsulfosäurechlorid (Schmp. 69°) und kann jedenfalls nicht o- oder m-Chlorid sein. Diese sind nämlich ölige Flüssigkeiten. Da außerdem das Kaliumsalz mit Phosphorpentabromid ein aus

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 772 (1910).

94 Bygdén: Über die p-Sulfosäure etc.

Eisessig in Säulchen krystallisierendes Bromid vom Schmp. 95 bis 96° ergibt und der Schmelzpunkt des p-Toluolsulfosäurebromids bei 96° liegt, ist die Natur der Trimethylbenzylsilican-sulfosäure als Paraverbindung völlig sichergestellt. Die Einwirkung der Kalilauge auf die Sulfosäure besteht also in einer Hydrolyse, entsprechend der Gleichung:



Salze der Trimethyl-benzyl-silican-p-sulfosäure.

Kaliumsalz, $\text{KA}^1 + \text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und Kalilauge. Fettglänzende Blätter von rhombischer oder rektangulärer Hauptbegrenzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1780 g (lufttrocken) änderten ihr Gewicht über Schwefelsäure nicht, verloren aber bei 110° 0,0108 g und gaben 0,0885 g SiO_2 und 0,0507 g K_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSiK} + \text{H}_2\text{O}$:			Gefunden:
H_2O	6,0		6,1 %
Si	9,4		8,9 „
K	13,0		12,9 „

Rubidiumsalz, $\text{RbA} + \text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und Rubidiumcarbonat. Dünne, klare Blätter von rektangulärer Hauptbegrenzung. Leicht löslich in Wasser.

0,1626 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0084 g (keine weitere Gewichtsabnahme bei 105°) und gaben 0,1878 g Rb_2PtCl_6 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSiRb} + \text{H}_2\text{O}$:			Gefunden:
H_2O	5,2		5,2 %
Rb	24,6		25,0 „

Caesiumsalz, $\text{CsA} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und Caesiumcarbonat. Sehr leicht löslich in Wasser, woraus es sich als eine strahlige Krystallmasse ausscheidet. Aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert es in sechseckigen Blättern.

0,2585 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0066 g (keine weitere Gewichtsabnahme bei 107°) und gaben 0,0886 g SiO_2 und 0,1206 g Cs_2SO_4 .

¹⁾ $\text{A} = -\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_8SSiCa + \frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
$\frac{1}{2}H_2O$	2,8	2,6 %
Si	7,3	7,0 „
Cs	84,5	84,3 „

Natriumsalz, $NaA + 2H_2O$. Aus der Säure und Natriumhydroxyd. Langgestreckte, an den Enden schief abgeschnittene oder zugespitzte Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1547 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0087 g, bei 154° noch 0,0098 g (wovon 0,0093 g bei 105°) und gaben 0,0807 g SiO_2 .

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_8SSiNa + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,95	5,6 % (über H_2SO_4)
H_2O	5,95	6,2 „ (bei 154°)
$2H_2O$	11,9	11,8 „
Si	9,3	9,3 „

Lithiumsalz, $LiA + 2H_2O$. Aus der Säure und Lithiumcarbonat. Strahlige, zähe Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,2626 g (lufttrocken) verloren bei 120° 0,0833 g (wovon 0,0285 g über Schwefelsäure) und gaben 0,0510 g Li_2SO_4 .

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_8SSiLi$:		Gefunden:
$2H_2O$	12,6	12,7 %
Li	2,4	2,5 „

Calciumsalz, $CaA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Calciumcarbonat. Krystallisiert in Nadeln, Stengeln oder langgestreckten Tafeln mit rhombischem Umriß. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1649 g (lufttrocken) verloren bei 155° 0,0107 g (wovon 0,0022 g über H_2SO_4 und noch 0,0088 g bei 105°) und gaben 0,0167 g CaO .

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_8S_2Si_2Ca + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	6,4	6,5 %
Ca	7,1	7,2 „

Strontiumsalz, $SrA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Strontiumcarbonat. Feine, verfilzte Nadeln. Ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich.

0,1685 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0097 g (bei 105° und 150° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0490 g $SrSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_8S_2Si_2Sr + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	5,9	5,9 %
Sr	14,4	14,3 „

Bariumsalz, $\text{BaA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und Bariumcarbonat. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,78 g Salz, als wasserfrei gewogen. Die Löslichkeit in Wasser von 100° dürfte ungefähr dreimal so groß sein.

- I. 0,1782 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0091 g (keine weitere Gewichtsabnahme bei 154°) und gaben 0,0692 g BaSO_4 .
 II. 0,4620 g (lufttrocken) verloren bei 155° 0,0255 g.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$:		I.	II.
$2\text{H}_2\text{O}$	5,5	5,1	5,5 %
Ba	20,8	20,9	— „

Magnesiumsalz, $\text{MgA}_2 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und basischem Magnesiumcarbonat. Weiße, glänzende Blätter mit rhombischen Konturen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

- I. 0,1740 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0190 g, bei 150° noch 0,0177 g (wovon 0,0154 g bei 108°) und gaben 0,0298 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 II. 0,2125 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0282 g und bei 150° noch 0,0213 g.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2\text{Mg} + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		I.	II.
$4\text{H}_2\text{O}$	11,1	10,9	10,9 % (über H_2SO_4)
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	9,8	10,2	10,0 „ (bei 150°)
$7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	20,9	21,1	20,9 „
Mg	8,8	8,7	— „

Zinksalz, $\text{ZnA}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und Zinkoxyd. Mehr oder weniger langgestreckte, schief abgeschnittene, glänzende Blätter oder platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt bei ca. 130° zu einer glas-klaeren Masse.

0,1556 g (lufttrocken) verloren bei 108° 0,0158 g (wovon 0,0008 g über H_2SO_4), bei 140° noch 0,0095 g und gaben 0,0192 g ZnO .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:	
$4\text{H}_2\text{O}$	10,9	10,2 %	(bei 108°)
$2\text{H}_2\text{O}$	5,5	6,1 „	(bei 140°)
$6\text{H}_2\text{O}$	16,4	16,8 „	
Zn	9,9	9,9 „	

Cadmiumsalz, $\text{CdA}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und Cadmiumcarbonat. Längliche, schief abgeschnittene Blätter oder platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1875 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0194 g, bei 150° noch 0,0088 g (wovon 0,0068 g bei 108°) und gaben 0,0583 g CdSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2\text{Cd} + 6\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
$4\text{H}_2\text{O}$	10,2	10,3 % (über H_2SO_4)
$2\text{H}_2\text{O}$	5,1	4,7 „ (bei 150°)
$6\text{H}_2\text{O}$	15,3	15,0 „
Cd	15,9	15,9 „

Ferrosalz, $\text{FeA}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und mit Wasserstoff reduziertem, pulverförmigem Eisen. Dünne, glänzende, beinahe weiße Blätter mit rhomboidischen Konturen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Beim Trocknen bei 109° nimmt das Salz eine olivbraune Farbe an.

0,1606 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0186 g, bei 109° noch 0,0142 g (bei 180° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0191 g Fe_2O_3 .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2\text{Fe} + 7\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
$4\text{H}_2\text{O}$	10,8	10,3 % (über H_2SO_4)
$3\text{H}_2\text{O}$	8,1	8,8 „ (bei 109°)
$7\text{H}_2\text{O}$	18,9	19,1 „
Fe	8,3	8,8 „

Nickelsalz, $\text{NiA}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und Nickelcarbonat. Hellgrüne, platte Nadeln oder langgestreckte, schief abgeschnittene, bisweilen sich in langen Spitzen verzweigende Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Das wasserfreie Salz ist gelb.

0,1794 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0186 g, bei 140° noch 0,0208 g (wovon 0,0068 g bei 102°) und gaben 0,0744 g Nickel-dimethylglyoxim.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2\text{Ni} + 7\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
$3\text{H}_2\text{O}$	8,1	7,6 % (über H_2SO_4)
$4\text{H}_2\text{O}$	10,7	11,8 „ (bei 140°)
$7\text{H}_2\text{O}$	18,8	18,9 „
Ni	8,7	8,4 „

Kobaltsalz, $\text{CoA}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Aus der Säure und Kobaltcarbonat. Glänzende, hell lachsrote, langgestreckte, schief abgeschnittene Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

0,1858 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0184 g, bei 140° noch 0,0256 g (wovon 0,0194 g bei 105°) und gaben 0,0418 g CoSO_4 .

98 Bygdén: Über die p-Sulfosäure etc.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6S_2Si_2Co + 8H_2O$:		Gefunden:
$8H_2O$	7,8	7,2 % (über H_2SO_4)
$6H_2O$	18,1	18,8 „ (bei 140°)
$8H_2O$	20,9	21,0 „
Co	8,5	8,8 „

Das nach dem Trocknen im Exsiccator rosafarbige Salz nahm bei 105° allmählich eine rotviolette Farbe an, die bei 140° in Tiefblau übergegangen war. Bei höherer Temperatur trat partielle Zersetzung unter Braunfärbung ein:

Bleisalz, $PbA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Bleicarbonat. Glänzende Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,78 g Salz, als wasserfrei gewogen.

0,1644 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0070 g, bei 157° noch 0,0010 g und gaben 0,0680 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6S_2Si_2Pb + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	4,9	4,9 %
Pb	28,4	28,8 „

Kupfersalz, $CuA_2 + 6H_2O$. Aus der Säure und basischem Kupfercarbonat. Hellblaue, glänzende Blätter von rhomboidischer oder sechseckiger Begrenzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

0,2024 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0115 g, bei 104° weitere 0,0105 g und bei 145° noch 0,0107 g.

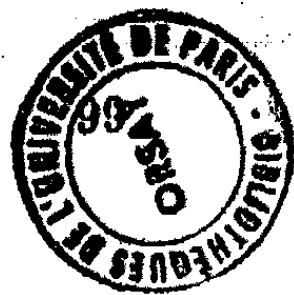
Berechnet für $C_{30}H_{30}O_6S_2Si_2Cu + 6H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	5,47	5,7 % (über H_2SO_4)
$2H_2O$	5,47	5,2 „ (bei 104°)
$2H_2O$	5,47	5,8 „ (bei 145°)
$6H_2O$	16,4	16,2 „

Die Abgabe der vier ersten Moleküle Wasser bringt keine Änderung, nur eine Verstärkung der Farbe mit sich. Das wasserfreie Salz ist grüngelb und wird bei höherer Temperatur unter Braunfärbung zersetzt.

Silbersalz, $AgA + 2H_2O$. Aus der Säure und Silbercarbonat. Farblose, glänzende Blätter von rektangulärer Hauptbegrenzung, gewöhnlich mit abgeschnittenen Ecken. Bei der Aufbewahrung nimmt das Salz eine bräunliche Farbe an. Ziemlich schwer löslich in kaltem und warmem Wasser.

0,1296 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0094 g, bei 107° noch 0,0024 g und gaben 0,0481 g $AgCl$.

Bygdén: Über die p-Sulfosäure etc.



Berechnet für $C_{10}H_{15}O_8SiAg + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	9,8	9,1 %
Ag	27,9	27,9 "

Ammoniumsalz, $NH_4A + H_2O$. Aus der Säure und wäbrigem Ammoniak. Unregelmäßig begrenzte Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer löslich in Benzol.

0,1498 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0097 g (keine weitere Gewichtsabnahme bei 105°) und gaben 0,1188 g $(NH_4)_2PtCl_6$.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_8NSSi + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,4	6,5 %
NH_4	6,5	6,4 "

Methylammoniumsalz, $CH_3.NH_3A$. Aus der Säure und Methylamin in wäbriger Lösung. Stengel oder langgestreckte Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schwer löslich in Benzol, woraus es in sechs- oder achtseitigen Blättern krystallisiert. Das Salz schmilzt nur zu einem Teil bei ca. 144°, vollständig erst bei ca. 172°.

0,1997 g, bei 103° getrocknet (aus 0,2000 g lufttrockener Substanz), gaben NH_3 1), das 14,26 ccm 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, u. 0,0426 g SiO_2 .

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_8NSSi$:		Gefunden:
N	5,1	5,0 %
Si	10,2	10,0 "

Äthylammoniumsalz, $C_2H_5.NH_3A$. Aus der Säure und wäbrigem Äthylamin. Blätterige Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schwer löslich in Benzol; krystallisiert daraus in Prismen oder Tafeln vom Schmp. 110,5 bis 111,5° (korr.).

0,1986 g, bei 100° getrocknet (aus 0,1988 g lufttrockener Substanz), gaben 0,0407 g SiO_2 .

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_8NSSi$:		Gefunden:
Si	9,8	9,6 %

Brucinsalz, $C_{28}H_{36}O_4N_2.HA$. Aus der Säure und Brucin in methylalkoholischer Lösung. Krystallisiert daraus in Tafeln

1) Die Stickstoffbestimmungen sind nach Kjeldahl ausgeführt worden. Das durch Natronlauge freigemachte Ammoniak wurde in 25 ccm 0,05-n- H_2SO_4 hineindestilliert und der Überschuss an Schwefelsäure auf jodometrischem Wege nach Zusatz von KJ und KJO_3 durch Titrierung mit 0,05-n- $Na_2S_2O_3$ ermittelt. Vgl. meine Dissertation S. 75.

100 Bygdén: Über die p-Sulfosäure etc.

von rhombischem Umriß. Schmp. 215,5—217,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther, Benzol und Wasser.

0,1909 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben NH_3 , das 11,45 ccm 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0180 g SiO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{SSi}$:		Gefunden:
N	4,4	4,2 %
Si	4,4	4,4 „

Derivate der Trimethyl-benzyl-silican-p-sulfosäure.

Chlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$.

1 Teil wasserfreies Kalium-Si-Sulfonat wird mit 0,8 Gewichtsteilen pulverisiertem Phosphorpentachlorid vermisch. Die Masse gerät sehr bald in Reaktion unter Wärmeentwicklung und Zerfließen. Nach viertelstündigem Erhitzen auf ca. 50° versetzt man mit eisgekühltem Wasser und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Reiben oder Impfen zu einer strahligen Krystallmasse, die zum größten Teil aus Si-Sulfochlorid besteht, jedoch meist durch eine höher schmelzende Substanz verunreinigt ist. Diese läßt sich ohne Schwierigkeit dank ihrer Unlöslichkeit in Petroläther von dem darin leicht löslichen Sulfochlorid trennen. Letzteres ist auch in Chloroform, Benzol, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Eisessig, woraus man die Substanz in langgestreckten, rektangulären, durchsichtigen, farblosen Tafeln vom Schmp. 45,5—46,5° (korr.) erhält. Das Chlorid besitzt einen unangenehmen, besonders in der Hitze hervortretenden Geruch und wird von Wasser, auch beim Erwärmen, nur langsam unter Regenerierung der Si-Sulfosäure zersetzt. Die Ausbeute an reinem Chlorid beträgt im allgemeinen 90% der Theorie.

0,1780 g verbrauchten nach Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge 6,57 ccm 0,1-n- AgNO_3 -Lösung.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{ClSSi}$:		Gefunden:
Cl	13,5	13,5 %
Si	10,7	10,7 „

Das in Petroläther unlösliche Nebenprodukt erwies sich als Si-Sulfosäure. Wahrscheinlich ist diese durch Hydrolyse des Chlorids in dem wasserhaltigen Äther entstanden.

Bromid, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Br}$.

0,28 g wasserfreies Kaliumsalz und 0,47 g Phosphorpentabromid ergaben nach derselben Behandlung wie bei der Darstellung des Chlorids 0,22 g rohes Bromid, das aus Eisessig in farblosen, beinahe rechteckigen Tafeln vom Schmp. 60,0 bis 60,5° (korr.) krystallisierte. Die Löslichkeitsverhältnisse in organischen Solventien ähneln denen des Chlorids.

0,1159 g verbrauchten nach Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge 3,75 ccm 0,1-n- AgNO_3 -Lösung.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{BrSi}$:	Gefunden:
Br 26,0	25,9 %.

Amid, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2$.

Eine Lösung von 0,25 g Sulfochlorid in 20 ccm Äther wurde mehrmals mit 10 ccm konzentriertem wässrigem Ammoniak geschüttelt und dann während 6 Stunden damit stehen gelassen. Aus der mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht wurden 0,22 g Amid gewonnen. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Petroläther. Aus hochsiedendem, mit ein wenig Benzol versetztem Ligroin krystallisiert das Amid in beinahe rektangulären, kurzen Tafeln oder Prismen vom Schmp. 81,0—81,5° (korr.).

0,1841 g gaben NH_3 , das 11,06 ccm 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0831 g SiO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NSSi}$:	Gefunden:
N 5,8	5,8 %
Si 11,6	11,6 „

Methylamid, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.

Beim Zusammenbringen ätherischer Lösungen von 0,24 g Sulfochlorid und überschüssigem Methylamin zeigte die Ausscheidung von Methylammoniumchlorid das Stattfinden einer Reaktion an. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Wasser

bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das aus dem Äther beim Verdunsten in großen Lamellen krystallisierende Methylanilid wog 0,213 g und wurde durch Umkrystallisieren aus mit ein wenig Benzol vermischem Ligroin in kurzen Prismen vom Schmp. 76,4—77,2° (korr.) erhalten. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie die des Amids.

0,1892 g gaben NH_3 , das 11,02 ccm 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0826 g SiO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NSSi}$:		Gefunden:
N	5,4	5,5 %
Si	11,0	11,0 „



Zu einer Lösung von 0,235 g Sulfochlorid in 10 ccm Äther wurden 0,3 g mit Äther verdünntes, frisch destilliertes Anilin zugesetzt. Nach einiger Zeit schied sich das gebildete Anilinhydrochlorid krystallinisch aus. Der Äther wurde dann abdestilliert, die Hauptmenge des überschüssigen Anilins mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Schütteln mit Salzsäure mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus derselben krystallisierten 0,26 g Anilid in Lamellen oder Tafeln mit rhombischem Umriß aus. Es löst sich sehr leicht in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther. Die Löslichkeit in Alkohol ist ein wenig geringer. Daraus wird es in Form von sechseckigen oder rhombischen, ziemlich dicken Tafeln vom Schmp. 124,2—125,0° (korr.) gewonnen.

0,1703 g gaben NH_3 , das 10,10 ccm 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0820 g SiO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NSSi}$:		Gefunden:
N	4,4	4,2 %
Si	8,8	8,8 „



Diese und die drei folgenden isomeren Verbindungen wurden in analoger Weise wie die vorige dargestellt. 0,206 g Sulfochlorid und 0,292 g Methylanilin gaben 0,244 g Methyl-

anilid, das aus Äthylalkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in farblosen Nadeln vom Schmp. $71,5-72,5^{\circ}$ (korr.) krystallisiert. In den übrigen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0,1592 g gaben NH_3 , das 8,58 cem 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0285 g SiO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NSSi}$:		Gefunden:
N	4,2	3,8 %
Si	8,5	8,4 „

o-Toluidid, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (o).

0,20 g Sulfochlorid und 0,28 g o-Toluidin gaben 0,244 g o-Toluidid. Schwerer löslich in organischen Solventien als die übrigen Isomeren. Krystallisiert aus Alkohol in Tafeln mit vorherrschend rhombischem Umriß. Schmp. $153,0-153,5^{\circ}$ (korr.).

0,1618 g gaben NH_3 , das 9,00 cem 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0291 g SiO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NSSi}$:		Gefunden:
N	4,2	3,9 %
Si	8,5	8,4 „

p-Toluidid, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (p).

Aus 0,20 g Sulfochlorid und 0,28 g p-Toluidin wurden 0,23 g p-Toluidid gewonnen, das aus Methylalkohol in klaren, ziemlich dicken, bei $97,0-98,0^{\circ}$ (korr.) schmelzenden Tafeln von rhombischer Hauptbegrenzung krystallisierte. In seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnelt es dem Anilid.

0,1760 g gaben NH_3 , das 9,18 cem 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0318 g SiO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NSSi}$:		Gefunden:
N	4,2	3,7 %
Si	8,5	8,5 „

Benzylamid, $(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

0,20 g Sulfochlorid und 0,28 g Benzylamin lieferten 0,23 g Benzylamid. Die Verbindung ist weniger leicht löslich in organischen Solventien als die vorige und krystallisiert aus

104 Bygdén: Über die p-Sulfosäure etc.

Methylalkohol in langgestreckten, schief abgeschnittenen, weißen Blättern vom Schmp. 130,5—131,0° (korr.).

0,1853 g gaben NH_3 , das 10,39 ccm 0,05-n- H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0841 g SiO_2 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N8Si}$:

N	4,2
Si	8,5

Gefunden:

8,9 %
8,6 „

Über die Sulfonierung des dem Trimethylbenzylsilican entsprechenden Kohlenwasserstoffs, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und die Isolierung einer Monosulfosäure desselben will ich bald berichten. Dabei soll auch ein Vergleich zwischen deren Salzen und Derivaten und den oben beschriebenen analogen Siliciumverbindungen gegeben werden. Vorläufige Mitteilungen hierüber finden sich in meiner Dissertation S. 126—140.

Experimentalfältet bei Stockholm, August 1917.

I.

Die Salzbildung der Nitroso-, Nitro- und Phenyl-
iminodiessigsäure;

von

J. V. Dubsky und M. Spritzmann.

Für die Darstellung der Nitrosoiminodiessigsäure eignet sich die von W. Heintz¹⁾ beschriebene Arbeitsmethode nicht. Die einfache Einwirkung der gasförmigen salpetrigen Säure auf die Iminosäure in wäßriger Suspension ergab die ätherlösliche Nitrososäure in schönen Tafeln, die bei 148° schmelzen. Die Titration der Säure mit Alkali erwies sie unzweideutig als zweibasische Säure; auch mit Ammoniak erhält man das neutrale Ammoniumsalz, $\text{NO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{NH}_4)_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Das Zinksalz der Nitrosoiminodiessigsäure krystallisiert mit 2 Mol. H_2O gemäß der Formel $\text{NO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O}$ und ist in Wasser leicht löslich, während die Iminosäure ein fast unlösliches Zinksalz liefert. Das Silbersalz und die entsprechenden Calcium- bzw. Bariumsalze hat schon W. Heintz¹⁾ beschrieben.

Die zuerst von A. P. N. Franchimont und J. V. Dubsky²⁾ erhaltene Nitroiminodiessigsäure wurde durch die Darstellung des neutralen Ammoniumsalzes, $\text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$, des Silbersalzes, $\text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{Ag})_2$, des Barium- und Zinksalzes, $\text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Zn}$, charakterisiert.

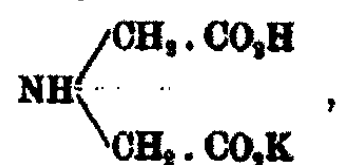
Die Phenyliminodiessigsäure erfordert zur Neutralisation ebenfalls 2 Mol. Alkali und bildet ein saures und ein neutrales Silbersalz. Das neutrale Ammoniumsalz gibt mit Silbernitrat in wäßriger Lösung das neutrale Silbersalz; hingegen liefert die freie Phenyliminodiessigsäure mit Silbernitrat das saure Silbersalz.

¹⁾ Ann. Chem. 188, 300 (1867).

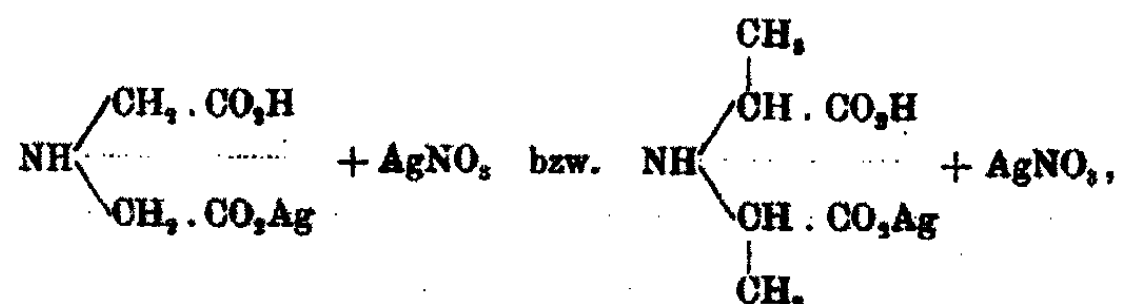
²⁾ Rec. trav. chim. 36, 80 (1916).

106 Dubsky u. Spritzmann: Die Salzbildung etc.

Im Gegensatz zu der Iminodiessigsäure und der Iminodipropionsäure, die beim Versetzen ihrer sauren Salze, die freilich neutral reagieren, gemäß der Formulierung

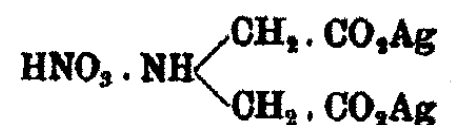


mit Silberlösung die Silbersalze dieser Zusammensetzung geben,



konnten bei der Nitroso-, Nitro- und Phenyliminodiessigsäure solche Salze nicht erhalten werden.

Diese Doppelsalze könnten auch anders aufgefaßt werden, nämlich als neutrale Silbersalze, unter gleichzeitiger Addition von 1 Mol. HNO_3 :



Das Zinksalz der Phenyliminodiessigsäure ist in Wasser schwer löslich, analog dem Zinksalz der Iminodiessigsäure, während die Zinksalze der Nitroso- und Nitroiminodiessigsäure leicht löslich sind.

Experimenteller Teil.

Nitrosoiminodiessigsäure, $\text{NO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$.

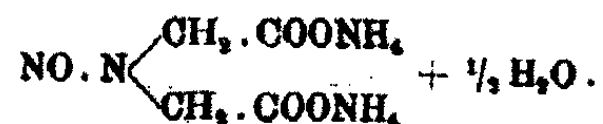
Iminodiessigsäure wird in wenig Wasser suspendiert und so lange gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, bis Lösung eintritt, diese sich hellgrün färbt und salpetrige Säure nicht mehr absorbiert wird. Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Hälfte und läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Nach einiger Zeit krystallisiert Nitrosoiminodiessigsäure in sechseckigen Tafeln aus. Zur Reinigung wird sie aus Alkohol oder Äther umkrystallisiert. Schmp. 146 bis 148°. Die Analyse der lufttrockenen Substanz lieferte folgende Zahlen.

- I. 6,81 mg gaben 0,974 ccm N bei 19° und 719 mm.
 II. 5,09 mg gaben 0,781 ccm N bei 18° und 715 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_6O_5N_2$ (Mol.-Gew. 162):		I.	II.
N	17,29	17,07	16,84 %.

86 mg verbrauchten 10,18 ccm NaOH (1000 ccm = 4,152 g NaOH) mit Phenolphthalein als Indikator; berechnet für 2 Mol. NaOH 10,28 ccm. Nitrosoiminodiessigsäure verhält sich somit gegen Natronlauge wie eine zweibasische Säure.

Ammoniumsalz der Nitrosoiminodiessigsäure,

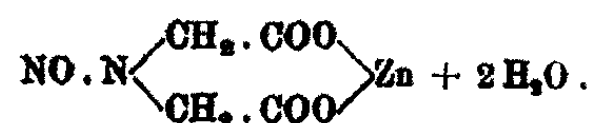


2 g Nitrosoiminodiessigsäure werden in 20 ccm Wasser gelöst und überschüssiges Ammoniak zugegeben. Das Reaktionsprodukt wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das Salz bildet ein weißes, mikrokristallinisches Pulver. Es wurde zur Analyse an der Luft getrocknet.

- I. 3,57 mg gaben 0,892 ccm N bei 21° und 721 mm.
 18,81 mg verloren bei 110° 0,67 mg H_2O .
 II. 4,78 mg gaben 1,148 ccm N bei 17° und 729 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_{11}O_5N_2 + \frac{1}{2} H_2O$ (Mol.-Gew. 205):		I.	II.
N	27,82	27,52	27,29 %
H_2O	4,39	3,66	— „

Zinksalz der Nitrosoiminodiessigsäure,



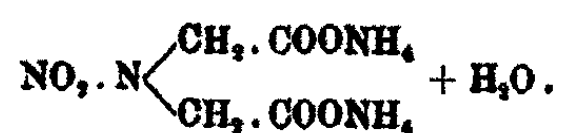
2 g Nitrosoiminodiessigsäure wurden in Wasser gelöst und überschüssiges Zinkcarbonat zugefügt. Die filtrierte Lösung gab, auf dem Wasserbade verdunsten gelassen, eine weiße, krystallinische Masse, die auf Ton an der Luft getrocknet wurde.

- I. 6,95 mg gaben 0,671 ccm N bei 17° und 725 mm.
 30,86 mg gaben 9,46 mg ZnO .
 35,77 mg verloren bei 120° 3,72 mg H_2O .
 II. 8,71 mg gaben 0,912 ccm N bei 16° und 720 mm.
 21,11 mg gaben 6,62 mg ZnO .

108 Dubsky u. Spritzmann: Die Salzbildung etc.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_6O_6N_2Zn + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 261,4):		I.	II.
N	10,72	10,86	10,50 %
Zn	25,01	25,03	25,19 „
H ₂ O	13,77	10,40	— „

Ammoniumsalz der Nitroiminodiessigsäure,

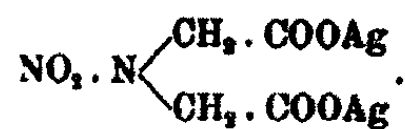


2 g Nitroiminodiessigsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und überschüssiges Ammoniak zugegeben. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen weißen Blättchen wurden lufttrocken analysiert.

- I. 4,27 mg gaben 0,987 ccm N bei 18° und 716 mm.
24,75 mg verloren bei 100° 1,97 mg H₂O.
II. 4,31 mg gaben 0,945 ccm N bei 18° und 716 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_{11}O_6N_4 + H_2O$ (Mol.-Gew. 280):		I.	II.
N	24,35	24,35	24,23 %
H ₂ O	7,83	7,95	— „

Silbersalz der Nitroiminodiessigsäure,



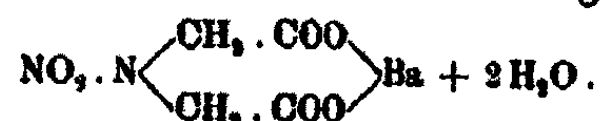
2 g des Ammoniumsalzes der Nitroiminodiessigsäure wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Silbernitrat versetzt, wobei sich das weiße Silbersalz sofort abschied. Der Niederschlag wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. An der Luft und am Licht schwärzt sich das Salz. Es gab lufttrocken bei der Analyse folgende Zahlen.

- I. 4,84 mg gaben 0,327 ccm N bei 19° und 727 mm.
29,29 mg gaben 16,19 mg Ag.¹⁾
II. 9,93 mg gaben 0,656 ccm N bei 17° und 727 mm.

¹⁾ Wegen der Explosivität des Salzes wurde es zunächst mit Schwefelsäure zerstört und dann erst geglüht.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_4O_6N_2Ag_2$ (Mol.-Gew. 391,8):		I.	II.
N	7,15	7,58	7,48 %
Ag	55,07	55,28	— „

Bariumsalz der Nitroiminodiessigsäure,

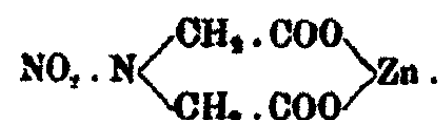


2 g der Säure wurden in wäßriger Lösung mit Bariumcarbonat neutralisiert und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade verdunsten gelassen. Man erhält so eine spröde, weiße, krystallinische Masse, die zur Analyse an der Luft getrocknet wurde.

- I. 6,67 mg gaben 0,498 ccm N bei 18° und 719 mm.
62,48 mg gaben 41,1 mg $BaSO_4$.
79,1 mg verloren bei 110° 7,8 mg H_2O .
II. 13,44 mg gaben 1,000 ccm N bei 18° und 718 mm.
57,55 mg gaben 37,76 mg $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_4O_6N_2Ba + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 349,4):		I.	II.
N	8,02	8,29	8,24 %
Ba	39,32	38,71	38,61 „
H_2O	10,07	9,86	— „

Zinksalz der Nitroiminodiessigsäure,

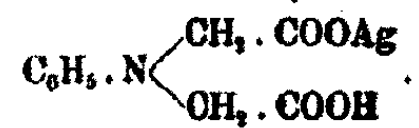


1,8 g der Nitroiminodiessigsäure wurden in Wasser gelöst und überschüssiges Zinkcarbonat zugefügt. Die filtrierte Lösung hinterließ, auf dem Wasserbade eingedampft, eine weiße, krystallinische Masse, die auf Ton getrocknet wurde. Wegen seiner Explosivität wurde das Salz zur Bestimmung des Zinks zuerst in Zinksulfat und dieses dann durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt. Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- 8,09 mg gaben 0,846 ccm N bei 20° und 718 mm.
17,21 mg gaben 5,81 mg ZnO .

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2Zn$ (Mol.-Gew. 241):		Gefunden:	
N	11,62	11,51 %	
Zn	27,12	27,12 „	

Saures Silbersalz der Phenyliminodiessigsäure,



2 g Phenyliminodiessigsäure wurden in 20 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Auf Zusatz der entsprechenden Menge Silbernitratlösung fiel sofort ein weißer, nadelig krystallinischer Niederschlag aus, der mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde. Das Salz ist empfindlich gegen Licht. Es wurde zur Analyse über Chlorcalcium getrocknet.

0,1071 g gaben 4,40 ccm N bei 18° und 733 mm.

0,1232 g gaben 0,0408 g Ag.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{NAg}$ (Mol.-Gew. 316): Gefunden:

N	4,48	4,64 %
Ag	34,14	33,12 „

Neutrales Silbersalz der Phenyliminodiessigsäure,



Zu der konzentrierten wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Phenyliminodiessigsäure wurde eine Lösung von Silbernitrat in berechneter Menge zugefügt. Dabei schied sich ein zunächst weißer Niederschlag ab, der sich aber momentan gelb färbte. Das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Salz wurde im Dunkeln auf Ton an der Luft getrocknet, da es gegen Licht empfindlich ist.

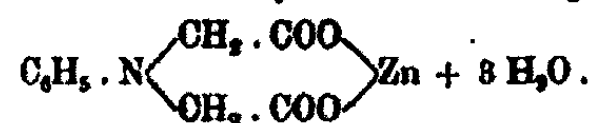
0,1208 g gaben 3,80 ccm N bei 18° und 734 mm.

0,1280 g gaben 0,0626 g Ag.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2$ (Mol.-Gew. 428): Gefunden:

N	3,80	3,56 %
Ag	51,01	50,89 „

Zinksalz der Phenyliminodiessigsäure,



2 g Phenyliminodiessigsäure wurden in 1,5 g Ammoniak gelöst, mit wenig Wasser verdünnt und eine gesättigte Lösung

Dubsky u. Spritzmann: Die Salzbildung etc. 111

von 3 g Zinksulfat hinzugegeben. Das sofort ausfallende Zinksalz wurde auf Ton an der Luft getrocknet.

0,1410 g gaben 6,6 ccm N bei 16° und 735 mm.

0,0992 g gaben 0,0248 g ZnO.

0,2883 g verloren bei 110° 0,0453 g H₂O.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4NZn + 3H_2O$ (M.-G. 326,4): Gefunden:

N	4,39	4,86 %
Zn	20,08	20,08 "
H ₂ O	16,54	15,72 "

0,1410 g, bei 110° getrocknet, gaben 6,6 ccm N bei 16° u. 735 mm.

Berechnet für das wasserfreie Salz: Gefunden:

N	5,03	5,84 %
---	------	--------

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

II.

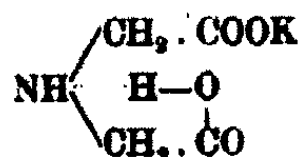
Die Affinitätsabsättigung der Kupfersalze der Iminosäuren;

von

J. V. Dubsky und M. Spritzmann.

Die Salzbildung und Affinitätsabsättigung der Iminosäuren ist bisher kaum untersucht worden und interessierte uns im Anschluß an die von St. Izdebska-Domanska ausgeführte Charakterisierung der Iminodipropionsäuren.

Iminodiessigsäure bildet ein gut krystallisiertes, neutrales, blaugrünes Kupfersalz, das mit 2 Mol. H_2O in schönen, feinen Nadeln krystallisiert¹⁾; alle Versuche, ein saures Kupfersalz zu erhalten, führten zu demselben neutralen Salz unter gleichzeitiger Abscheidung schöner Kryställchen der Iminodiessigsäure. Hingegen erhält man selbst bei der Einwirkung von 2 Mol. KOH auf 1 Mol. $NH(CH_2.CO_2H)_2$ nur das Monokaliumsalz, so daß eine innere Salzbildung angenommen werden muß gemäß folgender Formulierung: ²⁾



Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit stimmt damit vollkommen überein.³⁾ Das iminodiessigsäure Kupfer löst sich in konzentriertem Ammoniak sehr leicht mit dunkelblauer Farbe auf, und die Lösung scheidet allmählich prachtvolle, große, violettblaue Nadeln ab, welche der Zusammensetzung



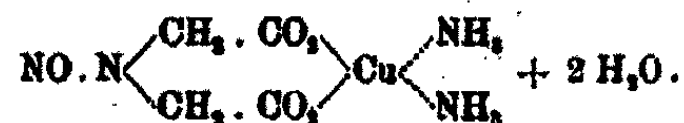
entsprechen.

¹⁾ W. Heintz, Ann. Chem. 124, 297 (1862); 156, 51 (1870).

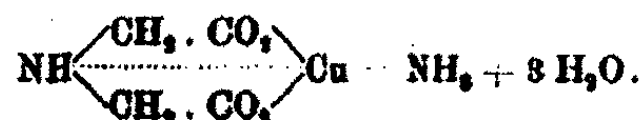
²⁾ W. J. A. Jongkees, Rec. trav. chim. 27, 287 (1908).

³⁾ H. J. Backer, Chem. Weekbl. 12, 948 (1915).

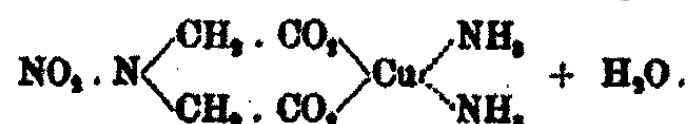
Das Kupfersalz der Nitrosoiminodiessigsäure krystallisiert mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , das es beim Erhitzen nur unter teilweiser Zerstörung der Substanz völlig abgibt; es bildet ein blaß blaugrünes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Die ammoniakalische Lösung dieses Kupfersalzes ergibt ein violettblaues Ammoniak-anlagerungsprodukt von der Zusammensetzung



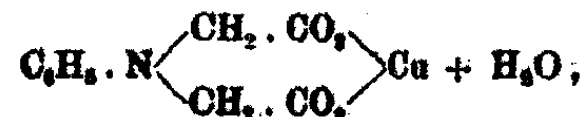
Im Gegensatz zu dem iminodiessigsäuren Kupfer, das nur 1 Mol. NH_3 addiert, erfolgt hier die Addition von 2 Mol. NH_3 , und wir müssen deshalb das Anlagerungsprodukt des iminodiessigsäuren Kupfers folgendermaßen formulieren:



Das Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure bildet ein fein krystallisiertes, grünliches Pulver, das 2 Mol. H_2O enthält und dasselbe bei 100° völlig abgibt. Analog dem nitrosoiminodiessigsäuren Kupfer addiert auch das Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure 2 Mol. NH_3 unter Bildung eines violettblauen Additionsproduktes von der Zusammensetzung

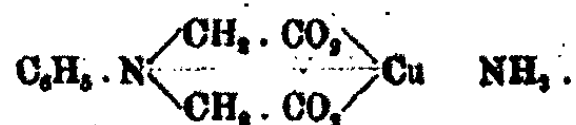


Die Phenyliminodiessigsäure bildet ein Kupfersalz von der Formel



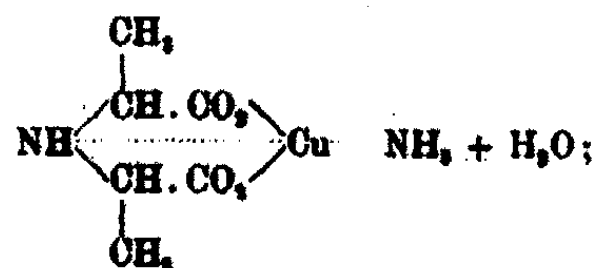
das in prachtvollen, glänzenden, grünen, feinen Nadeln krystallisiert; das Wasser wird bei 90° nur teilweise abgegeben, bei höherer Temperatur erfolgt Zersetzung der Substanz unter Bräunung.

Die ammoniakalische Lösung des Kupfersalzes ist dunkelgrün gefärbt und ergibt prachtvolle, mattglänzende, dunkelblaugrüne, dicke Nadeln und Prismen folgender Anlagerungsverbindung:



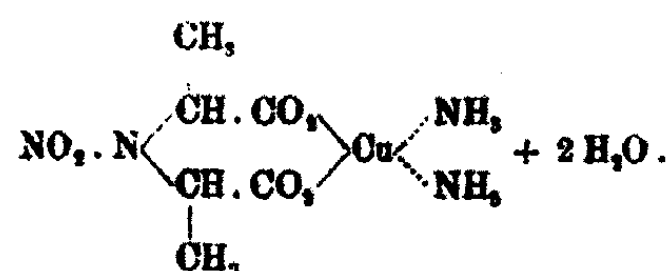
114 Dubsky u. Spritzmann: Affinitätsabsättigung etc.

Auch das Kupfersalz der Iminodipropionsäure gibt eine Additionsverbindung mit 1 Mol. NH_3 von der Formel



beim Ausfällen der ammoniakalischen Lösung mit Alkohol und Äther erhält man dasselbe Anlagerungsprodukt, jedoch in blaßblauen, feinen Kryställchen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O .

Das blaustichig grüne Kupfersalz der Nitroiminodipropionsäure gibt ein violettblaues Anlagerungsprodukt, das 2 Mol. NH_3 enthält:

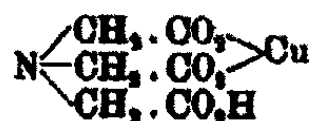


Bei der Triglykolamidsäure¹⁾, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3$, konnten wir ein neutrales und ein saures Kupfersalz fassen; das neutrale Salz entspricht der Formel



und bildet prachtvolle, blaß blaugrüne, zu Krystallaggregaten gruppierte Nadelchen. Das Krystallwasser wird stark festgehalten und erst gegen 160° völlig abgegeben.

Das saure Kupfersalz der Formel



ist wasserfrei und bildet ein blaßblaues, mikrokristallinisches Pulver; die wäßrige Lösung des Kupfersalzes reagiert nur sehr schwach sauer, so daß man eine Absättigung der Carboxylgruppe am Stickstoff annehmen kann.²⁾

¹⁾ In der Literatur wird diese Säure auch bezeichnet als Nitrilosäure bzw. Trimethylamin- $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tricarbonsäure.

²⁾ Mit 2 Mol. KOH , 2 Mol. NH_3 bzw. 1 Mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bildet die Nitrilosäure ebenfalls neutrale Salze.

Das neutrale Kupfersalz addiert 5 Mol. NH_3 zu einem violettstichig blaßblauen Anlagerungsprodukt von der Formel



das saure Kupfersalz ergab hingegen kein eindeutiges Anlagerungsprodukt.

Die Anlagerung von Ammoniak ergab fast bei allen Kupfersalzen die Koordinationszahl vier; bei den Kupfersalzen der Iminodiessigsäure, der Iminodipropionsäure und der Phenyliminodiessigsäure wird nur 1 Mol. NH_3 addiert, indem das Kupferatom seine Nebenvalenz absättigt an dem N-Atom der Iminosäuren.

Die Nitroso-, Nitroiminodiessigsäure und Nitroiminodipropionsäure addieren 2 Mol. NH_3 , was dafür spricht, daß das N-Atom der Säuren keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Auffallend ist die Anlagerung von nur 1 Mol. NH_3 an das phenyliminodiessigsäure Kupfer, da diese Säure gegenüber Alkali zweibasisch reagiert analog der Nitroso- bzw. Nitroiminosäure.

Die Anlagerung von Ammoniak an die Salze der Triglykolamidsäure weicht von diesen Regelmäßigkeiten ab und konnte nicht völlig klargelegt werden.

Die meisten Ammoniaklagerungsverbindungen enthalten noch Krystallwasser, das jedoch fast in allen Fällen leicht beim Erhitzen abgegeben wird.

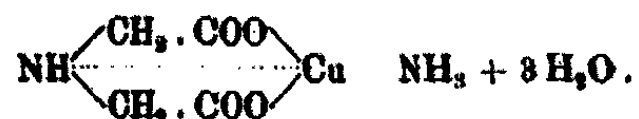
Im Anschluß an diese Resultate sei an die Arbeit von G. Bruni und G. Levi erinnert über die Ammoniakate der Silbersalze.¹⁾ Bei den Silbersalzen der Aminosäuren wurde beobachtet, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3 weniger fixieren, als die entsprechenden stickstofffreien Säuren. Bei niedrigerer Temperatur werden jedoch 2 Mol. NH_3 für jedes Silberatom aufgenommen. Bruni und Levi schließen daraus mit Unrecht, die Fähigkeit der NH_2 -Gruppe, an Stelle eines NH_3 -Moleküls zu treten, sei also begrenzt und höre bei niedriger Temperatur, z. B. bei -18° , auf. Es ist eher in Berücksichtigung der experimentellen Arbeiten von Fritz Ephraim über Ammoniakate zu schließen, daß auch bei

¹⁾ Gazz. chim. 46, II, 285 (1916); Chem. Centr. 1917, I, S. 7; 1906, I, S. 514; 1916, II, S. 689.

niederen Temperaturen die NH_2 -Gruppe an das Silberatom gekettet ist; aber die addierende Wirkung des Silbers steigert sich mit der Abnahme der Temperatur.

Experimenteller Teil.

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Iminodiessigsäure,



Das Kupfersalz der Iminodiessigsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis alles in Lösung geht. Die Farbe ändert sich sofort von Grün in Dunkelblau. Man filtriert ab und läßt die Lösung verdunsten. Nach einigen Tagen krystallisiert das Additionsprodukt in schönen, dunkelviolettblauen Nadeln aus. Diese wurden zur Analyse an der Luft getrocknet.

5,86 mg gaben 0,559 ccm N bei 19° und 718 mm.

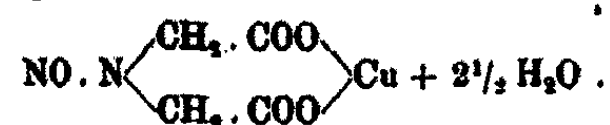
9,46 mg gaben 2,82 mg CuO.

41,9 mg verloren bei 180° 8,8 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ (M.-G. 266): Gefunden:

N	10,53	10,58 %
Cu	28,90	28,81 „
H_2O	20,30	19,81 „

Neutrales Kupfersalz der Nitrosoiminodiessigsäure.



1,5 g Nitrosoiminodiessigsäure (1 Mol.) wurden in wenig warmem Wasser gelöst und eine Lösung von 2,5 g Kupfersulfat (1 Mol.) zugefügt. Auf Zusatz einer Lösung von 3 g krystallisiertem Barythydrat (1 Mol.) fiel Bariumsulfat aus, das nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade abfiltriert wurde. In das blaue Filtrat wurde tropfenweise so viel Alkohol gegeben, bis sich das Salz als blaß blaugrünes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver abschied. Es wurde nach dem Trocknen an der Luft analysiert.

6,98 mg gaben 0,657 ccm N bei 20° und 720 mm.

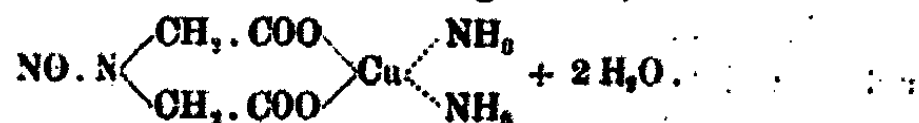
16,85 mg gaben 5,02 mg CuO.

Dubsky u. Spritzmann: Affinitätsabsättigung etc. 117

Berechnet für $C_4H_6O_4N_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$ (M.-G. 269):	Gefunden:
N 10,42	10,46 %
Cu 28,68	28,80 „

47,16 mg, bei 110° getrocknet, gaben 2,58 mg Gewichtsverlust = 5,47% H_2O ; bei 120° getrocknet gaben sie 8,5 mg Gewichtsverlust = 18,02% H_2O . Berechnet für $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O : 16,78%. Scheinbar wird die Substanz bei 120° zerstört.

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Nitrosoiminodiessigsäure,

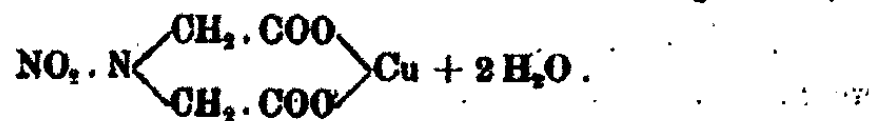


Das neutrale Kupfersalz der Nitrosoiminodiessigsäure wurde in Ammoniak gelöst und die filtrierte Lösung zur Trockne verdunsten gelassen. Man erhielt eine violettblau Krystallkruste. Diese wurde zerrieben und über Nacht im Chlorcalciumexsiccator getrocknet.

6,81 mg gaben 1,162 ccm N bei 18° und 719 mm.
12,76 mg gaben 8,5 mg CuO .
16,78 mg verloren bei 110° 2,04 mg H_2O .

Berechnet für $C_4H_{10}O_6N_2Cu + 2H_2O$ (M.-G. 294):	Gefunden:
N 19,06	18,94 %
Cu 21,62	21,91 „
H_2O 12,24	12,29 „

Neutrales Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure,



2 g Nitroiminodiessigsäure (1 Mol.) werden in wenig warmem Wasser gelöst. Zu der Lösung gibt man 1 g Kupferoxyd (1 Mol.). Das Gemisch wird auf dem Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Die Lösung färbt sich blau. Die filtrierte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingeeengt und mit Alkohol das Kupfersalz gefällt. Das erhaltene grünliche, feinkrystallinische Pulver wurde auf Ton an der Luft getrocknet.

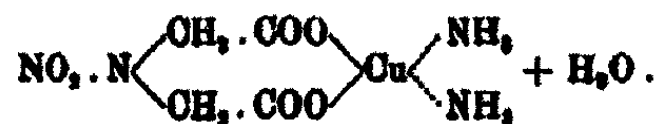
5,26 mg gaben 0,492 ccm N bei 21° und 710 mm.
3,24 mg gaben 0,94 mg CuO .¹⁾
20,8 mg verloren bei 100° 2,87 mg H_2O .

¹⁾ Da das Salz sich nicht verbrennen läßt (es explodiert stets), so wurde es mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und dann stark geglüht.

118 Dubsky u. Spritzmann: Affinitätsabsättigung etc.

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2Cu + 2H_2O$ (M.-G. 276):			Gefunden:
N	10,15		10,14 %
Cu	23,03		23,18 "
H ₂ O	13,04		12,84 "

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure,



Das neutrale Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis alles in Lösung geht. Die abfiltrierte, blaue Lösung läßt man zur Trockne verdunsten. Das erhaltene violettblaue Additionsprodukt wurde lufttrocken analysiert.

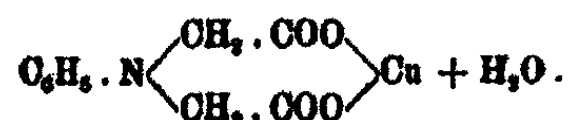
5,79 mg gaben 1,010 cem N bei 18° und 714 mm.

11,21 mg gaben 3,1 mg CuO.

21,82 mg verloren bei 110° 1,1 mg H₂O.

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2Cu + H_2O$ (M.-G. 292):			Gefunden:
N	19,29		19,22 %
Cu	21,77		22,09 "
H ₂ O	6,14		5,04 "

Neutrales Kupfersalz der Phenyliminodiessigsäure,



3 g krystallisiertes Kupfersulfat (1 Mol.) werden in 20 cem warmem Wasser gelöst, filtriert und eine filtrierte Lösung von 2 g Phenyliminodiessigsäure (1 Mol.) in 20 cem Wasser zugefügt. Bei Zugabe einer filtrierten Lösung von 3 g Bariumhydroxyd (1 Mol.) in 40 cem Wasser erhält man sofort Abscheidung von Bariumsulfat, das nach Erhitzen auf dem Wasserbade abfiltriert wird. Das klare, dunkelgrüne Filtrat scheidet nach einiger Zeit prachtvolle, glänzende, grüne, feine Kryställchen ab. Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1257 g gaben 5,50 cem N bei 18° und 727 mm.

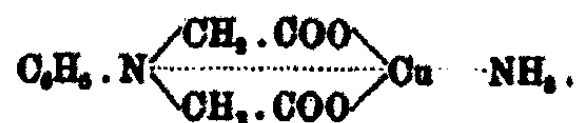
0,1006 g gaben 0,0275 g CuO.

0,1707 g verloren bei 90° 0,0044 g H₂O; bei höherer Temperatur färbt sich das Salz unter Zersetzung braun.

II. 0,1800 g gaben 6,05 cem N bei 18° und 625 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_8O_4NCu + H_2O$ (M.-G. 288,6):		I.	II.
N	5,17	4,94	5,28 %
Cu	22,08	21,84	— "
H ₂ O	6,28	2,57	— "

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der
Phenyliminodiessigsäure,



Das Kupfersalz der Phenyliminodiessigsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis alles in Lösung geht; die Lösung ist intensiv dunkelgrün gefärbt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Additionsprodukt in schönen, mattglänzenden, dunkel blaugrünen, dicken Nadeln und Prismen aus. Es wurde zur Analyse an der Luft getrocknet.

0,1254 g gaben 10,40 ccm N bei 17° und 780 mm.
0,1086 g gaben 0,0800 g CuO.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4NCu + NH_3$ (M.-G. 287,6):		Gefunden:
N	9,74	9,68 %
Cu	22,12	22,07 "

Addition von Ammoniak an das neutrale Kupfersalz
der Iminodipropionsäure,



Das neutrale Kupfersalz der Iminodipropionsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis alles in Lösung geht, die filtrierte Lösung völlig eingedunstet und das violettblaue Additionsprodukt an der Luft getrocknet.¹⁾

Analyse des im Vakuum über Chlorcalcium (8 Stunden) getrockneten Salzes:

10,29 mg gaben 1,030 ccm N bei 20° und 722 mm.
15,80 mg gaben 4,88 mg CuO.
138,31 mg verloren bei 90° 9,44 mg H₂O.

¹⁾ Analyse des lufttrockenen Salzes: 9,40 mg gaben 0,811 ccm N bei 18° und 720 mm, entsprechend 9,59% N. Berechnet für den Körper mit 2 Mol. Wasser: 10,15% N. 30,61 mg gaben 9,14 mg CuO, entsprechend 28,86% Cu; berechnet 28,08% Cu.

120 Dubsky u. Spritzmann: Affinitätsabsättigung etc.

Berechnet für $C_6H_{11}O_4N_2Cu + H_2O$ (M.-G. 258): Gefunden:

N	10,86	11,08 %
Cu	24,64	24,67 "
H ₂ O	6,98	6,88 "

Löst man das neutrale Kupfersalz der Iminodipropionsäure in wenig konzentriertem Ammoniak unter Erwärmen auf, versetzt die blaue filtrierte Lösung mit der zehnfachen Menge Alkohol und fällt dann mit Äther aus, so erhält man Kryställchen desselben Additionsproduktes. Diese enthalten lufttrocken $1\frac{1}{2}$ Mol. H₂O, wie nachstehende Analyse zeigt.

- I. 4,98 mg gaben 0,484 ccm N bei 19° und 704 mm.
 10,1 mg gaben 3,02 mg CuO.
 17,32 mg verloren bei 110° 1,86 mg H₂O.
 II. 8,72 mg gaben 2,61 mg CuO.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_{11}O_4N_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$ (M.-G. 267):		I.	II.
N	10,49	10,52	— %
Cu	23,81	23,89	23,91 "
H ₂ O	10,11	9,58	— "

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Nitroiminodipropionsäure,



Das Kupfersalz der Nitroiminodipropionsäure wird in Ammoniak gelöst und die filtrierte blaue Lösung zur Trockne verdunsten gelassen. Das feste Additionsprodukt ist von violett-blauer Farbe.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

- I. 6,43 mg gaben 0,945 ccm N bei 18° und 722 mm.
 19,31 mg gaben 4,68 mg CuO.
 17,78 mg verloren bei 100° 1,88 mg H₂O.
 II. 4,68 mg gaben 0,888 ccm N bei 18° und 719 mm.
 12,84 mg gaben 3,055 mg CuO.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_{11}O_4N_2Cu + 2H_2O$ (M.-G. 337,58):		I.	II.
N	16,60	16,37	16,49 %
Cu	18,88	19,15	19,01 "
H ₂ O	11,66	10,31	— "

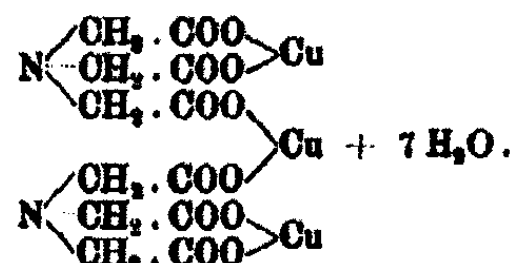
Dubsky u. Spritzmann: Affinitätsabsättigung etc. 121

Analyse des wasserfreien Salzes:

6,01 mg gaben 1,016 ccm N bei 17° und 700 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,38	18,56 %.

Neutrales Kupfersalz der Triglykolamidsäure,



2 g der Nitrilosäure werden in heißem Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Kupferoxyd in einer Porzellanschale gekocht. Die noch heiße, blaue Lösung wird filtriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen. Nach einigen Stunden krystallisiert das Kupfersalz in prachtvollen, blaß blaugrünen Nadelchen aus. Diese wurden zur Analyse an der Luft getrocknet.

8,90 mg gaben 0,886 ccm N bei 17° und 729 mm.

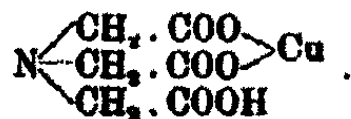
8,34 mg gaben 2,88 mg CuO.

81,92 mg verloren bei 160° 5,67 mg H₂O. Über 160° wird das Salz zersetzt.

Berechnet für C₁₁H₁₁O₁₁N₃Cu₃ + 7H₂O (M.-G. 893): Gefunden:

N	4,04	4,28 %
Cu	27,52	27,69 "
H ₂ O	18,18	17,74 " .

Saures Kupfersalz der Triglykolamidsäure,



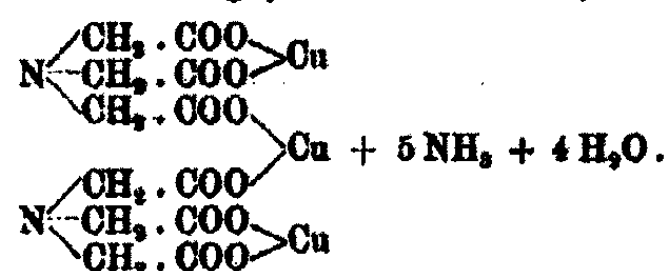
1 g der Nitrilosäure wird mit wenig Wasser übergossen und erhitzt, bis alles in Lösung geht. Zu der heißen Lösung gibt man 0,5 g Kupferoxyd und erhitzt so lange, bis fast alles Kupferoxyd verschwindet. Die filtrierte blaue Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft und zur Krystallisation stehen gelassen. Nach einiger Zeit fällt ein blaß-blaues, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus. Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

122 Dubsky u. Spritzmann: Affinitätsabsättigung etc.

- I. 8,84 mg gaben 0,196 ccm N bei 19° und 724 mm.
12,99 mg gaben 4,12 mg CuO.
II. 5,15 mg gaben 0,249 ccm N bei 30° und 718 mm.
45,28 mg gaben 14,86 mg CuO.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_7O_6NCu$ (Mol.-Gew. 252,57):		I.	II.
N	5,54	5,68	5,82 %
Cu	25,17	25,84	25,88 „

Addition von Ammoniak an das neutrale Kupfersalz
der Triglykolamidsäure,



Das neutrale Kupfersalz der Nitrilosäure wird in wenig Ammoniak gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdunsten gelassen. Man erhält eine glasige, violettstichig blaßblaue Krystallkruste. Sie wurde verrieben und lufttrocken analysiert.

- I. 8,84 mg gaben 0,999 ccm N bei 19° und 712 mm.
24,28 mg gaben 8,04 mg CuO.
48,64 mg verloren bei 110° 4,42 mg H_2O .
II. 7,21 mg gaben 0,857 ccm N bei 17° und 706 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{11}H_{27}O_{12}N_2Cu_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (M.-G. 723,87):		I.	II.
N	18,54	18,12	18,00 %
Cu	26,85	26,46	— „
H_2O	9,94	10,18	— „

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

Eine neue, wertvolle Bestätigung
meiner Berechnung der Verbrennungswärmen der
Paraffine, C_nH_{2n+2} .¹⁾

Das Tabellenwerk von Landolt-Börnstein-Roth (1912) enthält experimentelle Daten von Richards und Jesse über die Verbrennungswärmen einer interessanten Reihe isomerer Octane, C_8H_{18} . Die Beobachtungen laden zu einer Erörterung vom Gesichtspunkte der Konfiguration aus ein. Vorläufig interessiert mich indessen die von Richards und Jesse gemessene Verbrennungswärme des normalen Octans,

$$^{\circ}f_{\Delta, n}. C_8H_{18} = 1303,1 \text{ Kal.},$$

von Roth in kg-Kal. pro Mol. aus dem von Richards und Jesse in kg-Joules angegebenen Werte (11394) umgerechnet.²⁾

In meiner früheren Abhandlung findet man in der Tabelle für n -Octan in Gasform den berechneten Wert

$$^{\circ}f_g = 1311,56 \text{ Kal.},$$

welcher — nach Abzug der berechneten molekularen Dampfbildungswärme, 8,1 Kal. — die ber. $^{\circ}f_{\Delta} = 1303,46 \text{ Kal.}$ ergibt und also vom exp. Werte um nur 0,36 Kal. ($< \frac{1}{3}$ pro Mille) abweicht. Wegen der unvermeidlichen exp. Fehler betrachte ich die beiden Werte als identisch. Da nun in dem von mir berechneten Wert die Wärmeenergie der einfachen Kohlenstoffbindungen mit dem Betrag $\sum w'_i = 12,37^3) \text{ Kal.}$ als Glied eingeht (vgl. ebenda), so halte ich für wiederum in überzeugender Weise dargetan, daß meine Hypothese,

$$w'_{m-1} = \frac{7,2}{m} \text{ Kal.},$$

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 70, 544 (1904).

²⁾ Mit dem Umrechnungsfaktor 4189.

³⁾ $= 1311,56 - \text{red. } f C_8H_8 \text{ (Tab.)} = 1311,56 - 1299,19 = 12,37.$

für die Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbindungen der normalen Grenzkohlenwasserstoffe, und daß meine Fundamentalkonstanten

$$fC = 97,2, \quad fH_2 = 68,4 \quad \text{bzw.} \quad fh_g = 28,8 \text{ Kal.}$$

sämtlich richtig sind. Denn aus Richards und Jesses Werten der f der isomeren Kohlenwasserstoffe C_8H_{18} , nämlich 1301,7, 1304,5 1302,3 und 1300,9 Kal.¹⁾, ergibt sich, daß eine rein zufällige Übereinstimmung hier ausgeschlossen ist, und nach Roths Auseinandersetzungen²⁾ über die Arbeitsweise von Richards und Jesse scheinen ihre experimentellen Daten Vertrauen zu verdienen.

Auch Zubows experimenteller Wert für $^pf_{n\text{-Octan}}$, nämlich 1314,9 Kal., erhält, wenn man denselben nach Roths generellem Vorschlag für Zubows Werte durch Division mit 1,007 umrechnet, einen Wert von 1305,8 Kal., welcher ebenfalls auf die Richtigkeit des von mir früher berechneten Wertes hinweist.

Anmerkung: In meinen 6 Bezeichnungen für die verschiedenen Verbrennungswärmen, nämlich $^pf_{fl.}$, $^pf_{fl.}$, $^pf_{g.}$, $^vf_{fl.}$, $^vf_{fl.}$, $^vf_{g.}$, von denen die drei ersten des öfteren zur Anwendung kommen, bedeuten p bzw. v „bei konstantem Druck“ bzw. „bei konstantem Volumen“, sowie f , $fl.$ und $g.$ die drei Aggregatzustände.

Drottningholm, September 1917.

¹⁾ Aus den von Richards u. Jesse angegebenen kg-Joules umgerechnet, mit dem Umrechnungsfaktor 4179.

²⁾ Ann. Chem. 407, 112—133 (Roth), 134—145 (Roth u. Wallach), 145—175 (Roth und v. Auwers) (1914).

Mitteilungen aus dem Technologischen Institut der
Universität Berlin.

Über Drehungsumkehrung
und anomale Rotationsdispersion;

von

Hermann Grossmann und Marie Wreschner.

Einleitung.

Schon im Jahre 1815 fand Biot, daß auch Lösungen amorpher Körper die Ebene des polarisierten Lichtes drehen. Der Zufall hatte ihn zu dieser Entdeckung geführt. Dann aber hat er in 35jähriger Arbeit die Erscheinungen der optischen Aktivität planmäßig erforscht und für alle Zweige dieses großen Gebietes grundlegende Arbeiten geschaffen. Im Schlußwort seiner letzten Abhandlung¹⁾ spricht er die Hoffnung aus, daß die künftigen Experimentatoren sich eingehend mit der Frage beschäftigen werden, welche besondere Art der Dispersion jede aktive Substanz besitzt. „Denn dies,“ so führt er aus, „ist eine spezifische Eigenschaft der Substanzen und ebenso wesentlich, wie die Existenz des Drehungsvermögens selbst.“

Seit Biots Zeiten ist vieles auf dem Gebiete der optischen Aktivität gearbeitet worden. Durch die Le Bel-van't Hoff'sche Theorie erlangten die polarimetrischen Messungen eine ganz besondere Bedeutung. Die Erscheinungen der Rotationsdispersion jedoch wurden verhältnismäßig selten näher untersucht, obwohl seit Einführung der Landoltschen Farbenfilter eine bequeme Methode gegeben war, Licht verschiedener Wellenlängen zu erzeugen. Erst in neuester Zeit sind einige Forscher der Biotschen Anregung gefolgt und haben vor allem den Einfluß des Lösungsmittels unter besonderer Berücksichtigung der Lichtart studiert. Solche Untersuchungen wurden

¹⁾ Ann. chim. phys. [9] 59, 206 (1860).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 96.

126 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

ausgeführt von Patterson¹⁾, Winther²⁾, Walden³⁾ und Grossmann in Verbindung mit Rothgiesser⁴⁾, Landau⁵⁾, Bloch⁶⁾, Brauer⁷⁾, Ascher⁸⁾ und Grün.⁹⁾

Im März 1914 hatte die Faraday Society die Forscher aller Länder zu einer Diskussion über optische Aktivität eingeladen. Bei dieser Tagung spielte die Rotationsdispersion eine wichtige Rolle. Tschugaeff, Bruhat, Patterson, Lowry und Grossmann haben sich zu dieser Frage geäußert.¹⁰⁾ Von Lowry wurde bereits der Versuch unternommen, die Messungen über das Gebiet des sichtbaren Spektrums hinaus auszudehnen, doch sind diese Arbeiten bis jetzt noch nicht abgeschlossen.

Eine allgemeine zusammenfassende Theorie für die Erscheinungen der Rotationsdispersion gibt es zurzeit noch nicht, doch wurden bereits eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten aufgefunden.

Die meisten farblosen optisch aktiven Substanzen zeigen eine normale Rotationsdispersion, d. h. ihre spezifische Drehung steigt regelmäßig an mit abnehmender Wellenlänge. So verhalten sich Quarz, Zucker sowie viele aktive Kohlenwasserstoffe und Alkohole. Der Dispersionsquotient

$$\frac{[\alpha]_{\text{violett}}}{[\alpha]_{\text{rot}}}$$

ist für die meisten dieser Körper ungefähr = 2.

Doch schon Biot waren eine Reihe von Substanzen bekannt, bei denen die Dispersionskurven nicht regelmäßig ansteigen, sondern für irgend eine Farbe zwischen dem roten und dem violetten Ende des Spektrums ein Maximum oder ein Minimum zeigen. Manchmal wird die Nulllinie geschnitten, es tritt auch wohl für mehrere oder gar für alle Farben Achromatismus auf. In allen diesen Fällen sprechen wir von „anomaler Rotationsdispersion“.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 167 477 (1901); 81, 1097 (1902); 87, 313 (1905); 90, 1839 (1907); 93, 855, 936, 1836 (1908); 95, 321 (1909).

²⁾ Z. physik. Chem. 41, 174 ff. (1902).

³⁾ Z. physik. Chem. 17, 245 (1895); 55, 27 (1906); Ber. 32, 2849 (1899); 38, 386 (1905).

⁴⁾ Z. physik. Chem. 73, 148 (1908). ⁵⁾ Z. physik. Chem. 75, 129 (1910).

⁶⁾ Z. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. 1912, S. 20—79.

⁷⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1912.

⁸⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1912.

⁹⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1914.

¹⁰⁾ Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).

Eine übersichtliche Einteilung der bis jetzt bekannten Fälle anomaler Rotationsdispersion wird von Tschugaeff gegeben. Er unterscheidet drei Hauptgruppen:

Zur ersten Gruppe rechnet er alle die Fälle, in denen anomale Dispersion dadurch verursacht wird, daß zwei oder mehr optische aktive Komponenten von verschiedenem Dispersionsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Es kann sich dabei um willkürliche Mischungen handeln — Biot experimentierte mit Gemischen von rechtsdrehendem Campher und linksdrehendem Terpentinöl —, oder die verschiedenen Komponenten können durch elektrolytische Dissoziation, Hydrolyse oder Komplexbildung entstehen.

Zur zweiten Gruppe gehören alle die Körper, bei denen die anomale Rotationsdispersion im Zusammenhang steht mit einer Absorptionsbande im Spektrum der optisch aktiven Substanz. Hierher gehören vor allem die farbigen Lösungen, z. B. Kupfer- und Chromtartrate, aber auch einzelne farblose Körper, bei denen die Absorptionsbande im ultravioletten Lichte liegt. Dieses Phänomen wurde zuerst von Cotton¹⁾ beschrieben, später haben McDowell²⁾ und Grossmann³⁾ auf diesem Gebiete gearbeitet.

Die dritte und letzte Gruppe endlich umfaßt die Körper, bei denen zwei asymmetrische Komplexe im Molekül einer aktiven Substanz vorhanden sind. Bei solchen hat Tschugaeff⁴⁾ das Auftreten anomaler Dispersion beobachtet.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Fälle gehören ausschließlich der ersten Gruppe an. In den Lösungen der Wein- und Äpfelsäure muß man mindestens zwei optisch aktive Komponenten annehmen, die ganz verschiedenes Rotationsvermögen besitzen, während die Tartrate und Malate bei Zusatz von Natronlauge Komplexsalze bilden, welche sich in optischer Hinsicht ganz anders verhalten als die normalen Salze. Beide Arten der Rotationsänderung sollen in der vorliegenden Arbeit behandelt werden.

¹⁾ Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire. Thèse, Paris 1896.

²⁾ Phys. Rev. 1905, S. 163.

³⁾ Chem. Centr. 1908, II, S. 1936; Z. physik. Chem. 72, 93 (1910).

⁴⁾ Ber. 44, 2028 (1911); 45, 2759 (1912).

Versuchsanordnung.

Die vorliegenden Versuche wurden mit derselben Apparatur ausgeführt, die schon Grossmann und Landau¹⁾, später Bloch, Brauer, Ascher und Grün²⁾ bei ihren Studien über Rotationsdispersion benutzten.

Als Polarisationsapparat diente ein Landolt-Lippichscher Halbschattenapparat³⁾ mit dreiteiligem Gesichtsfeld, welcher mittels Nonius und Lupe Ablesungen bis auf $0,01^\circ$ ermöglichte. Als Lichtquelle wurde wieder die Nernst-Lampe³⁾ verwendet, die von Grossmann zuerst für diese Zwecke eingeführt wurde. Sie ist wegen ihrer Helligkeit und Lichtkonzentration der früher vielfach verwendeten Auer-Lampe bei weitem vorzuziehen. Über die Lampe wurde ein Blechzylinder geschoben, welcher das Licht durch eine kreisrunde Öffnung vor den Apparat austreten ließ; vor diese Öffnung war eine Glimmerplatte gestellt, um die Wärmeentwicklung der Lampe unschädlich zu machen. Außerdem war noch ein Schirm vorhanden mit einer großen Öffnung für die Linse des Apparates und einer kleineren für die Beleuchtung der Teilkreisskala.

Der Halbschatten des Apparates wurde für alle Beobachtungen auf 10° eingestellt, da für das kurzwellige Strahlengebiet eine besondere Helligkeit notwendig ist.

Die Strahlen von verschiedenen Wellenlängen wurden mittels der Landoltschen Farbenfilter erzeugt. Die benutzten Filter sind nach ihrer Zusammensetzung und ihren optischen Schwerpunkten in nachstehender Tabelle vereinigt.

Die optischen Schwerpunkte für Nernst-Licht sind von Landau erstmalig bestimmt worden und wurden später noch von Brauer und Ascher kontrolliert. Auf die Verwendung des von Landolt angegebenen hellblauen Filters — 2 ccm Doppelgrün 0,02%, 2 ccm Kupfersulfat 15% — wurde verzichtet, weil hierbei das durchgelassene Licht sehr wenig monochromatisch ist, und dadurch die Messungen an Genauigkeit weit hinter denen in den übrigen Farben zurückbleiben. Eine

¹⁾ A. a. O. ²⁾ Ber. 28, 3102 (1895).

³⁾ A.E.G. Modell H 19950.

Lichtart	Dicke der Schicht in mm	Farbstoffe	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Substanz	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ für Auerlicht	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ für Nernstlicht
Rot {	20	Krystallviolett 5 B O	0,005	665,9	665,8 ¹⁾
	20	Kaliummonochromat	10,0		
Gelb	70	Kaliumbichromat	6,0	589	589,4 ²⁾
Grün {	20	Viktoriagelb	0,25	588,2	549 ³⁾
	20	Kupferchlorid $\text{CuCl}_2 + 2 \text{ aq.}$	80,0		
Violett {	20	Krystallviolett 5 B O	0,005	448,2	449,7 ⁴⁾
	20	Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$	15,0		

Folge dieser Ungenauigkeit ist es auch, daß bei den verschiedenen Beobachtern die Werte für den optischen Schwerpunkt des hellblauen Lichtes recht erheblich differieren.

Als Polarisationsrohre wurden die Patentröhren der Firma Schmidt & Hänsch verwendet. Bei diesen ist ein vollständiges Auffüllen der Flüssigkeit nicht erforderlich, denn durch eine Erweiterung an dem einen Ende der Röhre wird verhindert, daß die entstehenden Luftblasen in das Gesichtsfeld gelangen. Besonders bei ätzenden Flüssigkeiten ist diese Vorrichtung von großem Wert, weil hierdurch das für die Metallteile der Röhre schädliche Überlaufen verhindert wird. Zur Verwendung kamen ausschließlich Rohre von der Länge 1 dm. Diese Länge war vorher mit einer Meßmaschine nachgeprüft und bis auf wenige tausendstel Millimeter genau befunden worden. Die Temperatur des Beobachtungsraumes wurde während der Messungen konstant gehalten. Vor jeder neuen Untersuchung und Lichtart wurde der Nullpunkt des Polarisationsapparates genau kontrolliert. Es wurde stets eine Serie von vier bis sechs Ablesungen gemacht, die Differenz der einzelnen Ablesungen betrug dabei $0,02^\circ$ bis höchstens $0,04^\circ$.

¹⁾ Landolt, Das opt. Drehungsvermögen. 2. Aufl., S. 388.

²⁾ Landolt, a. a. O. S. 877.

³⁾ Winther, Z. physik. Chem. 41, 196 (1902).

⁴⁾ Landolt, a. a. O. S. 889.

130 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

je nach Lichtart und Winkelgröße. In vorliegender Arbeit sind stets die Mittelwerte der beobachteten Drehungsgrößen angegeben. Die spezifische Drehung $[\alpha]$ wurde aus den abgelesenen Winkeln α berechnet nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c};$$

l , die Länge des Beobachtungsrohres, war gegeben = 1 dm, die Konzentration c wurde durch genaue Wägungen der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Alle Werte wurden nach 24 Stunden noch einmal kontrolliert, um eine eventuelle Drehungsänderung mit der Zeit — Mutarotation — nicht zu übersehen.

Die für die Untersuchungen benutzten Chemikalien stammten von der Firma E. A. Kahlbaum und waren die reinsten, welche im Handel zu erhalten sind.

Experimenteller Teil.

I. Über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Weinsäure.

Biot¹⁾ untersuchte die spezifische Rotation der rechtsdrehenden Weinsäurelösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und fand dafür die empirische Formel:

$$[\alpha] = A + B \cdot c$$

(c bedeutet hier die Gewichtsmenge Wasser in einem Teil Lösung). Aus einer Serie von 15 Lösungen, wobei c von 0,4 bis 0,95 variierte, ergaben sich für rotes Licht und die Temperatur 12,68° die Werte:

$$A = -1,1799; \quad B = +14,315.$$

Da für die Konstante A , d. h. für die spezifische Drehung der reinen Substanz, sich ein negativer Wert herausstellte, so schloß Biot, daß die Weinsäure in wasserfreiem Zustande Linksdrehung zeigen müsse. Und in der Tat gelang es ihm 1849, an Platten von fester gegossener Weinsäure Linksdrehung zu beobachten. Eine 70 mm dicke Schicht zeigte bei 15°C einen

¹⁾ Mémoires de l'Acad. 15, 208 (1836).

Ablenkungswinkel $= -2^\circ$. Diese Versuche sind in neuester Zeit von Bruhat¹⁾ wieder aufgenommen worden; er bestimmte die Rotationsdispersion der geschmolzenen wasserfreien Weinsäure in festem und flüssigen Zustande. Bei 180°C beobachtete er Rechtsdrehung in allen Farben und eine normal ansteigende Dispersionskurve, unter 100° zeigte sich anomale Rotationsdispersion. Das ursprünglich im Violett liegende Drehungsmaximum wandert mit sinkender Temperatur allmählich zum Rot hinüber, die Dispersionskurve kehrt sich um und liegt bei 15°C schon fast ganz im negativen Gebiet. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man annehmen, daß in konzentrierter Weinsäurelösung sowie in geschmolzener Weinsäure sich linksdrehende Molekülkomplexe bilden. Sowohl steigende Temperatur wie zunehmende Verdünnung bewirken den Zerfall dieser Aggregate. Bei hohen Temperaturen und in wäßrigen Lösungen ist daher Rechtsdrehung zu beobachten.

Bei großer Verdünnung zeigt die Weinsäure noch weitergehende Änderungen des Drehungsvermögens. Die Erklärung hierfür ist in den Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation zu suchen. Man kann annehmen, daß bei der Weinsäure das ungespaltene Molekül ein anderes Rotationsvermögen besitzt als das Ion. Hieraus erklärt sich sowohl das abweichende Verhalten der Weinsäure gegenüber ihren Salzen als auch die starke Veränderlichkeit des Drehungsvermögens bei steigender Verdünnung. In nichtwäßrigen Lösungen wird die ohnehin geringe Dissoziation der Weinsäure — nach Ostwald ist diese erst bei einer Konzentration von 0,3 g im Liter zur Hälfte dissoziiert — stark zurückgedrängt, die Rechtsdrehung wird vermindert und geht endlich in Linksdrehung über. Diese Drehungsverhältnisse bieten im allgemeinen eine Bestätigung des von van't Hoff²⁾ angegebenen Gesetzes:

„Die Änderung der Rotation mit der Konzentration geht Hand in Hand mit derjenigen durch das Lösungsmittel, und zwar zeigen die Drehungen in anderen Lösungsmitteln Werte, die sich der in konzentrierter wäßriger Lösung anschließen.“

¹⁾ Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I, 42 (1914). Die Bruhatschen Dispersionskurven sind im V. Teil dieser Arbeit wiedergegeben.

²⁾ Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl.

132 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

In verdünnten wäßrigen Lösungen steigt die Dispersionskurve der Weinsäure regelmäßig an vom Rot zum Violett. In konzentrierten Lösungen treten Anomalien auf, die Kurve zeigt ein Maximum, dieses wandert bei wachsender Konzentration vom Violett zum Rot. Analoge Maxima beobachtete Ascher in alkoholischen Lösungen, noch deutlicher aber zeigt sich die Erscheinung, wenn Säuren als Lösungsmittel verwendet werden.

In einem geeichten Maßkölbchen von 20 ccm Inhalt wurden 2 ccm einer 20prozent. Weinsäurelösung nacheinander mit 2, 6, 10, 14, 18 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19 bei 15°) zusammengebracht. Dann wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Auf diese Weise blieb die Konzentration der Lösung an Weinsäure immer konstant $c = 6$, während der Gehalt an Salzsäure allmählich zunahm. Die für die Rotationsdispersion gefundenen Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HCl (sp. Gew. 1,19)	Auf ein Mol Weinsäure kommen Mole HCl	$c = 6$ $t = 15^{\circ}$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$ 11,66	14,00	15,88	19,00
2	3,05	α 0,54	0,72	0,75	0,72
		$[\alpha]$ 9,00	12,00	12,50	12,00
6	9,15	α 0,46	0,55	0,56	0,44
		$[\alpha]$ 7,66	9,16	9,80	7,83
10	15,25	α 0,33	0,44	0,32	0,12
		$[\alpha]$ 5,50	7,33	5,38	2,00
14	21,35	α 0,26	0,30	0,28	-0,02
		$[\alpha]$ 4,38	5,00	3,86	-0,38
18	21,45	α 0,15	0,20	0,11	-0,22
		$[\alpha]$ 2,50	3,22	1,83	-3,66

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.
1 Weinsäure + n-HCl. $c = 6$. $t = 15^\circ$.

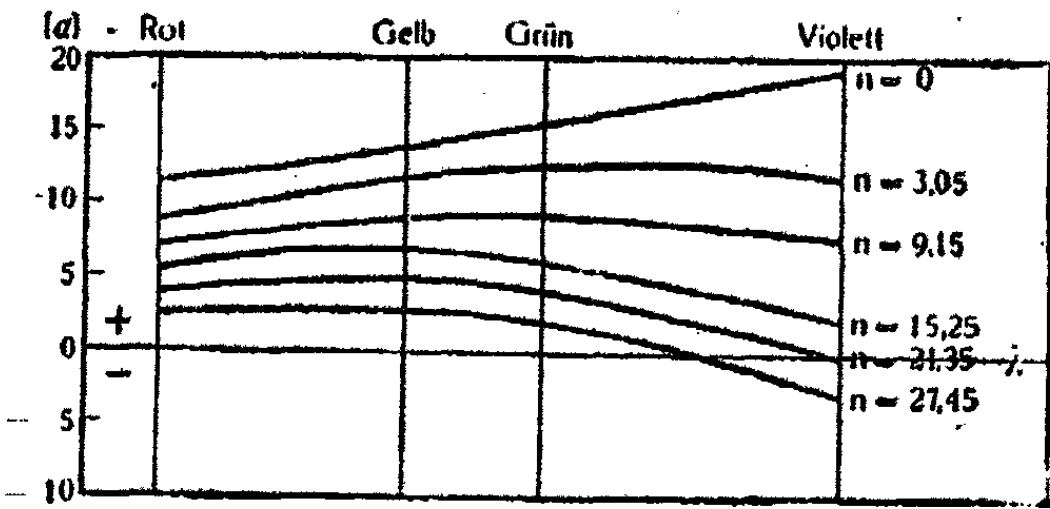


Tabelle Ia.

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.

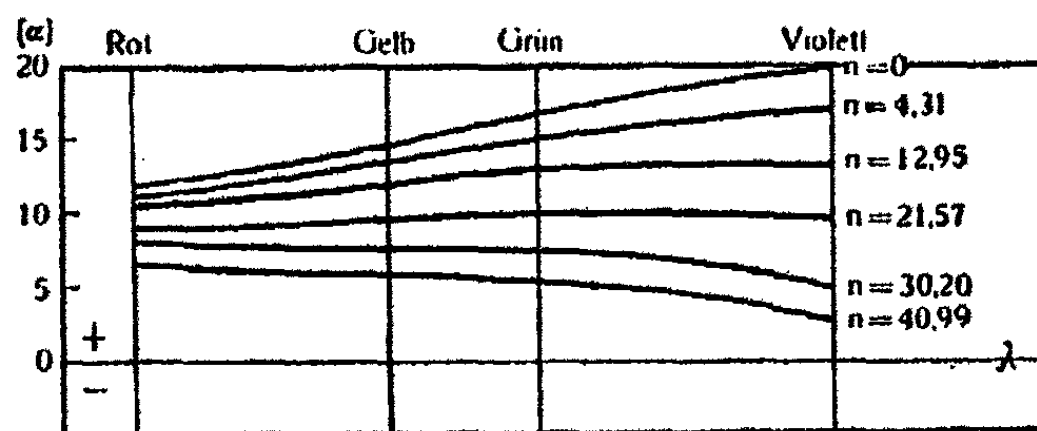
In 20 cem Lösung sind enthalten cem HCl (sp. Gew. 1,14)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole HCl	$c = 6$ $t = 15^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,86 [α] 12,00	0,44 14,66	0,50 16,66	0,60 20,00
2	4,31	α 0,84 [α] 11,88	0,42 14,00	0,45 15,00	0,52 17,38
6	12,95	α 0,82 [α] 10,66	0,38 12,00	0,40 13,38	0,38 12,66
10	21,57	α 0,28 [α] 9,88	0,28 9,65	0,30 10,00	0,27 9,00
14	30,20	α 0,25 [α] 8,38	0,20 8,66	0,20 6,66	0,15 5,00
19	40,99	α 0,20 [α] 6,66	0,18 6,00	0,15 5,00	0,08 2,66

Tabelle Ib. $c = 9$.

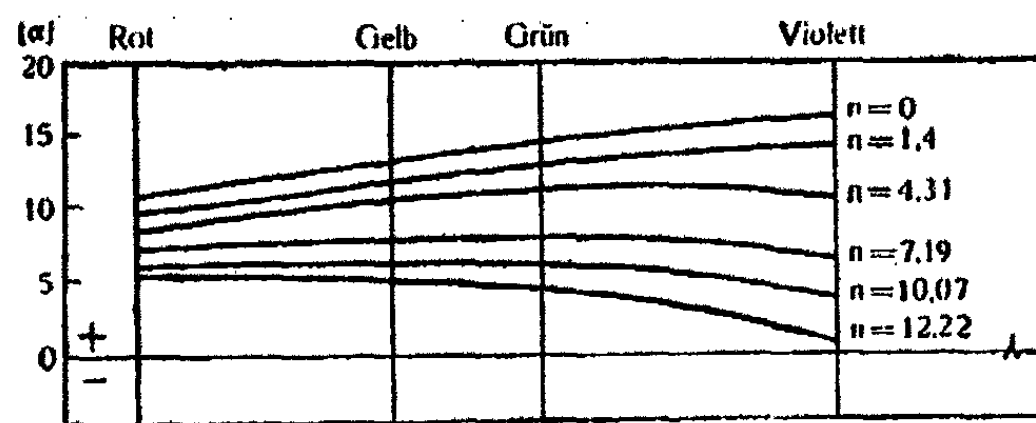
0	0	α 1,01 [α] 11,22	1,22 13,55	1,36 15,11	1,48 16,44
2	1,44	α 0,90 [α] 10,0	1,10 12,22	1,20 13,83	1,30 14,44
6	4,31	α 0,78 [α] 8,66	0,98 10,88	1,05 11,66	0,97 10,77
10	7,19	α 0,67 [α] 7,44	0,75 8,83	0,77 8,55	0,60 6,66
14	10,07	α 0,54 [α] 6,00	0,56 6,22	0,58 6,44	0,36 4,00
17	12,22	α 0,50 [α] 5,55	0,48 5,33	0,44 4,88	0,07 0,77

134 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.
1 Weinsäure + n-HCl. $c = 8$.



1 Weinsäure + n-HCl. $c = 9$.



Man sieht, wie bei wachsendem Überschuß an Salzsäure die Drehungswerte allmählich sinken. Kommen 20 oder mehr Mole Salzsäure auf ein Mol Weinsäure, so ist im violetten Licht bereits Linksdrehung zu beobachten. Ein anschauliches Bild gibt die graphische Darstellung der Dispersionskurven. Die Wellenlänge des Lichtes ist als Abszisse, die spezifische Rotation als Ordinate aufgetragen. Man sieht, wie die anfangs normal ansteigende Dispersionskurve sich umkehrt. Dabei treten ausgezeichnete Werte auf. Das ursprünglich im Violett liegende Maximum wandert allmählich zum Rot hinüber. Zum Vergleich wurden noch die Dispersionskurven für verschiedene Konzentrationen aufgenommen (Tab. Ia und Ib). Das Kurvenbild ist im wesentlichen das gleiche. Wie zu erwarten war, nehmen die Drehungswerte um so schneller ab, je konzentrierter die Weinsäurelösung ist.

In derselben Weise wurde der Einfluß der Salpetersäure auf die Rotationsdispersion der Weinsäure untersucht und ein ganz analoges Resultat gefunden. Schon bei 16 Mol Salpeter-

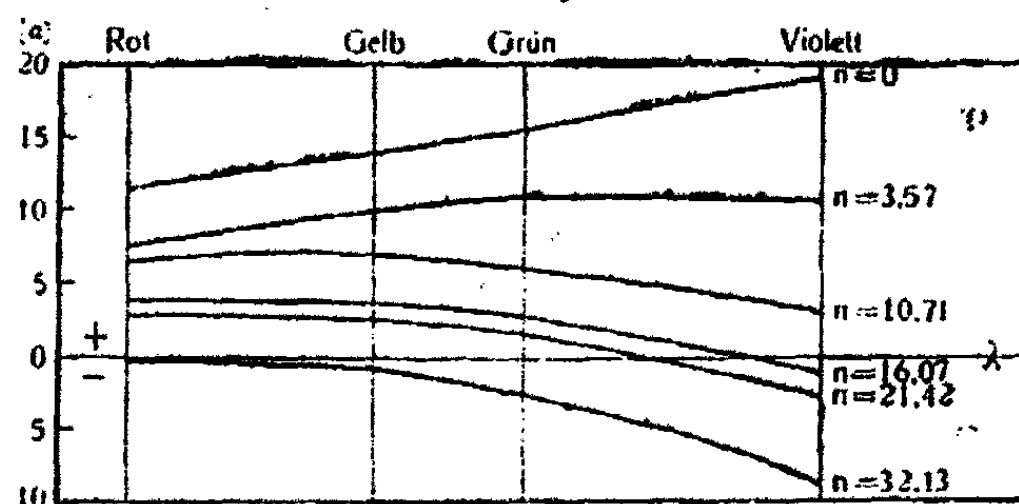
säure tritt hier im Violett Linksdrehung ein. Bei großem Salpetersäureüberschuß liegt die Kurve völlig im negativen Gebiet. Das Maximum wandert sehr schnell vom Violett zum Rot. Bei mehrstündigem Stehen wird die Weinsäure von der Salpetersäure angegriffen, die Lösung nimmt eine gelbbraune Farbe an und ist nicht mehr polarisierbar.

Tabelle II.

Rotationsdispersion der Weinsäure in salpetersaurer Lösung.

In 20 cem Lösung sind enthalten cem HNO_3 (sp. G. 1,395)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole HNO_3	$c = 6 \quad t = 15^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$ 11,66	14,00	15,88	19,00
2	3,57	α 0,46	0,60	0,64	0,80
		$[\alpha]$ 7,66	10,00	10,66	10,00
6	10,71	α 0,39	0,41	0,38	0,15
		$[\alpha]$ 6,50	6,83	5,50	2,50
9	16,07	α 0,25	0,24	0,16	-0,10
		$[\alpha]$ 4,16	4,00	2,60	-1,6
12	21,42	α 0,21	0,20	0,11	-0,17
		$[\alpha]$ 3,50	3,33	1,83	-2,33
18	32,13	α 0	-0,06	-0,17	-0,54
		$[\alpha]$ 0	1,0	-2,33	-9,00

Rotationsdispersion der Weinsäure in salpetersaurer Lösung
1 Weinsäure + n- HNO_3 . $c = 6$. $t = 15^\circ$.



Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Rotationsdispersion der Weinsäure hat schon Ascher¹⁾ eingehend unter-

¹⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1912.

136 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

sucht. Zum Vergleich wurden seine Messungen auf entsprechende Verhältnisse umgerechnet und das analoge Gebiet in Tabelle III zusammengestellt. Die Dispersionskurven zeigen große Ähnlichkeit mit denen der salzsauren und salpetersauren Weinsäurelösungen. Während man aber den Überschuß an Salzsäure und Salpetersäure in den Lösungen nicht über gewisse Grenzen hinaus zu steigern vermag, kann man den Gehalt an Schwefelsäure beliebig hinaufsetzen und schließlich die Weinsäurekrystalle in reiner Schwefelsäure lösen. Hier zeigt sich ein merkwürdiges Phänomen. Die Dispersionskurve, die mit wachsendem Schwefelsäureüberschuß sich aus einer steigenden in eine fallende Kurve verwandelt hat, beginnt, wenn mehr als 27 Mol Schwefelsäure auf 1 Mol Weinsäure kommen, allmählich wieder anzusteigen. In reiner Schwefelsäure sind die Drehungswerte schließlich so hoch, wie sie noch für kein anderes Lösungsmittel gefunden wurden:

$$[\alpha]_{\text{rot}} = + 69; \quad [\alpha]_{\text{violett}} = + 158,8.$$

Hierbei spielen die eigentümlichen Dissoziationsverhältnisse eine Rolle, die in konzentrierten schwefelsauren Lösungen besonders von Hantzsch¹⁾ beobachtet wurden, und die sich durch starkes Ansteigen der Dispersionskurve auch optisch bemerkbar machen.

Tabelle III.

Rotationsdispersion der Weinsäure in schwefelsaurer Lösung
(nach Ascher).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm H ₂ SO ₄ (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole H ₂ SO ₄	c = 5 t = 20°			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,62 [α] 12,89	0,78 14,60	0,85 16,98	1,04 20,80
2	5,37	α 0,44 [α] 8,40	0,47 9,50	0,50 10,0	0,60 12,0
4	10,74	α 0,30 [α] 6,00	0,36 7,20	0,40 8,00	0,19 3,80

¹⁾ Z. physik. Chem. 61, 257 (1908); 65, 41 (1909).

Tabelle III (Fortsetzung).

In 20 cem Lösung sind enthalten cem H_2SO_4 (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole H_2SO_4	$c = 5$ $t = 20^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
6	16,11	α 0,19	0,26	0,20	0,04
		$[\alpha]$ 3,50	5,20	4,00	0,80
8	21,48	α 0,16	0,15	0,12	-0,08
		$[\alpha]$ 3,20	3,00	2,40	-1,60
10	26,85	α 0,18	0,12	0,06	-0,18
		$[\alpha]$ 2,60	2,40	1,20	-3,60

Die Salzsäure, die Salpetersäure und bis zu einer gewissen Konzentration die Schwefelsäure üben demnach die gleiche Einwirkung auf die Rotationsdispersion der Weinsäure aus. Zum Vergleich sollte noch eine schwache organische Säure herangezogen werden. Es wurde die Essigsäure gewählt. Der Verlauf der Kurven ist im wesentlichen der gleiche wie bei den anderen Säuren, nur ist, entsprechend der viel schwächeren Dissoziation der Säure, ein größerer Überschuß erforderlich. Auch hier kehren sich die Kurven allmählich um, und es treten ausgezeichnete Werte auf. Das Maximum wandert wie immer in der Richtung der zunehmenden Wellenlänge. Linksdrehung ist jedoch nur im Violett zu beobachten und tritt auch dort erst ein, wenn mehr als 30 Mol Essigsäure auf 1 Mol Weinsäure kommen.

Tabelle IV.

Rotationsdispersion der Weinsäure in essigsaurer Lösung.

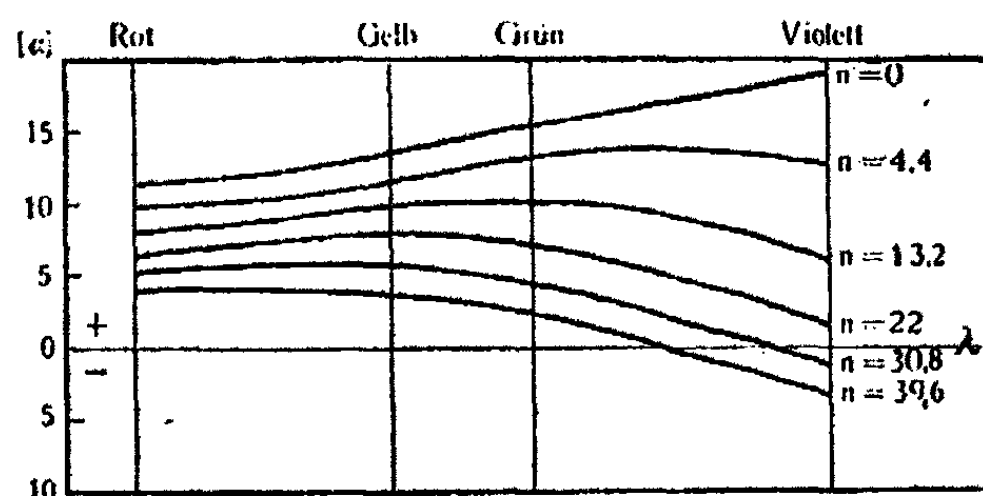
In 20 cem Lösung sind enthalten cem Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole $C_2H_4O_2$	$c = 6$ $t = 15^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$ 11,66	14,0	15,88	19,0
2	4,4	α 0,60	0,70	0,79	0,75
		$[\alpha]$ 10,0	11,66	13,16	12,50
6	13,2	α 0,48	0,60	0,60	0,36
		$[\alpha]$ 8,00	10,00	10,00	6,00

Tabelle IV (Fortsetzung).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole $C_2H_4O_2$	$c = 6 \quad t = 15^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
10	22	α 0,40 [α] 6,66	0,50 8,88	0,48 7,16	0,12 2,0
14	30,8	α 0,32 [α] 5,38	0,35 5,88	0,24 4,0	-0,06 -1,0
18	39,6	α 0,26 [α] 4,38	0,22 3,66	0,17 2,88	-0,17 -2,88

Rotationsdispersion der Weinsäure in essigsaurer Lösung.

1 Weinsäure + n-Essigsäure. $c = 6. \quad t = 15^\circ.$



Bringt man Borsäure mit Weinsäure zusammen, so zeigt sich keine Verringerung, sondern im Gegenteil eine starke Erhöhung der optischen Aktivität. Auch diese Erscheinung war bereits Biot bekannt und ist von ihm untersucht worden. Man muß hier die Bildung von Bor-Weinsäureverbindungen annehmen; über die Art dieser Verbindungen und über ihre Abhängigkeit von der Temperatur haben Grossmann und Wieneke¹⁾ ausführlich gearbeitet, doch wurde ausschließlich gelbes Licht benutzt. Einige Dispersionskurven sind für diese Arbeit aufgenommen; sie verlaufen regelmäßig ansteigend, die Dispersionsquotienten zeigen den normalen Grenzwert.

¹⁾ Z. physik. Chem. 54, 420 (1906).

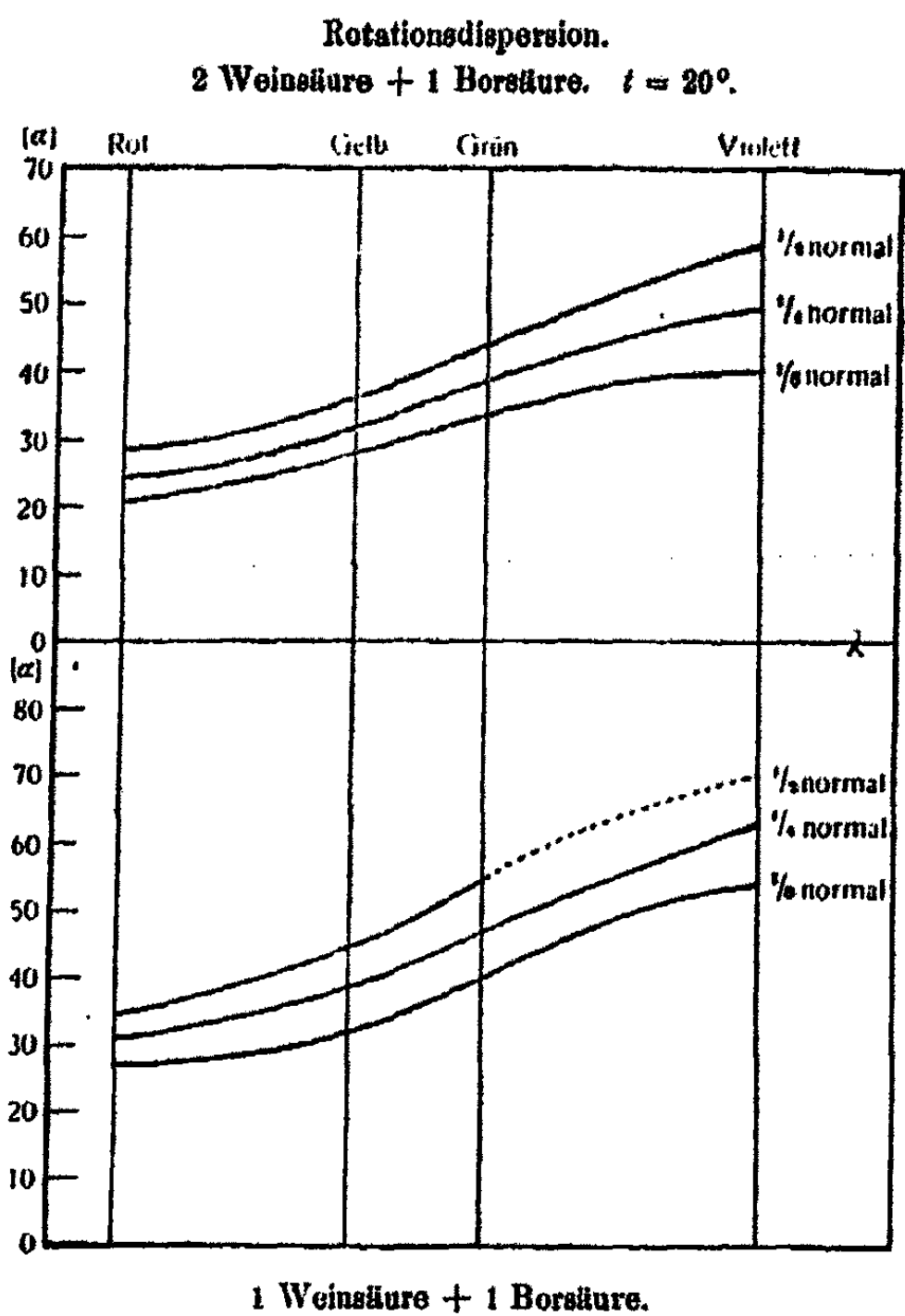


Tabelle V.
2 Weinsäure + 1 Borsäure.

In 100 cem Lösung sind enthalten g Weinsäure	In 100 cem Lösung sind enthalten g Borsäure	$t = 20^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
7,5 $\frac{1}{2}$ normal	1,550	α 2,15 [α] 28,7	2,78 36,4	8,38 45,07	4,40 58,67
3,75 $\frac{1}{4}$ normal		α 0,92 [α] 24,53	1,20 32,0	1,45 38,67	1,85 49,33
1,88 $\frac{1}{8}$ normal	0,988	α 0,39 [α] 20,8	0,53 28,33	0,64 34,13	0,75 40,0

Tabelle V (Fortsetzung).

1 Weinsäure + 1 Borsäure.

In 100 cem Lösung sind enthalten g Weinsäure	In 100 cem Lösung sind enthalten g Borsäure	$t = 20^{\circ}$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
7,5 $\frac{1}{4}$ normal	3,1	α 2,80 [α] 34,67	8,84 44,53	4,15 55,88	—
3,75 $\frac{1}{4}$ normal	1,55	α 1,17 [α] 31,07	1,44 38,40	1,70 47,9	2,85 62,67
1,88 $\frac{1}{4}$ normal	0,775	α 0,51 [α] 27,2	0,81 32,5	0,78 40,58	1,00 53,83

II. Rotationsdispersion der weinsauren Salze in überschüssiger Natronlauge.

Bereits im Jahre 1873 fand Landolt, daß die molekularen Drehungen normaler Tartrate sehr nahe übereinstimmen, wenn man sie unter gleichen Bedingungen beobachtet. Die verschiedenen Atomgewichte der einzelnen Metalle spielen also bei der Molekularrotation keine Rolle. Ebenso zeigte später Oudemans¹⁾, daß in verschiedenen Säuren gelöste Alkaloide ein gleiches molekulares Drehungsvermögen aufweisen, welches von der Natur der angewandten Säure völlig unabhängig ist. Eine Erklärung dieser Regelmäßigkeiten wurde erst nach Aufstellung der Dissoziationstheorie von Hädrich²⁾ gegeben. Er erweiterte die Landolt-Oudemanssche Regel zu dem folgenden Satz: „Das Drehungsvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion“.

Das optische Verhalten der weinsauren Salze ist durch dieses Hädrichsche Gesetz bestimmt. In verdünnten Lösungen nähert sich die spezifische Drehung einem Grenzwert, und zwar ist für Natriumlicht

bei dem normalen Salz [α]_D annähernd = + 40
 „ „ sauren „ [α]_D „ = + 28.

¹⁾ Rec. trav. chim. 1, 18 u. 184 (1882).

²⁾ Z. physik. Chem. 12, 76 (1893).

Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung. 141

Die genauen Werte für die einzelnen Metalle seien hier zusammengestellt¹⁾:

	Li	Na	K	NH ₄	Mg
Normales Tartrat	88,6	89,9	48	42	41,2
Saures Tartrat	28,5	27,5	28,8	28,5	—

Der Grenzwert $[\alpha]_D = +40$ bleibt auch bestehen, wenn das neutrale Salz in etwas überschüssiger Natronlauge gelöst ist. Bei wachsendem Laugenüberschuß, d. h. wenn mehr als 5 Mol Natronlauge auf 1 Mol Salz kommen, beginnen die Drehungswerte zu sinken und gehen endlich in das negative Gebiet über. Man muß hieraus schließen, daß bei genügendem Überschuß von Natronlauge sich ein tetrabasisches Salz bildet, welches im Gegensatz zu den rechtsdrehenden normalen Tartraten eine linksdrehende Substanz ist. Daß die Natronlauge mit einer Oxysäure wie Weinsäure Verbindungen dieser Art bilden kann, ist ganz verständlich, da man auch andere Weinsäureverbindungen kennt, in welchen vier Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. In ammoniakalischer Lösung findet diese Umsetzung nicht statt; auch große Überschüsse von Ammoniak vermögen die Rechtsdrehung des normalen Tartrates nicht zu verringern, während bei Überschuß von Natronlauge die Drehungswerte sehr rasch abnehmen. Schon Thomsen²⁾ hat einige Untersuchungen darüber angestellt, doch arbeitete er ausschließlich mit Natriumlicht und polarisierte nur wenige sehr stark konzentrierte Lösungen, da es ihm lediglich darauf ankam, die Existenz des linksdrehenden komplexen Tartrates nachzuweisen. In vorliegender Arbeit sollten zum ersten Male die vollständigen Dispersionskurven aufgenommen werden, und zwar in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Weinsäure und der überschüssigen Natronlauge.

In einem geeichten Maßkölbchen von 20 ccm Inhalt wurden 2 ccm Weinsäure (30%) nacheinander mit steigenden Mengen von Natronlauge (40%) zusammengebracht. Die Konzentration an Weinsäure blieb so für die ganze Versuchsreihe konstant,

¹⁾ Landolt, Ber. 6, 1073 (1873).

²⁾ Dies. Journ. [2] 35, 145 (1887).

142 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

$c = 3$, während auf 1 Mol Weinsäure 5—50 Mol Natronlauge kamen. Die beobachteten Werte für die Rotationsdispersion sind in Tabelle VI vereinigt.

Man sieht, wie mit wachsendem Überschuß an Natronlauge die Drehungswerte und entsprechend auch die Dispersionsquotienten allmählich sinken. Die anfangs ziemlich steile Dispersionskurve flacht immer mehr ab. Kommen 45 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so sind die Drehungswinkel für alle Farben nahezu $= 0$. Bei noch größerem Überschuß gelangt man in das negative Gebiet, wobei sich die steigende Kurve in eine fallende verwandelt. Es treten hierbei keine Drehungsmaxima auf, wie sie bei den sauren Lösungen beobachtet wurden, auch wird die Nulllinie von keiner Kurve geschnitten. Die Dispersionskurven verlaufen symmetrisch zur Abszisse.

Nicht nur der Überschuß an Natronlauge ist ausschlaggebend für die Bildung des komplexen Salzes, auch die Konzentration der Lösung an Weinsäure ist hierfür von großer Bedeutung. Verdoppelt man diese Konzentration, so nehmen die Drehungswerte sehr viel schneller ab, für $c = 6$ ist schon bei einem Überschuß von 25 Mol Natronlauge ausgesprochene Linksdrehung nachzuweisen.

Tabelle VI.

Rotationsdispersion. 1 Weinsäure + n-NaOH.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole NaOH	$c = 3$ $t = 20^\circ$				$[\alpha]_{\text{violett}}$ $[\alpha]_{\text{rot}}$
		Rot	Gelb	Grün	Violett	
2	5	α 0,97	1,20	1,44	1,96	2,02
		$[\alpha]$ 32,33	40,0	48,0	65,33	
4	10	α 0,87	1,08	1,29	1,75	2,01
		$[\alpha]$ 29,0	36,0	43,0	58,33	
6	15	α 0,80	1,00	1,15	1,60	2,00
		$[\alpha]$ 26,66	33,33	38,33	53,33	
8	20	α 0,66	0,84	1,00	1,30	1,97
		$[\alpha]$ 22,0	28,0	33,33	43,33	
10	25	α 0,58	0,69	0,82	1,10	1,89
		$[\alpha]$ 19,33	23,0	27,33	36,66	
12	30	α 0,45	0,55	0,65	0,83	1,80
		$[\alpha]$ 15,0	18,33	21,66	27,66	

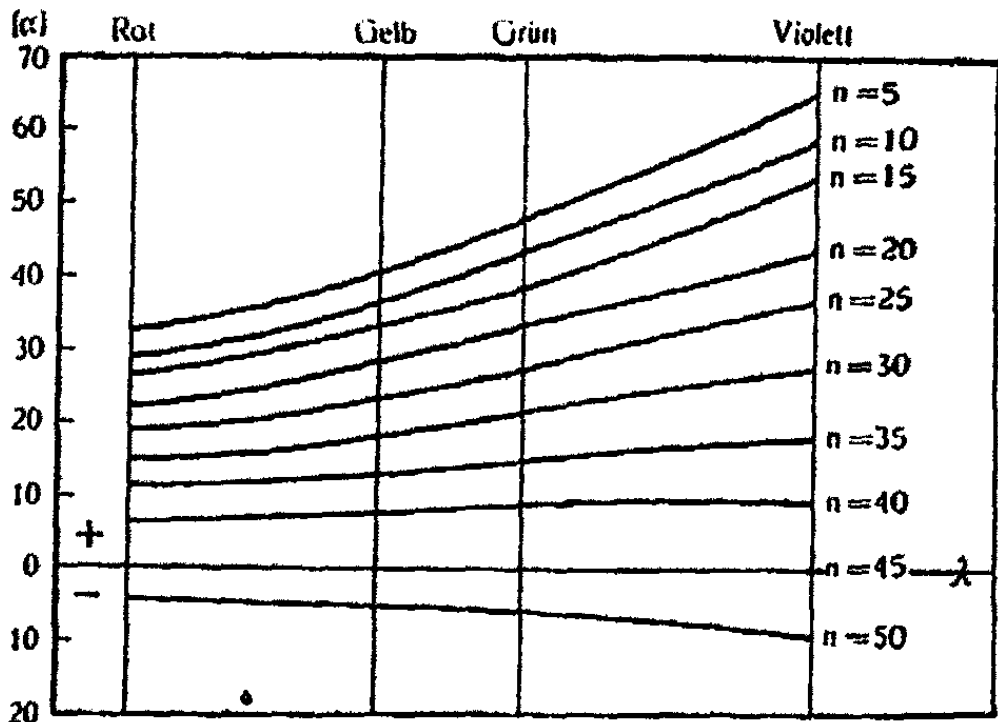
Tabelle VI (Fortsetzung).

In 20 cem Lösung sind enthalten cem NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole NaOH	$c = 3$ $t = 20^\circ$				$[\alpha]_{\text{violett}}$ $[\alpha]_{\text{rot}}$
		Rot	Gelb	Grün	Violett	
14	35	α 0,95 $[\alpha]$ 11,06	0,40 13,33	0,46 15,33	0,55 18,33	1,57
16	40	α 0,20 $[\alpha]$ 8,86	0,24 8,0	0,27 9,0	0,29 9,66	1,45
18	45	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0				
0,6 g kryst. Weinsäure gelöst in 20 cem NaOH	50	α -0,12 $[\alpha]$ -4,0	-0,17 -5,66	-0,19 -6,33	-0,28 -9,33	1,86

$c = 6$

4	5	α 1,75 $[\alpha]$ 29,18	2,20 36,66	2,68 44,0	3,60 60,0	2,06
8	10	α 1,40 $[\alpha]$ 23,38	1,80 30,0	2,16 35,88	2,85 47,5	2,04
12	15	α 0,87 $[\alpha]$ 14,5	1,10 18,33	1,35 22,5	1,70 28,33	1,95
16	20	α 0,30 $[\alpha]$ 5,0	0,45 7,5	0,50 8,33	0,52 8,66	1,78
20	25	α -0,16 $[\alpha]$ -2,66	-0,19 -3,16	-0,21 -3,5	-0,45 -7,5	2,8

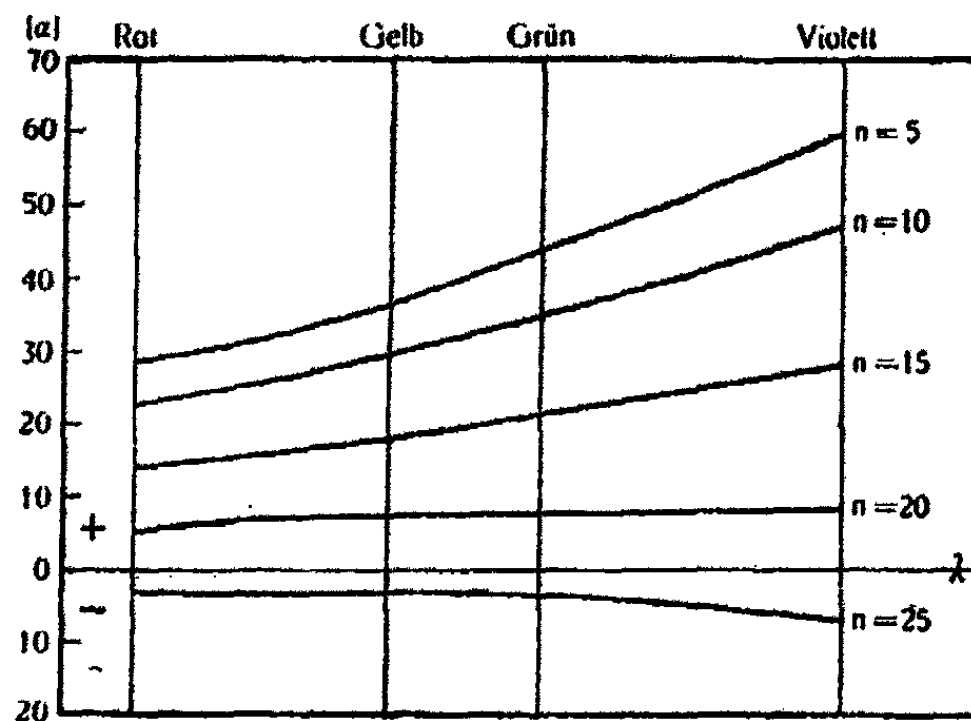
Rotationsdispersion. 1 Weinsäure + n-NaOH. $c = 3$. $t = 20^\circ$.



10°

144 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

1 Weinsäure + n-NaOH. $c = 6$. $t = 20^\circ$.



Bei Verdünnung mit Wasser zeigt sich ein sofortiges Wiederansteigen der Drehungswerte, ein Beweis, wie wenig stabil die komplexe Verbindung ist. Verdünnt man statt mit Wasser mit Alkohol, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt, und man erhält erheblich niedrigere Werte als in der wäßrigen Lösung.

Die Tartrate der Erdalkalien sind in Wasser unlöslich, bei reichlichem Zusatz von Natronlauge aber geht das Calciumsalz in Lösung. Man muß hier wieder die Bildung eines komplexen Tartrats annehmen, und es gelang in der Tat, auch auf optischem Wege ein solches nachzuweisen. Zu äquivalenten Mengen Weinsäure und Calciumchloridlösung wurde Natronlauge zugesetzt. Es zeigte sich zunächst ein dichter Niederschlag von Calciumtartrat, der bei weiterem Zusatz von Natronlauge zum Teil wieder in Lösung ging. Eine völlig klare, polarisierbare Lösung war auf diese Weise nicht zu erreichen. Kam auf 1 Mol Weinsäure nur $\frac{1}{2}$ Mol Calciumchlorid, so löste sich das gebildete Calciumtartrat vollständig in überschüssiger Natronlauge. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge zeigte sich aufs neue ein Niederschlag. Genaue Grenzen für die Löslichkeit lassen sich nicht angeben, da alle möglichen äußeren Umstände eine Rolle dabei spielen, sowohl die Temperatur, bei der man die Mischung vornimmt, als auch die

Geschwindigkeit, mit der man die Natronlauge zufließen läßt. Bei zu langsamem Zutropfen scheidet sich das Calciumtartrat in fester Form aus und löst sich dann nicht mehr ganz klar auf. Dasselbe geschieht, wenn man die Mischung in einem zu engen Glaskölbchen vornimmt. Gibt man die Natronlauge schnell dazu, in einem größeren Glasgefäß unter ständigem Umschütteln, so erhält man polarisierbare Lösungen, diese bleiben auch bei tagelangem Stehen völlig klar. Beim Erwärmen fällt Calciumtartrat aus; dieses geht aber beim Abkühlen sofort wieder in Lösung.

Die optische Untersuchung zeigt Drehungswerte, die erheblich niedriger sind als bei den normalen Tartraten. Zum Vergleich seien diese Werte mit denen des sich unter denselben Bedingungen bildenden komplexen Natriumtartrates zusammengestellt.

σ (auf Weinsäure bezogen) = 3.

Auf 1 Mol Weinsäure kommen 10 Mol NaOH.

2 ccm Weinsäure 30% 1 ccm CaCl_2 (spez. Gew. 1,20) 4 ccm NaOH 40% } in 20 ccm Lösung	2 ccm Weinsäure 30% 4 ccm NaOH 40% } in 20 ccm Lösung
Rot α 0,69 [α] 23,0	Rot α 0,85 [α] 28,83
Gelb α 0,95 [α] 31,66	Gelb α 1,07 [α] 35,66
Grün α 1,18 [α] 37,66	Grün α 1,29 [α] 43,0
Violett . . . α 1,62 [α] 54,0	Violett . . . α 1,83 [α] 61,0

Während, wie vorhin gezeigt, bei den Natriumtartraten die Linksdrehung bei steigendem Überschuß von Natronlauge beständig zunimmt, macht es für das in Lösung befindliche Calciumnatriumtartrat fast gar nichts aus, ob 6, 10, 15, 20 oder 25 Mol NaOH auf 1 Mol Weinsäure kommen. Die Drehungswinkel sind fast gleich, doch zeigt sich bei 15 Mol Natronlauge in allen Farben ein Maximum. Wegen der Kleinheit der Winkelunterschiede ist es in Rot und Gelb nur schwach, in Grün und Violett deutlich nachzuweisen.

	6	10	15	22,5 Mol NaOH
Grün . . .	α 1,02 [α] 84	α 1,18 [α] 87,66	α 1,15 [α] 88,88	α 1,05 [α] 85
Violett . .	α 1,48 [α] 49,88	α 1,82 [α] 54,0	α 1,70 [α] 56,66	α 1,60 [α] 53,38

Auch wachsende Konzentration an Weinsäure beeinflußt hier die spezifische Drehung nur ganz wenig. Unter gleichen Bedingungen untersucht:

$1 \text{ Weinsäure} + \frac{1}{2} \text{ CaCl}_2 + 10 \text{ NaOH. } t = 15^\circ.$

$c = 3$				$c = 6$			
Rot	[α] 23,0	Gelb	[α] 81,66	Rot	[α] 22,16	Gelb	[α] 29,16
Grün	[α] 37,66	Violett	[α] 54	Grün	[α] 35,16	Violett	[α] 52,0

Ein ausgezeichneter Wert war auch hier vorhanden und wieder besonders im Grün und Violett nachzuweisen:

	6	10	12 Mol NaOH
Grün	α 2,06 [α] 34,83	α 2,11 [α] 35,16	α 1,99 [α] 33,16
Violett.	α 3,00 [α] 50,00	α 3,12 [α] 52,00	α 2,95 [α] 49,16

Das Strontiumtartrat verhält sich ähnlich wie das Calciumtartrat, doch ist es noch schwerer in Lösung zu bringen. Erst wenn 3 Mol Weinsäure auf 1 Mol Strontiumsalz kommen, erhält man eine klare, polarisierbare Lösung. Die Werte für die spezifische Drehung sind annähernd gleich denen des komplexen Calciumtartrats.

Das Bariumtartrat war auch bei größerem Weinsäureüberschuß nicht in alkalische Lösung zu bringen.

Magnesiumtartrat. Bringt man äquivalente Mengen von Weinsäure und Magnesiumsalzlösung zusammen und gibt Natronlage dazu, so bildet sich zunächst ein dichter weißer Niederschlag von Magnesiumtartrat, der sich im Überschuß von Natronlauge wieder löst. Die klare Lösung trübt sich aber bald wieder, nach einiger Zeit fällt Magnesiumhydroxyd

aus, und zwar kommt dieser Niederschlag um so schneller und intensiver, je größer der Überschuß an Natronlauge ist. Wurden 3 Mol Weinsäure auf 1 Mol Magnesiumsalz gegeben, so erhielt man Lösungen, die stundenlang völlig klar und polarisierbar blieben. Nach 24 Stunden zeigte sich allerdings auch eine beginnende Trübung. Beim Erhitzen erhielt man sofort milchige Trübung, dann einen dichten Niederschlag, der sich beim Abkühlen nicht mehr löste.

6 cem Weinsäure 30% 2 cem MgSO ₄ 49% 10 cem NaOH 40% } in 20 cem Lösung	6 cem Weinsäure 30% 10 cem NaOH 40% } in 20 cem Lösung
$c = 9$	$c = 9$
Rot α 2,55 $[\alpha]$ 28,88	Rot α 1,95 $[\alpha]$ 21,66
Grün α 4,20 $[\alpha]$ 46,66	Grün α 2,80 $[\alpha]$ 81,11

Durch die beschränkte Löslichkeit sind weitere Variationsmöglichkeiten für den Versuch nicht gegeben. Es läßt sich auf diese Weise nur die Bildung eines komplexen rechtsdrehenden Magnesiummalkalitartrates feststellen, das anscheinend eine ziemlich große positive spezifische Drehung besitzt.

Zinktartrat. Äquivalente Mengen von Weinsäure und Zinksulfat lösen sich in überschüssiger Natronlauge.

Tabelle VII.
1 Weinsäure + 1 ZnSO₄ + n-NaOH. $c = 8$. $t = 15^\circ$.

n	Rot	Gelb	Grün	Violett
10 {	α 0,94 $[\alpha]$ 31,33	1,16 38,66	1,47 49,0	1,99 68,0
25 {	α 0,58 $[\alpha]$ 19,33	0,75 25,00	0,90 30,00	1,24 41,38
40 {	α 0,25 $[\alpha]$ 8,33	0,28 9,33	0,29 9,66	0,88 11,0

Vergleicht man diese Werte mit der Rotationsdispersion von reiner Weinsäure in überschüssiger Natronlauge, so zeigt sich, daß diese Kurven ganz symmetrisch verlaufen. Die Über-

148 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

einstimmung wird vollständig, wenn man berücksichtigt, daß bei Zusatz von Zinksulfat Natronlauge zur Neutralisation des Sulfats und des sich bildenden Zinkats verbraucht wird. Das Zink übt also keinen nachweisbaren optischen Einfluß aus, es bildet anscheinend kein komplexes Tartrat, sondern geht als Zinkat in Lösung.

Calciumtartrat ist auch in großen Überschüssen von Natronlauge unlöslich; in Ammoniak ist es löslich, die spezifische Drehung zeigt dann in allen Farben die Werte der normalen Tartrate. Erst bei sehr großen Überschüssen von Ammoniak werden die Drehungswinkel etwas kleiner, doch ist dieser Einfluß nur ganz unbedeutend.

Ceronitrat und Weinsäure, in äquivalenten Mengen zusammengebracht, lösen sich in überschüssiger Natronlauge klar auf. Doch war die Lösung von gelbgrüner Farbe, wodurch die Ablesungen im gelben und grünen Licht sehr erschwert, im violetten Licht völlig unmöglich gemacht wurden. Im Rot waren genaue Ablesungen möglich, und es zeigte sich, daß in diesem Falle sehr große Drehungswinkel auftreten.

Weinsäure und Ceronitrat in äquivalenten Mengen; auf 1 Mol Weinsäure 10 Mol NaOH. $c = 3$. $t = 15^\circ$.

Rot	α	1,26	Gelb	α	1,75	Grün	α	2,10
	$[\alpha]$	42		$[\alpha]$	58		$[\alpha]$	80

Weiterer Überschuß von Natronlauge verringerte die Werte nur wenig. Kamen 40 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so war

Rot	α	1,15	Gelb	α	1,80	Grün	α	2,20
	$[\alpha]$	38,33		$[\alpha]$	58,33		$[\alpha]$	73,33

Auch von der Konzentration waren die Drehungswinkel unabhängig. Mutarotation wurde nicht beobachtet. Die Lösung blieb auch bei tagelangem Stehen völlig klar. Beim Erhitzen fiel erst nach längerer Zeit ein Niederschlag aus.

III. Über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Äpfelsäure.

Zu den organischen Pflanzensäuren, welche die Ebene des polarisierten Lichtes drehen, gehört, wie schon Pasteur fand, auch die Äpfelsäure. Er bezeichnete sie als linksaktive Sub-

stanz. Als eine solche kann die Äpfelsäure mit demselben Rechte angesehen werden, mit dem man die Weinsäure als rechtsdrehend bezeichnet. Ebenso wie bei der Weinsäure ist die spezifische Drehung der Äpfelsäure sehr stark von der Konzentration abhängig. Man kann bei ihr in wäßriger Lösung Linksdrehung, Inaktivität und auch Rechtsdrehung nachweisen. Wie Schneider¹⁾ zeigte, beträgt bei der Konzentration

$$\begin{aligned} c &= 5; & [\alpha]_D &= -2,62; \\ c &= 34,24; & [\alpha]_D &= 0; \\ c &= 70; & [\alpha]_D &= +3,2. \end{aligned}$$

Zur Erklärung muß man auch hier wieder annehmen, daß mehrere optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen vorhanden sind. Über die Natur dieser Komponenten ist Genaueres noch nicht bekannt. Bei starker Konzentration ist die Bildung von Molekülaggagaten wahrscheinlich; in sehr verdünnten Lösungen spielt sicherlich die elektrolytische Dissoziation eine Rolle. Dem ungespaltenen einfachen oder komplexen Molekül wäre in diesem Falle Rechtsdrehung zuzuschreiben, während das Äpfelsäureion die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht. In nichtwäßrigen Lösungen ist also ein Übergang der Dispersionskurve aus dem negativen in das positive Gebiet zu erwarten, wobei sich die fallende Kurve allmählich in eine steigende verwandelt. Diese Annahme wurde im allgemeinen durch Versuche bestätigt, nur ist es auffallend, daß in alkoholischen Lösungen statt der erwarteten Rechtsdrehung eine bedeutende Verstärkung der Linksdrehung auftritt [Ascher²⁾, Nasini und Gennari³⁾]. Nasini und Gennari glauben diese Erscheinungen durch chemische Einwirkung — Beginn einer Ätherifikation — erklären zu können. Werden Säuren als Lösungsmittel verwendet, so zeigt sich sofort eine deutliche Rechtsdrehung, die mit wachsendem Säureüberschuß sehr schnell ansteigt.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei der Weinsäure, und es ergaben sich ganz analoge Resultate. Schon bei geringem Säureüberschuß wurde Rechts-

¹⁾ Ann. Chem. 207, 257 (1896).

²⁾ A. a. O. ³⁾ A. a. O.

150 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

drehung und eine normal ansteigende Kurve erreicht. Bei dem Übergang aus dem negativen in das positive Gebiet traten wieder ausgezeichnete Werte auf, jedoch waren sie hier hier wegen der schnellen Umwandlung nicht so gut zu beobachten wie bei der Weinsäure. Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen und Kurventafeln zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salzsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HCl (sp. Gew. 1,19)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole HCl	c = 6 t = 15°			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	{ α -0,10 [α] -1,66	-0,12 -2,0	- 0,15 - 2,5	- 0,16 - 2,66
1	1,36	{ α -0,06 [α] -1,0	-0,09 -1,5	- 0,05 - 0,8	+ 0,03 + 0,5
2	2,72	{ α 0 [α] 0	+0,02 +0,38	+ 0,03 + 0,5	+ 0,11 + 1,88
6	8,16	{ α +0,11 [α] +1,83	+0,16 +2,66	+ 0,19 + 3,16	+ 0,35 + 5,83
10	13,60	{ α +0,20 [α] +3,38	+0,29 +4,83	+ 0,34 + 5,66	+ 0,60 +10,0
14	19,04	{ α +0,30 [α] +5,0	+0,40 +6,66	+ 0,44 + 7,33	+ 0,72 +12,0
18	24,48	{ α +0,37 [α] +6,16	+0,54 +8,0	+ 0,60 +10,0	+ 0,90 +15,0
HCl (spez. Gew. 1,14)		c = 9. t = 22°			
0	0	{ α -0,18 [α] -1,44	-0,17 -1,88	- 0,19 - 2,11	- 0,11 - 1,22
2	1,28	{ α -0,06 [α] -0,66	-0,04 -0,44	0 0	+ 0,05 + 0,55
6	3,84	{ α +0,11 [α] +1,22	+0,17 +1,88	+ 0,21 + 2,33	+ 0,38 + 3,66
10	6,40	{ α +0,17 [α] +1,88	+0,28 +3,11	+ 0,38 + 4,22	+ 0,58 + 6,44
16	10,24	{ α +0,34 [α] +3,77	+0,45 +5,00	+ 0,58 + 6,44	+ 0,83 + 9,22

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salzsaurer Lösung.

1 Äpfelsäure + n-HNO₃. c = 6. t = 15°.

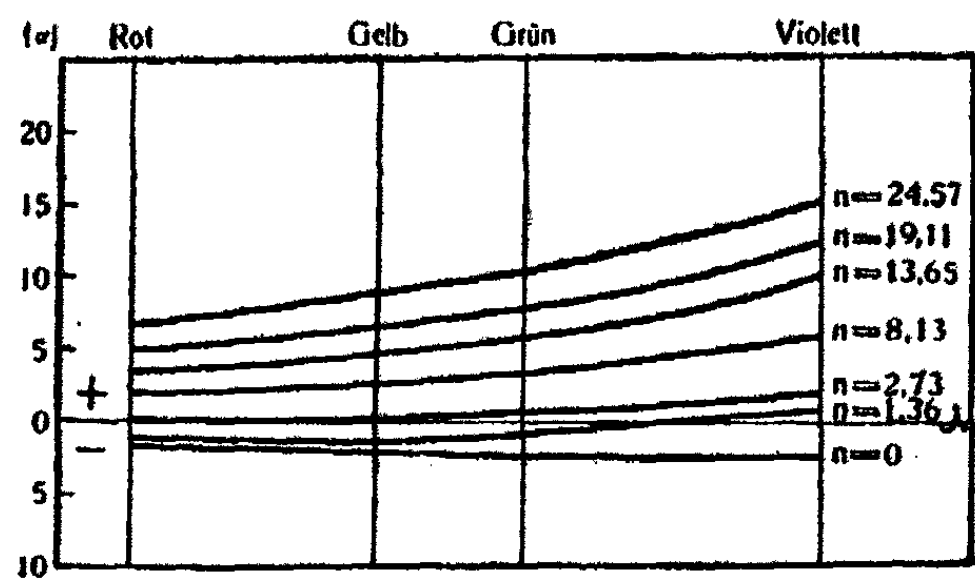


Tabelle IX.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salpetersaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HNO ₃ (sp. Gew. 1,395)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole HNO ₃	c = 6 t = 15°			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α -0,10	- 0,12	- 0,15	- 0,16
		[α] -1,66	- 2,0	- 2,5	- 2,66
2	3,19	α -0,04	0	+ 0,02	+ 0,15
		[α] -0,66	0	+ 0,33	+ 2,5
6	9,57	α +0,12	+ 0,18	+ 0,24	+ 0,45
		[α] +2,0	+ 3,0	+ 4,0	+ 7,5
10	15,95	α +0,22	+ 0,34	+ 0,41	+ 0,72
		[α] +3,5	+ 5,6	+ 6,83	+12,0
14	22,33	α +0,32	+ 0,45	+ 0,52	+ 0,85
		[α] +5,83	+ 7,5	+ 8,66	+14,16
18	28,71	α +0,40	+ 0,60	+ 0,69	+ 1,18
		[α] +6,66	+10,0	+11,5	+19,66

152 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salpetersaurer Lösung.

1 Äpfelsäure + n-HNO₃. $c = 6$. $t = 15^\circ$.

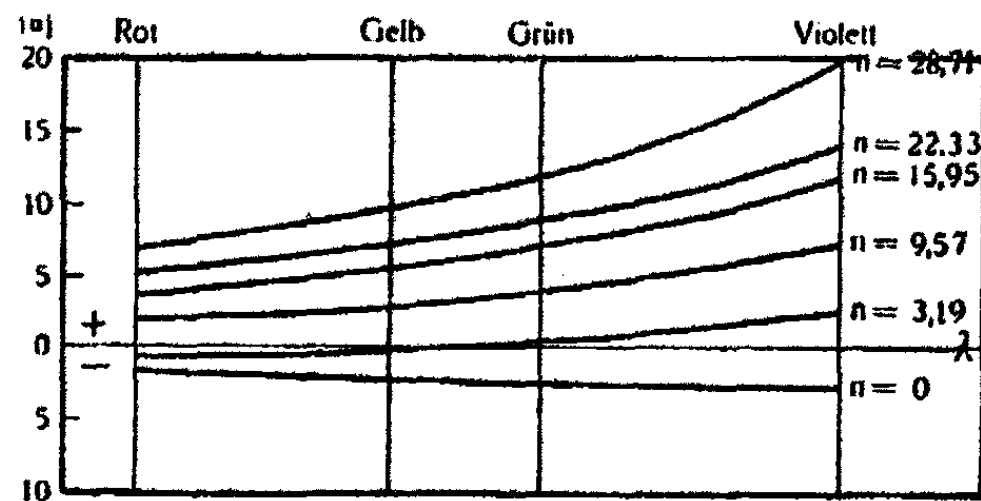


Tabelle X.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in schwefelsaurer Lösung
(nach Ascher).

In 20 cem Lösung sind enthalten cem H ₂ SO ₄ (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole H ₂ SO ₄	$c = 5$ $t = 20^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α -0,10 [α] -2,00	-0,12 -2,40	-0,15 -3,00	-0,22 -4,40
2	4,81	α +0,04 [α] +0,80	+0,07 +1,40	+0,11 +2,20	+0,17 +3,40
4	9,62	α +0,15 [α] +3,00	+0,18 +3,60	+0,24 +4,80	+0,39 +7,90
6	14,43	α +0,22 [α] +4,40	+0,28 +5,60	+0,38 +7,60	+0,61 +12,20
8	19,24	α +0,25 [α] +5,00	+0,33 +6,60	+0,42 +8,40	+0,69 +13,80
10	20,05	α +0,31 [α] +6,20	+0,37 +7,40	+0,51 +10,20	+0,78 +15,70
12	28,86	α +0,37 [α] +7,4	+0,46 +9,2	+0,57 +11,5	+0,97 +19,4

Salzsäure und Salpetersäure zeigen in ihrem Einfluß völlige Analogie. Auch die Schwefelsäure verhält sich ganz ähnlich, aber wieder nur bis zu einer gewissen Konzentration. Bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure beginnen die Kurven all-

mählich zu sinken, in reiner Schwefelsäure zeigt die Äpfelsäure die stärkste Linksaktivität, die ihr erreichbar ist:

$[\alpha]_{\text{rot}} = -27; [\alpha]_{\text{violett}} = -60,4.$

Die maximale Rechtsdrehung ist hier schon bei einem Überschuß von nur 12 Mol Schwefelsäure erreicht.

Zusatz von Eisessig beeinflusst die Rotationsdispersion in demselben Sinne, nur ist entsprechend der viel schwächeren Säure ein größerer Überschuß erforderlich. Bei starkem Essigsäureüberschuß aber trübt sich die Lösung und ist nicht mehr polarisierbar.

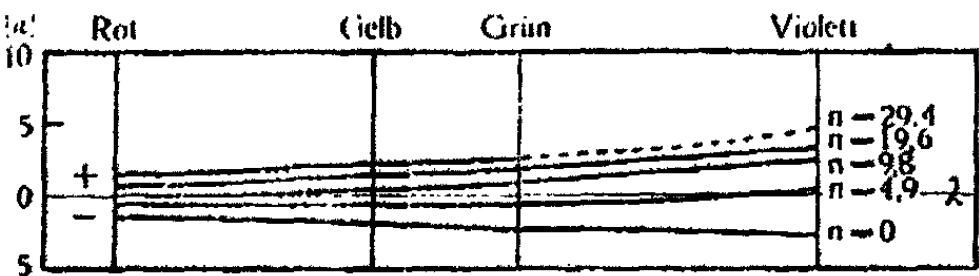
Tabelle XI.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in essigsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole C ₂ H ₄ O ₃	c = 6 t = 15°			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α -0,10 [α] -1,66	-0,12 -2,0	-0,15 -2,5	-0,16 -2,66
2,5	4,9	α -0,02 [α] -0,33	-0,02 -0,33	-0,03 -0,5	+0,03 +0,5
5	9,8	α 0 [α] 0	+0,04 +0,66	+0,06 +1,0	+0,14 +2,33
10	19,6	α +0,04 [α] +0,66	+0,08 +1,33	+0,10 +1,66	+0,18 +3,00
15	29,4	α +0,08 [α] +1,33	+0,12 +2,0	+0,15 +2,5	— —

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in essigsaurer Lösung.

1 Äpfelsäure + n-C₂H₄O₃, c = 6. t = 15°.



Durch Zusatz von Borsäure wird, ebenso wie bei der Weinsäure, Verstärkung der Aktivität erreicht. Über die entstehenden chemischen Verbindungen und ihre Abhängigkeit von der

Temperatur wurde von Grossmann und Wieneke¹⁾ gearbeitet; einige wenige Dispersionskurven sind von Nasini und Gennari²⁾ aufgenommen. Nasini und Gennari behaupten, daß durch Zusatz von Borsäure die Anomalien in den Dispersionskurven der Weinsäure verschwinden, während bei der Äpfelsäure die Unregelmäßigkeiten in der Dispersion nicht beseitigt werden. Diese Aussage ist nicht zutreffend. Nasini und Gennari arbeiteten mit sehr konzentrierten Äpfelsäurelösungen, denen sie ganz geringe Mengen von Borsäure hinzufügten. Auf 1 Mol Äpfelsäure kam höchstens $\frac{1}{10}$ Mol Borsäure. Durch Einwirkung der Borsäure wurde allerdings die Linksdrehung verstärkt, doch lag die Dispersionskurve immer noch sehr nahe der Nulllinie, also in einem Gebiet, wo für gewöhnlich Anomalien auftreten, wenn zwei aktive Komponenten von verschiedenem Dispersionsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Näheres hierüber ist in Teil V dieser Arbeit ausgeführt. Arbeitet man mit genügend großen Mengen von Borsäure, so entfernt sich die Dispersionskurve weiter von der Nulllinie und nähert sich immer mehr dem normalen Verlauf.

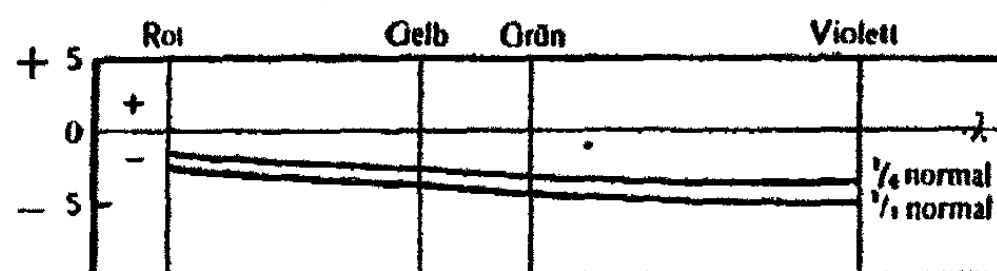
Tabelle XII.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure bei Zusatz von Borsäure.

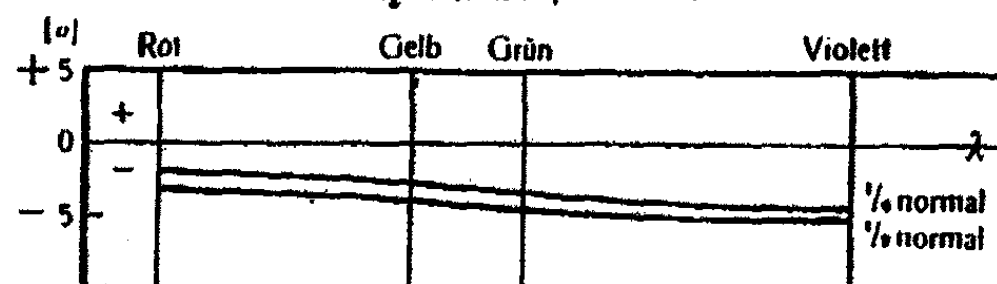
In 100 ccm Lösung sind enthalten g Äpfelsäure	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Borsäure	$t = 20^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
2 Äpfelsäure + 1 Borsäure					
6,7	1,55	α - 0,16	- 0,25	- 0,29	- 0,34
$\frac{1}{2}$ -normal		$[\alpha]$ - 2,39	- 3,7	- 4,33	- 4,62
3,35	0,775	α - 0,05	- 0,09	- 0,10	- 0,11
$\frac{1}{4}$ -normal		$[\alpha]$ - 1,5	- 2,69	- 3,0	- 3,28
1 Äpfelsäure + 1 Borsäure					
6,7	3,10	α - 0,28	- 0,25	- 0,30	- 0,35
$\frac{1}{2}$ -normal		$[\alpha]$ - 3,43	- 3,7	- 4,47	- 5,22
3,55	1,55	α - 0,08	- 0,09	- 0,12	- 0,15
$\frac{1}{4}$ -normal		$[\alpha]$ - 2,39	- 2,69	- 3,58	- 4,48

¹⁾ Z. physik. Chem. 54, 420 (1906).²⁾ Z. physik. Chem. 19, 130 (1896).

Rotationsdispersion der Äpfelsäure bei Zusatz von Borsäure.
2 Äpfelsäure + 1 Borsäure. $t = 20^\circ$.



1 Äpfelsäure + 1 Borsäure.



IV. Rotationsdispersion des äpfelsauren Natriums in überschüssiger Natronlauge.

Die spezifische Drehung der äpfelsauren Salze ist in weit höherem Grade von der Konzentration und der Temperatur abhängig als die der Tartrate. Erst bei starker Verdünnung wird ein negativer Grenzwert erreicht.

Da die Äpfelsäure außer den beiden Carboxylgruppen auch ein Hydroxyl enthält, war zu erwarten, daß sie bei Übersättigung mit Natronlauge sich ähnlich wie die Weinsäure verhalten würde. Das Experiment hat diese Vermutung bestätigt. Löst man das Natriummalat in überschüssiger Natronlauge, so wird die Linksdrehung vermindert, bei genügendem Überschuß tritt Rechtsdrehung ein.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der Weinsäure, und es ergaben sich völlig analoge Resultate. Äpfelsäure (30%) und Natronlauge (40%) wurden zusammengebracht. Die anfangs fallende Kurve flacht allmählich ab, nähert sich asymptotisch der Nulllinie und geht dann mehr und mehr steigend in das positive Gebiet über. Doch läßt sich der Laugentüberschuß nicht beliebig weit steigern. Kommen mehr als 35 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so beginnt sich die Lösung zu trüben und ist nicht mehr polarisierbar.

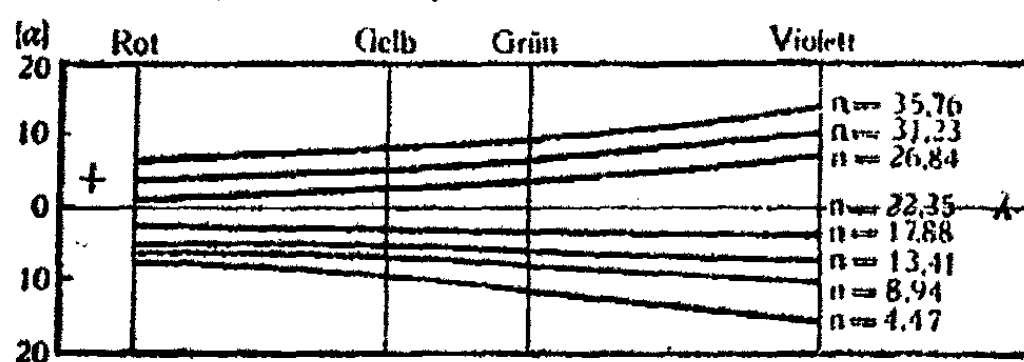
Ebenso wie bei dem weinsauren Salz ist auch hier die Konzentration der Lösung von großer Bedeutung. Bei stärkerem Äpfelsäuregehalt tritt die Rechtsdrehung erheblich früher ein. Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen vereinigt. Die Kurven zeigen große Ähnlichkeit mit denen der weinsauren Salze. Zusatz von Ammoniak übt keinen Einfluß aus, auch große Überschüsse von Ammoniak vermögen die Linksdrehung des normalen Salzes nicht zu verringern.

Tabelle XIII.
Rotationsdispersion. 1 Äpfelsäure + n-NaOH.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole NaOH	$c = 8 \qquad t = 15^\circ$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
1, 2	2,23—4,47	α -0,22 [α] -7,83	-0,28 -9,33	-0,39 -11,0	-0,45 -15,0
4	8,94	α -0,18 [α] -6,0	-0,20 -6,66	-0,24 -8,0	-0,30 -10,0
6	13,41	α -0,15 [α] -5,0	-0,17 -5,66	-0,19 -6,33	-0,21 -7,0
8	17,88	α -0,08 [α] -2,66	0,09 -3,0	-0,10 -3,33	-0,10 -3,33
10	22,35	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0			
12	26,84	α +0,05 [α] +1,66	+0,10 +3,33	+0,12 +4,00	+0,23 +7,66
14	31,29	α +0,13 [α] +4,33	+0,16 +5,33	+0,19 +6,33	+0,30 +10,0
16	35,76	α +0,20 [α] +6,66	+0,25 +8,33	+0,29 +9,33	+0,43 +14,33

$c = 6$

2	2,23	α -0,43 [α] -7,16	-0,54 -9,00	-0,65 -10,83	-0,78 -13
4	4,47	α -0,36 [α] -6,0	-0,42 -7,0	-0,48 -8,0	-0,59 -9,83
6	6,7	α 0,30 [α] -5,0	-0,32 -5,33	-0,36 -6,0	-0,40 -6,66
10	11,18	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0			
14	15,65	α +0,24 [α] +4,0	+0,31 +5,16	+0,38 +6,33	+0,59 +9,83

Rotationsdispersion. 1 Äpfelsäure + n-NaOH. $c = 8$. $t = 15^\circ$.

V. Zur Frage der anomalen Rotationsdispersion.

Die vorstehend gezeichneten Kurvenbilder zeigen untereinander weitgehende Analogien. Bei der Weinsäure und ihren Salzen sehen wir, wie eine anfangs normal ansteigende Dispersionskurve langsam abflacht, sich umkehrt und schließlich in eine normal abfallende Kurve verwandelt wird. Bei der Äpfelsäure und ihren Salzen ist umgekehrt die Umwandlung einer fallenden in eine steigende Kurve gegeben. Bei dieser Umkehr sind Anomalien zu beobachten: Maximal- und Minimalwerte, starkes Abflachen der Kurve, Achromatismus; doch treten alle diese Erscheinungen ausschließlich in der Nähe des Nullpunktes auf. In einer gewissen Entfernung von der Inaktivitätslinie sowohl im positiven wie im negativen Gebiet ist der Verlauf der Kurven wieder normal. Der Dispersionsquotient nähert sich dann immer mehr dem Grenzwert 2. Gibt man zu den Wein- und Äpfelsäurelösungen steigende Mengen inaktiver Säuren hinzu, so zeigen die Dispersionskurven in der Nähe des Nullpunktes Maximal- und Minimalwerte, auch wird die Nulllinie verschiedentlich geschnitten. Etwas anders verhalten sich die alkalischen Lösungen der Tartrate und Malate. Hier flachen die Dispersionskurven immer mehr ab, um sich schließlich asymptotisch der Nulllinie zu nähern. Überall aber zeigt sich, daß die Anomalien immer und ausschließlich in der Nähe des Nullpunktes auftreten.

Aus der Literatur über die Rotationsdispersion lassen sich noch eine Reihe von Beispielen für dieselbe Erscheinung zitieren.

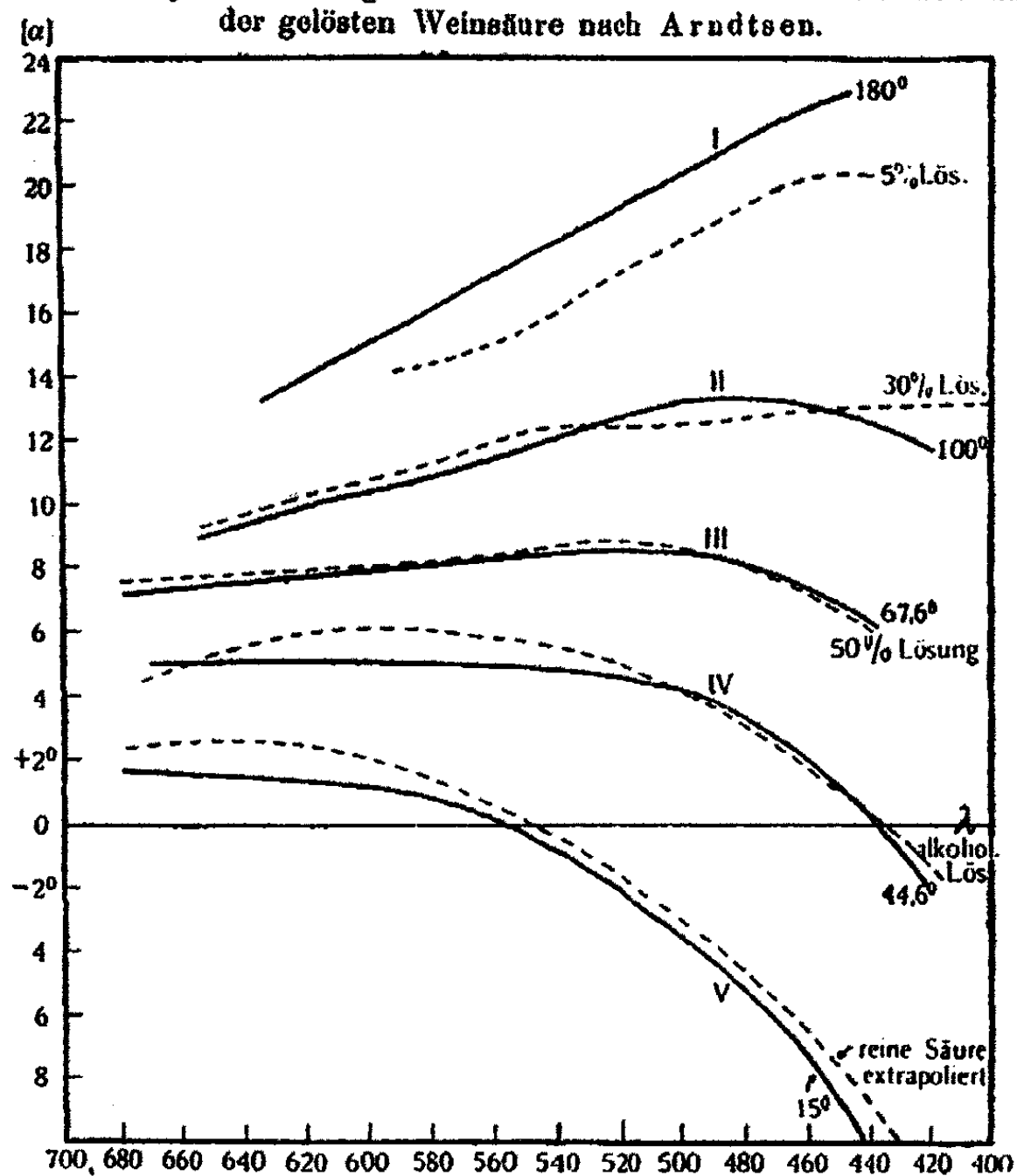
Nehmen wir die bereits erwähnten Messungen von Bruhat¹⁾ über die Rotationsdispersion der Weinsäure. Die Bruhatschen

¹⁾ Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).

158 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

Kurven sind auf nachstehender Tafel gezeichnet. Die ausgezogenen Kurven zeigen das Verhalten der geschmolzenen wasserfreien Weinsäure bei verschiedenen Temperaturen. Die punktierten Kurven stammen von Arndtsen¹⁾ und geben die Werte für die Rotationsdispersion der Weinsäure in mehr oder weniger konzentrierten wässrigen und alkoholischen Lösungen. Die Analogien beider Kurvenscharen sind in die Augen fallend. Die obersten Kurven zeigen normal ansteigenden Verlauf, in der Nähe des Nullpunktes treten Maximalwerte auf. Schließlich wird die Nulllinie geschnitten, die schneidenden Kurven zeigen anomal große Dispersionsquotienten.

Rotationsdispersion der geschmolzenen Weinsäure nach Bruhat und der gelösten Weinsäure nach Arndtsen.

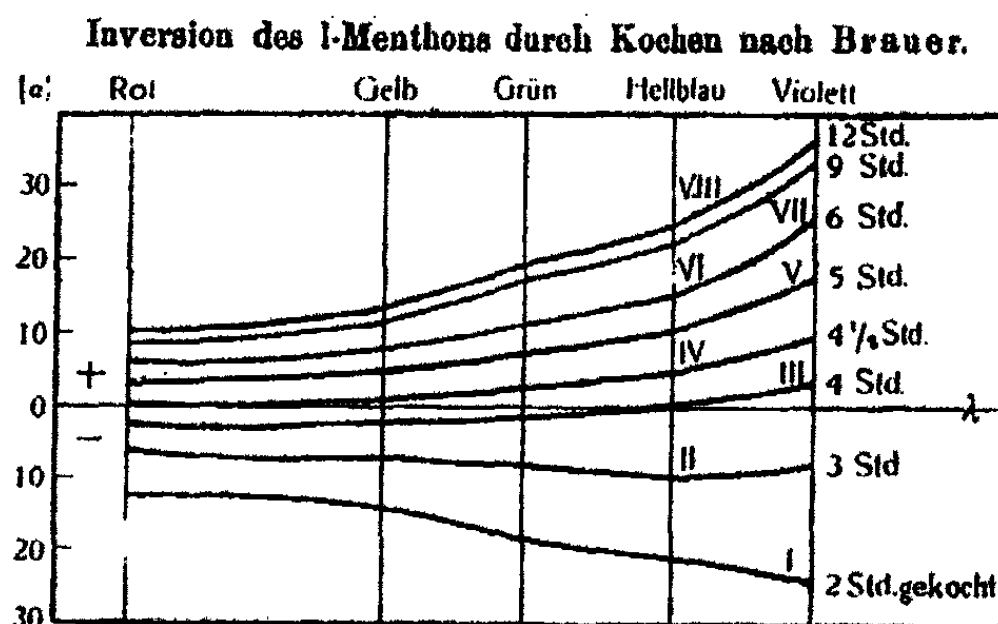


¹⁾ Ann. chim. phys. 54, 403 (1858).

Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung. 159

Grossmann und Brauer¹⁾ studierten die Inversion, welche das l-Menthon durch Kochen erfährt und nahmen die Dispersionskurven der verschiedenen Menthone auf. Auch hier wurden in der Nähe des Nullpunktes Anomalien beobachtet.

Kurve I verläuft noch völlig normal $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_D} = 1,92$. Bei II tritt ein Minimum im hellblauen Lichte auf, bei III und IV wird die Nulllinie geschnitten. Die Dispersionsquotienten der folgenden Kurven sind zunächst noch sehr groß, nähern sich aber mit wachsender Entfernung vom Nullpunkt immer mehr dem normalen Werte.



Das optische Verhalten des äpfelsauren Dimethyls wurde von Grossmann und Landau²⁾ eingehend untersucht. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und organische Säuren wurden als Lösungsmittel verwendet, immer zeigte sich die Tendenz, die Drehungsrichtung des Esters umzukehren und in das positive Gebiet überzuführen. Dabei ist immer in der Nähe des Nullpunktes anomale Rotationsdispersion zu beobachten. Sehr großes Zahlenmaterial ist in der zitierten Arbeit gegeben.

Ein gutes Beispiel für die allmähliche Richtungsumkehr der Dispersionskurven bietet auch die Arbeit von Gennari³⁾ über Mischungen von Eisessig und Nicotin in wäßriger Lösung. Die beiden aktiven Komponenten, durch deren Zusammen-

¹⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1912.

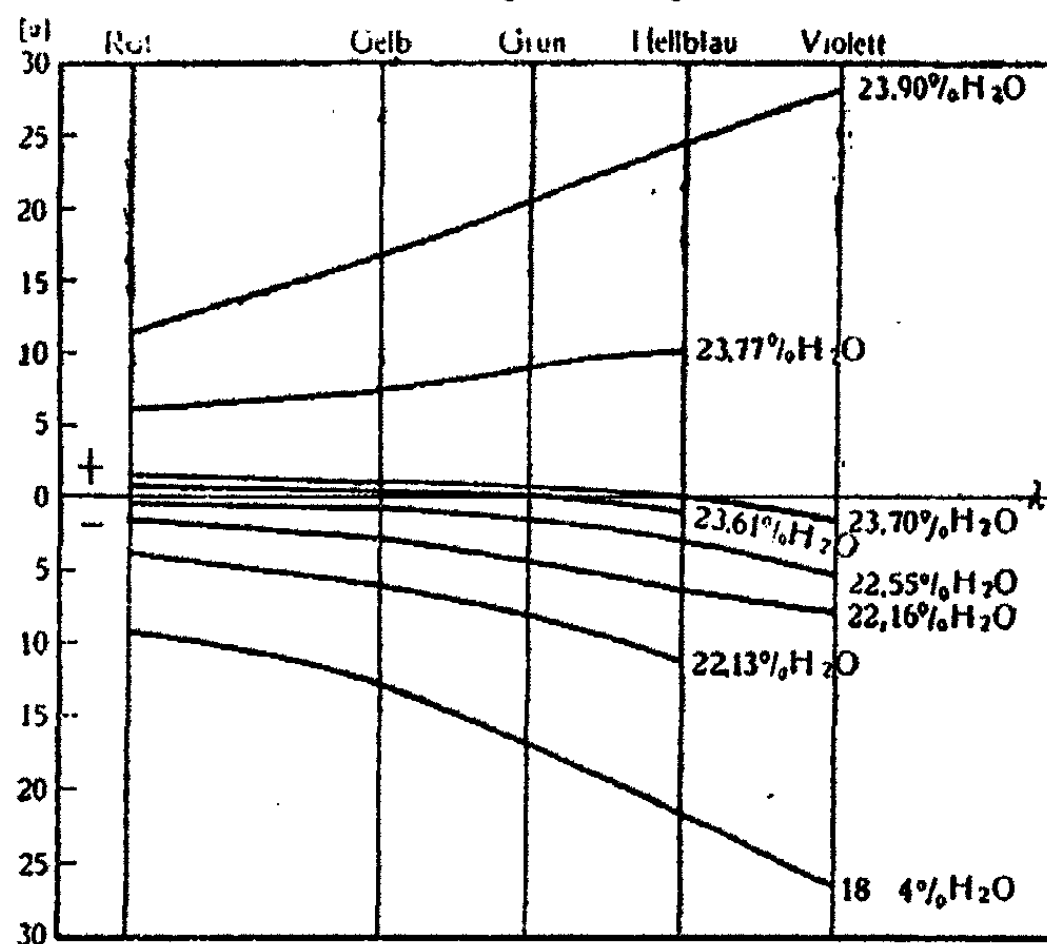
²⁾ Z. physik. Chem. 75, 129 (1910).

³⁾ Z. physik. Chem. 19, 130 (1896).

160 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

wirken die anomale Dispersion und Drehungsumkehr hervor-
gebracht wird, sind hier das rechtsdrehende Nicotinacetat und
das linksdrehende freie Nicotin, die in wechselnden Verhält-
nissen in den Lösungen enthalten sind. Ein anschauliches
Bild dieser Verhältnisse ist durch die graphische Darstellung
gegeben. In unmittelbarer Nähe des Nullpunktes treten auch
hier wieder abnorm große Dispersionsquotienten auf.

Gennari. Äquimolekulare Mischung von Nicotin und Eisessig in
wässriger Lösung.



Ein besonders interessanter Fall der Drehungsumkehr
wurde von Gernez¹⁾ entdeckt. Er brachte Äpfelsäure und
Natriummolybdat zusammen und bestimmte die Drehungswerte
für gelbes Licht. Wachsende Mengen des Natriummolybdates
erzeugten zuerst Zunahme der ursprünglichen Linksdrehung bis
zu einem Maximum. Dann wurde Abnahme der Linksdrehung
und Übergang in Rechtsdrehung beobachtet; die Rechtsdrehung
vermindert sich wieder, geht nochmals in Linksdrehung über

¹⁾ Zusammenstellung bei Landolt, Das opt. Drehungsvermögen,
2. Aufl., S. 223.

und so fort. Die Nulllinie wird dabei dreimal geschnitten. Die chemische Ursache dieser Umwandlung sowie die Abhängigkeit der sich bildenden Komplexsalze von der Temperatur wurde von Grossmann und Pötter¹⁾ eingehend studiert. Dispersionskurven waren für diesen Fall noch nicht aufgenommen, doch mußte man nach den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit Kurvenumkehr und Anomalien in der Nähe des Nullpunktes voraussehen. Das Experiment hat diese Vermutung bestätigt.

Es wurde bei derselben Konzentration gearbeitet, die Gernez angewandt hatte ($c = 9,3$). Krystallisierte Äpfelsäure und reines Natriummolybdat wurden zusammen abgewogen und gelöst. Die Drehungswerte in der Nähe des Umkehrpunktes sind in Tabelle XIV zusammengestellt.

Die ursprünglich normal abfallende Kurve flacht ab in der Nähe des Nullpunktes; Minimalwerte treten auf, die Inaktivitätslinie wird geschnitten. In einiger Entfernung vom Nullpunkt ist wieder eine normal ansteigende Kurve zu beobachten. Ganz dieselbe Erscheinung zeigt sich bei dem zweiten Umkehrpunkte.

Tabelle XIV.

Rotationsdispersion. 20 ccm Äpfelsäure ($c = 9,3$) + n g Na_2MoO_4 .

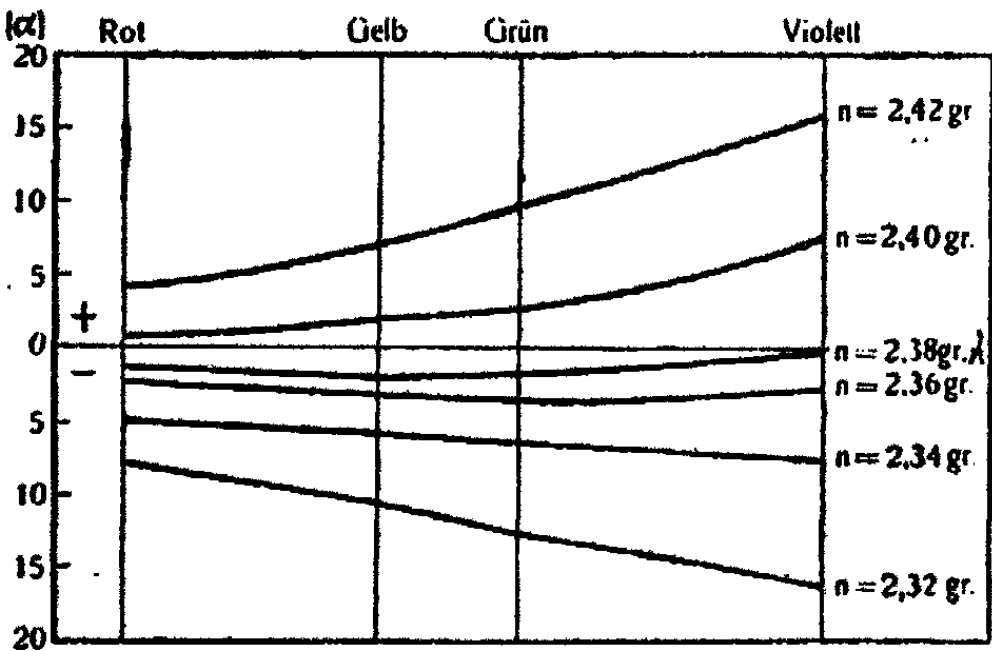
In 20 ccm Äpfelsäure sind enthalten g Na_2MoO_4	1. Umkehrpunkt. $t = 25^\circ$.			
	Rot	Gelb	Grün	Violett
2,32	$\alpha - 0,75$	- 1,00	- 1,22	- 1,50
	$[\alpha] - 8,06$	- 10,75	- 18,1	- 16,13
2,34	$\alpha - 0,45$	- 0,56	- 0,62	- 0,70
	$[\alpha] - 4,84$	- 6,02	- 6,66	- 7,58
2,36	$\alpha - 0,22$	- 0,30	- 0,35	- 0,25
	$[\alpha] - 2,37$	- 3,28	- 3,76	- 2,69
2,38	$\alpha - 0,18$	- 0,20	- 0,16	0
	$[\alpha] - 1,4$	- 2,15	- 1,72	0
2,40	$\alpha + 0,05$	+ 0,20	+ 0,25	+ 0,70
	$[\alpha] + 0,54$	+ 2,15	+ 2,69	+ 7,58
2,42	$\alpha + 0,40$	+ 0,65	+ 0,88	+ 1,50
	$[\alpha] + 4,3$	+ 7,0	+ 9,46	+ 16,13

¹⁾ Z. physik. Chem. 56, 577 (1906).

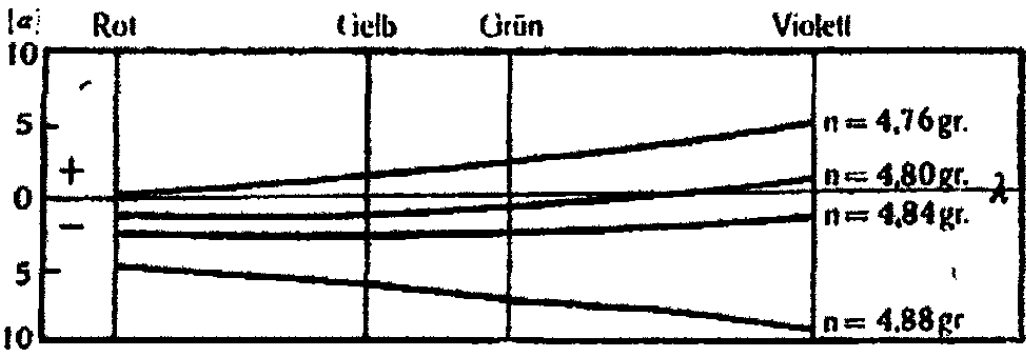
Tabelle XIV (Fortsetzung).

In 20 g Äpfel- säure, c = 9,8, sind enthalten g Na ₂ MoO ₄	2. Umkehrpunkt. t = 25°.			
	Rot	Gelb	Grün	Violett
4,76	α 0 [α] 0	+0,18 +1,4	+0,20 +2,15	+0,45 +4,84
4,80	α -0,12 [α] -1,29	-0,14 -1,51	-0,08 -0,86	+0,05 +0,54
4,84	α -0,28 [α] -2,47	-0,25 -2,69	-0,24 -2,58	-0,15 -1,61
4,88	α -0,45 [α] -4,84	-0,58 -6,24	-0,60 -7,42	-0,87 -9,35

20 cem Äpfelsäure (c = 9,8) + n-g Natriummolybdat. t = 25°.



t = 22°.



In all den hier betrachteten Fällen müssen wir annehmen, daß zwei oder mehr optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen in den untersuchten Lösungen vorhanden sind. Sind diese in wechselnden Verhältnissen gemischt, so gehen die Dispersionskurven allmählich aus dem positiven in das negative Gebiet über oder umgekehrt. Betrachtet man die Kurvenscharen im Zusammenhang, so erscheint es durchaus nicht anomal, daß dabei in der Nähe des Nullpunktes Maximal- und Minimalwerte auftreten oder die Kurve stark abflacht. Die Bezeichnung „anomale Rotationsdispersion“ ist in diesem Falle nicht glücklich gewählt, und man täte vielleicht besser, einer Anregung von Lowry¹⁾ zu folgen und nicht normale und anomale, sondern „einfache und zusammengesetzte Rotationsdispersion“ zu unterscheiden. Lowry macht diesen Vorschlag auf Grund mathematischer Betrachtungen. Er zeigt, daß die normale Rotationsdispersion durch die einfache Drudesche Formel²⁾ dargestellt werden kann,

$$\delta = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_1^2},$$

während für die Fälle der anomalen Dispersion eine Summenformel angewendet werden muß:

$$\delta = \sum \frac{k_h}{\lambda^2 - \lambda_h^2}.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden Untersuchungen angestellt über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Weinsäure. Das ungespaltene einfache oder komplexe Weinsäuremolekül dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, das Weinsäureion ist rechtsdrehend. Durch Zusatz von Säuren wird die Dissoziation zurückgedrängt (wenn keine Komplexbildung erfolgt, wie bei der Borsäure). Die anfänglich normal ansteigende Dispersionskurve kehrt sich dann allmählich um und verwandelt sich in eine fallende Kurve. Bei dieser Um-

¹⁾ Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).

²⁾ Drude, 8. Aufl., S. 408.

164 Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung.

kehr treten Maximalwerte auf; die Maxima wandern mit steigendem Säureüberschuß in der Richtung der zunehmenden Wellenlänge.

2. Löst man das normale rechtsdrehende Natriumtartrat in überschüssiger Natronlauge, so bildet sich ein linksdrehendes tetrabasisches Salz. Die Bildung dieses Komplexsalzes ist abhängig von der Konzentration der Lösung an Weinsäure und von dem Laugenüberschuß. Bei wachsenden Mengen von Natronlauge flacht die zuerst normal ansteigende Dispersionskurve allmählich ab, berührt asymptotisch die Nulllinie und geht schließlich fallend in das negative Gebiet über.

3. Die Tartrate der Erdalkalien sowie des Magnesiums, Zinks, Cadmiums und Cers wurden in derselben Weise untersucht. Bei Calcium, Strontium, Magnesium und Cer wurde die Bildung von Komplexsalzen beobachtet, deren optisches und chemisches Verhalten von dem der normalen Tartrate zum Teil erheblich abwich.

4. Es wurde der Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Äpfelsäure untersucht. Bei der Äpfelsäure muß man für das ungespaltene einfache oder komplexe Molekül Rechtsdrehung, für das Ion Linksdrehung annehmen. Durch Zusatz von Säuren wird die Dissoziation zurückgedrängt, ganz entsprechend wie bei der Weinsäure. Die fallende Kurve geht hier bei der Drehungsumkehr sehr schnell in eine steigende über.

5. Das normale linksdrehende Natriummalat wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und die Bildung eines rechtsdrehenden Komplexes beobachtet. Die Dispersionskurven flachen allmählich ab und gehen endlich mehr und mehr steigend in das positive Gebiet über. Die Kurven verlaufen ähnlich wie bei dem weinsauren Natrium.

6. Der Vergleich der aufgenommenen Kurvenscharen zeigt, daß die sogenannte anomale Rotationsdispersion (d. h. Maximal- und Minimalwerte, starkes Abflachen der Kurven oder Achromatismus) auftritt, wenn zwei optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Die Dispersionskurven gehen dann allmählich aus dem positiven in das negative Gebiet über oder umgekehrt. Aus

Grossmann u. Wreschner: Drehungsumkehrung. 165

der Literatur über die Rotationsdispersion wurde eine Reihe von Beispielen für dieselbe Erscheinung angeführt und gezeigt, daß die Anomalien immer und ausschließlich in der Nähe der Nulllinie auftreten. Betrachtet man die Kurvenscharen im Zusammenhang, so erscheint ihr Verlauf durchaus nicht anomal; man täte daher besser, einer Anregung von Lowry zu folgen und nicht „normale und anomale“, sondern „einfache und zusammengesetzte Rotationsdispersion“ zu unterscheiden.

Über Valenzzentren. III.

Das periodische System;

von

O. Hinsberg.

In meiner letzten Abhandlung¹⁾ habe ich den Versuch gemacht, einige Regelmäßigkeiten, welche sich durch die Anordnung der Elemente in der Form des periodischen Systems ergeben, vermittelt des Prinzips der mehrfachen Valenzzentren zu erklären.

Bekanntlich zeigt sich beim Übergang vom vierten zum fünften Element einer Reihe des periodischen Systems ein auffallender Sprung in der Schmelz- und Siedepunktskurve. Während die Elemente der vier ersten Gruppen mit steigender Ordnungszahl der Gruppe im Schmelz- und Siedepunkt zunehmen, findet in der nächsten, fünften Gruppe eine starke Erniedrigung von Siedepunkt (und Schmelzpunkt) statt. Neben dem sehr hoch schmelzenden und siedenden Kohlenstoff befindet sich der gasförmige Stickstoff, neben dem Silicium der niedrig siedende Phosphor, neben dem hoch schmelzenden und siedenden Germanium das leichtflüchtige Arsen. (Die Ausnahmen von dieser Regel in der dritten und fünften Reihe sollen später besprochen werden.) Diese Erscheinung steht, wie in der angeführten Abhandlung auseinander gesetzt wird, ohne Zweifel in Zusammenhang mit dem Auftreten eines neuen Valenzzentrums in dem Atom der Elemente der Gruppe V und der darauf folgenden Gruppen.

¹⁾ Vorhergehende Abhandlungen: Dies. Journ. [2] 93, 302 (1916); 94, 179 (1916); 95, 121 (1917).

Im nachfolgenden möge der Versuch gemacht werden, das damals Gesagte, sofern es sich auf das periodische System bezieht, zusammenzufassen und zu erweitern, und zwar in Form einer Besprechung der sechs ersten Reihen des periodischen Systems.

In der letzten der eben zitierten Abhandlungen habe ich Valenzzentrum = Atomkern (nach Rutherford) gesetzt. Es wird sich aber empfehlen, da über die Beschaffenheit der Atomkerne noch allzuwenig bekannt ist, hier vorläufig von Valenzzentren zu sprechen. Die Theorie der mehrfachen Valenzzentren basiert, wie bemerkt werden mag — unabhängig von jeder physikalischen Theorie —, auf Schlussfolgerungen, welche sich aus den, bei einigen Elementen (N, S) beobachteten Isomerieerscheinungen, sowie aus dem Studium der Erscheinungen der Ringäquivalenz und der Eigenschaften der Oniumverbindungen ergeben.

Erste Reihe. Die vier ersten Elemente der Reihe Li, Be, B und C haben ein Valenzzentrum, die Wertigkeit steigt von eins bis auf vier. Im vierwertigen Kohlenstoff ist die Maximalwertigkeit des Valenzzentrums erreicht; das nächste Element der Reihe, der Stickstoff, besitzt in seinem Atom zwei Valenzzentren¹⁾, von denen das eine vier-, das andere einwertig ist. Beim weiteren Fortschreiten in der Reihe von links nach rechts treffen wir auf den Sauerstoff mit einem vier- und einem zweiwertigen Valenzzentrum, ferner auf Fluor, dessen Atome ein vier- und ein dreiwertiges Valenzzentrum enthalten und schließlich in der achten Gruppe auf das Neon mit zwei vierwertigen Zentren. Die Valenzen der beiden Zentren können sich bei all diesen Elementen gegenseitig binden; die nach dieser intra-atomaren Bindung für die Außenwirkung des Atoms übrig bleibenden Valenzen, die sich besonders positiven Liganden gegenüber betätigen — die sogenannten Normalvalenzen oder besser Differential-

¹⁾ Über den Abstand der Valenzzentren in derartigen Atomen konnte beim Schwefelatom Aufschluß erhalten werden; er ist in diesem Falle ungefähr gleich dem Abstand der Mittelpunkte zweier doppelt gebundener C-Atome.

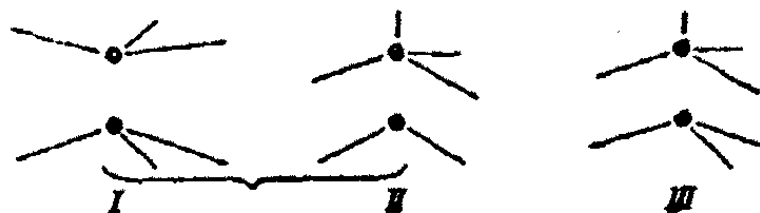
valenzen¹⁾ — nehmen der Zahl nach von links nach rechts um je eine Einheit ab.



Im Neonatom ist der Ausgleich der Valenzen der beiden vierwertigen Kerne vollständig; die inneren Bindungen sind so fest, daß Neon unter keinen Umständen mit einem anderen Element in Reaktion gebracht werden konnte. Neon ist ausschließlich nullwertig.

Die Gesetzmäßigkeit beim Aufbau der Elemente der ersten Reihe ist demnach einfacher Art: Anwachsen der Anzahl der Valenzen des ersten Zentrums von eins bis vier; hierauf Angliederung eines zweiten Valenzzentrums, dessen Wertigkeit ebenfalls von eins bis vier zunimmt. Das letzte Element der Reihe, dessen Atom zwei vierwertige Zentren umschließt, deren Valenzen sich innerhalb des Atoms ausgleichen, ist nullwertig.

Das gleiche Aufbauprinzip finden wir in der zweiten Reihe; auch hier finden wir die Angliederung eines zweiten Valenzzentrums bei dem fünften Element der Reihe, dem Phosphor; sein Atom enthält, wie das des Stickstoffs, ein vier- und ein einwertiges Zentrum. Nach ihm folgt der Schwefel, dessen Atome vielleicht in zwei Formen, welche leicht ineinander übergehen (I und II), existieren; die experimentellen Resultate weisen hierauf hin.²⁾

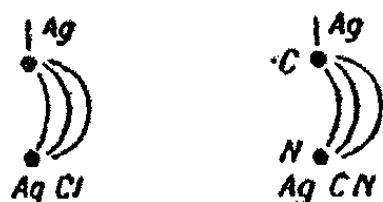


Das Chloratom ist ohne Zweifel nach III gebaut, enthält also — entgegen meiner früher geäußerten Vermutung —

¹⁾ Unter Differentialvalenzzahl ist demnach die Differenz der Valenzahlen der beiden Zentren zu verstehen.

²⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 93, 306 (1916).

nicht drei, sondern zwei Valenzzentren.¹⁾ Veranlassung zu dieser Vermutung gab die Ähnlichkeit der Chlorwasserstoffsäure mit der Cyanwasserstoffsäure, die besonders in gewissen Salzen der beiden Säuren hervortritt [AgCl , AgCN ; PbCl_2 , Pb(CN)_2 usw.]. Ich führte die Ähnlichkeit zurück auf das Vorhandensein von je drei Valenzzentren in Cl und CN . Sie läßt sich aber auch bis zu einem gewissen Grade erklären durch das Vorhandensein von je drei Bindungen in Cl und CN , drei intra-atomaren im Cl -Atom und drei intra-molekularen in der Cyangruppe.²⁾



Das letzte Element der Reihe, das Argon, ist, wie das entsprechende in der ersten Reihe, nullwertig, da die Valenzen der beiden Zentren sich vollständig neutralisieren.

Hier sei noch eine kurze Abschweifung auf das Gebiet der Elektronentheorie gemacht.

Bekanntlich spielen die Elemente der 5.—7. Gruppe in ihren Verbindungen mit den Elementen der ersten vier Gruppen oft die Rolle der Anionen, d. h. die Atome der negativen Elemente der 5.—7. Gruppe sind, sofern ihre Verbindungen mit den mehr positiven Elementen elektrolytisch dissoziiert sind, mit von diesen, den Kationen, abgegebenen Valenzelektronen geladen.³⁾ Die Gesamtzahl der Elektronen im Anion ist in diesen Fällen sehr oft gleich 8 (NaCl , Na_2S usw.). Da zwei Valenzzentren im Atom vorhanden sind, kommen also vier

¹⁾ Dies. Journ. [2] 94, 190 (1916).

²⁾ Für Br und J läßt sich dieselbe Betrachtung anstellen. Wehalb Salze, wie AgFI_2 und PbFI_2 , keine Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Halogene im engeren Sinne (und des Cyans) zeigen, bedarf noch einer näheren Erklärung.

³⁾ Die Anordnung der Elektronen im Anion und Kation ist eine ganz andere, wie die im nicht elektrolytisch dissoziierten Molekül. Formeln, wie die oben für AgCl gegebenen, gelten demnach nur für das elektrolytisch nicht dissoziierte Molekül.

Elektronen auf jedes Zentrum. Dies entspricht der von mir formulierten Gesetzmäßigkeit, derzufolge ein Valenzzentrum höchstens vier Valenzelektronen festhalten kann. Daß diese Annahme aber nicht allgemein für sämtliche Reihen des periodischen Systems gültig ist, wird die Betrachtung der dritten Reihe ergeben.

Die Elemente der dritten Reihe zeigen bekanntlich zum Teil einen anderen Typus, wie die der beiden vorhergehenden Reihen; sie verläuft anormal. Die sämtlichen Elemente der dritten Reihe sind Metalle; mit den Metalloiden fehlt der starke Abfall von Schmelz- und Siedepunkt beim Übergang vom vierten zum fünften Element der Reihe (Ti, Va). Die Zahl der Elemente ist gleich zehn, ist also um zwei größer wie die der beiden vorhergehenden Reihen. Ein nullwertiges Element fehlt — die Reihe schließt mit dem zweiwertigen Nickel.

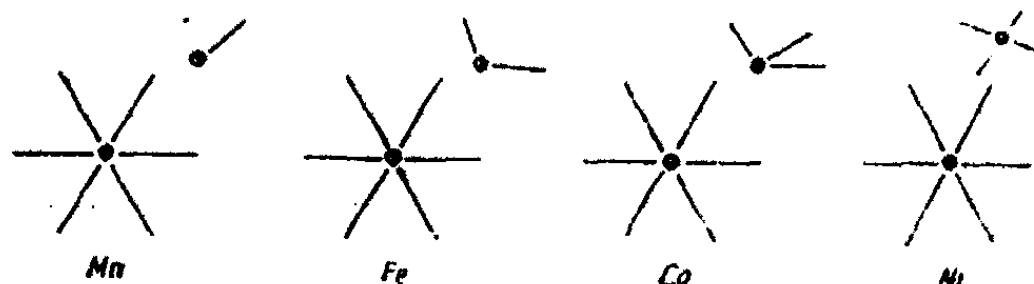
Die Eigenschaften der Elemente der dritten Reihe lassen sich vielleicht wie folgt auf die Anordnung der Valenzzentren und Valenzen im Atom der Elemente zurückführen.

Es wird angenommen, daß sich in diesen Atomen ein Valenzzentrum befindet, welches maximal sechswertig sein kann. Dementsprechend wächst die Zahl der von dem Zentrum ausgehenden Valenzen vom ersten Element der Reihe, dem Kalium, an bis zum sechsten, dem Chrom, von eins bis sechs. Die Sechswertigkeit des Chroms zeigt sich bekanntlich in seiner höchsten stabilen Sauerstoffverbindung¹⁾, dem Chromtrioxyd, und zwar hat CrO_3 , ähnlich wie CO_2 und SO_2 , wenig Neigung, Hydratformen zu bilden. Dies läßt auf eine gleichartige Bindung der drei O-Atome und damit auf eine symmetrische Verteilung der sechs Valenzen im Raume schließen.

Das nächste Element der Reihe, das Mangan, umfaßt in seinem Atom neben dem sechswertigen Zentrum ein zweites einwertiges Valenzzentrum. Dieser Forderung entsprechend

¹⁾ Riesenfeld hat eine Reihe von Perchromaten beschrieben, welche sich von den Säuren H_2CrO_8 , H_2CrO_7 und HCrO_6 ableiten. R. nimmt in ihnen zum Teil siebenwertiges Chrom an. Da die Verbindungen äußerst labil sind, dürfen sie hier außer Betracht bleiben (Ber. der naturforschenden Ges. zu Freiburg XVIII, 1).

ist es — in seiner Sauerstoffverbindung — maximal siebenwertig. In den beiden ersten Reihen ist der Eintritt eines neuen Valenzzentrums mit dem starken Abfall von Schmelz- und Siedepunkt verbunden. Das gleiche zeigt sich auch hier, wenn auch nicht in so prägnanter Weise: Chrom, Schmelzpunkt 2200° , Siedepunkt sehr hoch; Mangan, Schmp. 1225° , Siedep. 1900° .



Das nun folgende Eisen muß nach der Theorie ein sechswertiges und ein zweiwertiges Valenzzentrum besitzen. Seine maximale Wertigkeit gegenüber Sauerstoff ist aber nur 6 (in der Eisensäure), nicht 8, wie die Formel es verlangt. Nur im Eisentetracarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, ist das Eisen vielleicht achtwertig, betätigt also seine sämtlichen Valenzen.¹⁾

Nun folgt Kobalt mit einem dreiwertigen neben dem sechswertigen Valenzzentrum. Es ist in seinen Sauerstoffverbindungen drei- und zweiwertig, was darauf hinweist, daß nur die Differentialvalenzen mit O in Bindung treten. Auch das letzte Element der Reihe, das Nickel, ist in seiner Sauerstoffverbindung NiO nur zweiwertig, betätigt dem O gegenüber also gleichfalls die Differentialvalenz. Doch zeigt Nickelcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, daß das Ni-Atom wahrscheinlich eine große Zahl von Valenzen (mindesten 8) besitzt. Nach dem hier gegebenen Bilde sollte Nickel höchstens zehnwertig sein.

Die Elemente der dritten Reihe zeichnen sich, wie schon hervorgehoben wurde, durch manche Eigenheiten von den Elementen der vorhergehenden Reihen aus. Der metallische Charakter²⁾ sämtlicher Elemente bis zum Ende der Reihe hängt wohl mit dem Vorwiegen des sechswertigen Valenz-

¹⁾ Im Pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, wäre das Eisen dann allerdings zehnwertig.

²⁾ Und damit das (von Ti ab) niedrige Atomvolumen.

zentrums zusammen. Daß die Reihe nicht mit einem nullwertigen Element endet — wie die beiden vorhergehenden Reihen —, wird hier erklärt durch die Ungleichartigkeit der beiden Valenzzentren, von denen das erste maximal sechs, das zweite nur vier Valenzen betätigen kann. Unerklärt bleibt vorläufig die Vorliebe für die Dreiwertigkeit in den Salzen und den Sauerstoffverbindungen vom Titan an (Ti_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3), sowie die starke Färbung der Salze und Oxyde vom Titan ab.

Vierte Reihe. Das Kupfer wird in der Regel als erstes Element der vierten Reihe angeführt; seinem hohen Schmelz- und Siedepunkt entsprechend kann es ebensogut als letztes Element der dritten Reihe betrachtet werden. Ich fasse es als Übergangselement von der dritten zur vierten Reihe auf, über dessen Atom, bezüglich der Anordnung der Valenzen und Zentren, vorläufig noch nichts ausgesagt werden kann. Von dem zweiwertigen Zink ab ist die Entwicklung der vierten Reihe normal. Die Zahl der Valenzen des ersten Zentrums steigt im Germanium bis zu vier, dann wird das zweite Valenzzentrum angegliedert, dessen Wertigkeit von eins (im Arsen) bis zu vier steigt. Das letzte Element der Reihe, Krypton, ist dementsprechend nullwertig.

Die fünfte Reihe ist, wie die dritte, in ihrer Entwicklung anormal; die Atome ihrer Elemente bauen sich auf einem Valenzzentrum auf, welches im Maximum sechswertig wird (Molybdän), und dem ein zweites Valenzzentrum sich anschließt, dessen Wertigkeit bis vier steigt. Das dem Mangan entsprechende Element ist in der fünften Reihe nicht bekannt. Dem Eisen entspricht hier das Ruthenium, dessen Atome ein sechs- und ein zweiwertiges Zentrum enthalten; in seiner höchsten Sauerstoffverbindung ist es achtwertig, betätigt also seine sämtlichen Valenzen. Das nun in der Reihe folgende, dem Kobalt entsprechende Rhodium ist in seinen Salzen und seiner beständigen Sauerstoffverbindung dreiwertig, betätigt also wesentlich die Differentialvalenzen. Deshalb gilt für das letzte Element der Reihe, das Palladium, dessen beständiges Oxyd die Formel PdO besitzt.

Das in der Reihe der Elemente folgende Silber entspricht dem Kupfer; es darf als Übergangselement von der fünften

zur sechsten Reihe aufgefaßt werden. Letztere, mit dem zweiwertigen Cadmium beginnend, verläuft normal und endet mit einem nullwertigen Element, Xenon.

Die nun im periodischen System nach dem Vorhergang von Cs und Ba folgenden Elemente der seltenen Erden sind bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften noch wenig durchforscht, auch ist die Art ihrer Einreihung in das System noch nicht endgültig festgestellt.

Es wäre daher verfrüht, sie in die hier gemachte Betrachtung einzubeziehen, welche also hiermit ihren Abschluß finden möge.

Freiburg i/B.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Tübingen.

Über die Einwirkung von Oxalester auf β -Amino-
crotonsäureester;

von

Wilhelm Wislicenus und Karl Schöllkopf.

Vor kurzem haben wir in dieser Zeitschrift¹⁾ über die „Esterkondensation“ zwischen Oxalester und Äthoxycrotonsäureester berichtet, die uns die tiefrote Kaliumverbindung eines Cyclopentadienonderivates geliefert hatte. Bei dem Versuche, die Reaktion auch mit dem β -Aminocrotonsäureester durchzuführen, sind wir auf ähnliche farbige Kaliumverbindungen²⁾ gestoßen, aber erst dann, als wir zwei Moleküle des Oxalesters auf ein Molekül Aminocrotonsäureester einwirken ließen. Das erste Molekül Oxalester greift nämlich nicht nach Art der Esterkondensation in eine Methengruppe ein, sondern tritt an den Stickstoff. Es entsteht dabei derselbe „N-Äthoxalyl- β -aminocrotonsäureäthylester“, wie ihn Benary, Reiter und Svenderop³⁾ kürzlich beschrieben haben. Da unsere Bereitungsweise vielleicht etwas bequemer ist und wir die Beobachtungen der Genannten in einigen Punkten ergänzen können, so sollen unsere Versuche hier mitgeteilt werden. Sie sind unabhängig von Benary und seinen Mitarbeitern im Jahre 1916 durchgeführt worden, ehe die angeführte Abhandlung uns zu Gesicht gekommen war.

Während Benary, Reiter und Svenderop zunächst aus Natriumstaub und Aminocrotonsäureester die Natriumverbindung des Esters herstellten und darauf den Oxalester ein-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 95, 269 (1917).

²⁾ A. a. O. S. 281.

³⁾ Ber. 50, 65 (1917).

wirken ließen, haben wir zuerst Oxalester mit alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylatlösung vermischt und hierauf den Aminocrotonsäureester hinzugegeben.

Wir erhielten auf diese Weise die Kaliumverbindung des N-Äthoxalylaminocrotonsäureesters,

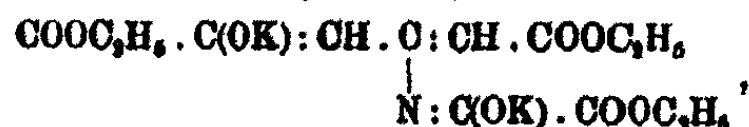


in Form eines hell citronengelben, krystallinischen Niederschlages, der sich an der Luft rasch verschmiert, in reichlicher Menge. In Wasser löst sie sich mit alkalischer Reaktion, und es tritt rasch Verseifung einer Carbäthoxylgruppe ein. Um diese Störung zu vermeiden, wurde der freie Ester so dargestellt, daß die fein gepulverte Kaliumverbindung, ohne sie vorher zu lösen, in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen wurde. Der Äthoxalyl- β -aminocrotonsäureester schied sich als Öl ab, das aber bald krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute überstieg 80% der möglichen Menge. Was die Eigenschaften dieser Verbindung anlangt, so können wir die Angaben von Benary, Reiter und Svenderop bestätigen. Nur fanden wir, daß sich je nach der Schnelligkeit der Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Petroläther Krystalle von verschiedenem Aussehen bilden. Bei raschem Abkühlen der warm gesättigten Lösungen entstanden rhombische Blättchen, während bei langsamer Ausscheidung rechtwinkelig abgestutzte Nadeln oder langgestreckte Täfelchen erschienen. Der Schmelzpunkt beider Modifikationen ist der gleiche (58—59°, nach B., R. und S. 60°). Schon beim Lösen der Kaliumverbindung in kaltem Wasser verseift sich, wie erwähnt, die eine der beiden Carbäthoxylgruppen, und es entsteht das Salz der auch von Benary und seinen Mitarbeitern erwähnten Säure („ β -Oxaminsäurecrotonsäureäthylester“). Wir fanden, daß sie aus wenig Wasser in kleinen Prismen mit dem sehr unscharfen Schmelzpunkt (85—90°) krystallisiert. Diese enthalten Krystallwasser und gehen im Exsiccator unter Verwitterung in die bei 106 bis 107° schmelzende wasserfreie Säure über.

Wenn man bei der Synthese die zwei Atomen entsprechende Menge Kalium und zwei Moleküle Oxalester auf 1 Mol. Aminocrotonsäureester einwirken läßt, so entsteht statt der hell citronengelben eine tief dunkelgelbe Dikaliumverbin-

176 Wislicenus u. Schöllkopf: Einwirkung etc.

dung, die sich wahrscheinlich von einem N,C-Diäthoxalyl- β -aminocrotonsäureäthylester,



ableitet, und in dem wir ein durch Ringschluß daraus entstandenes Produkt vermuten.

Die weitere Untersuchung soll sich auch auf andere Esterkondensationen erstrecken, bei denen verschiedene Acylaminocrotonsäureester als Esterkomponenten zur Anwendung gelangen.

Versuche.

Kaliumverbindung des N-Äthoxalyl-aminocrotonsäureesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{C[N:C(OK)COOC}_2\text{H}_5] : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

13 g Kalium wurden in der früher beschriebenen Weise mit 150 ccm ganz absolutem Äther und 46 g über Natrium destilliertem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zur Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wurden 48,7 g säurefreier Oxalester und nach kurzem Stehen eine Lösung von 42,7 g Aminocrotonsäureester in der doppelten Menge Äther hinzugefügt. Nach kurzer Zeit schied sich die hell citronengelbe Kaliumverbindung in einer Menge aus, die etwa 90% der möglichen Ausbeute entsprach. Sie bildet mikroskopisch kleine Nadelchen, die bei 120—130° unter Zersetzung schmelzen und auch bei sorgfältiger Aufbewahrung sich zersetzen.

0,5989 g gaben 0,1996 g K_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NK}$:
K 14,6

Gefunden:
14,8%.

In kaltem Wasser löst sich das Salz sehr leicht mit alkalischer Reaktion. Die Lösung in heißem absolutem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

N-Äthoxalyl- β -aminocrotonsäureester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C(NH.CO.COOC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

30 g der hellgelben Kaliumverbindung wurden allmählich in 120 ccm gut gekühlter 10 prozent. Schwefelsäure eingetragen.

Wislicenus u. Schöllkopf: Einwirkung etc. 177

Der sich erst ölig abscheidende Ester erstarrte alsbald zu farblosen Kryställchen, von denen über 80% der theoretischen Ausbeute erhalten wurden. Aus einem Gemisch von 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol oder aus heißem Petroläther krystallisieren rhombische Blättchen, wenn man die heißen Lösungen rasch abkühlt. Flache Nadelchen von rechteckigem Umriß bekommt man, wenn die Lösung in wäßrigem Alkohol sehr langsam sich abkühlt, oder wenn man eine kalt gesättigte Lösung in Petroläther an der Luft abdunsten läßt. Der Schmelzpunkt ist bei beiden Formen zu 58—59° gefunden worden. Aus den Nadelchen entstehen bei rascher Krystallisation wieder die Blättchen.

0,1971 g gaben 0,3767 g CO₂ und 0,1175 g H₂O.
0,8410 g gaben 18,4 cem N bei 19° und 787 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₅ O ₅ N:		Gefunden:
C	52,4	52,1 %
H	6,5	6,7 "
N	6,1	6,0 "

Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion.

Einwirkung von Wasser auf die Kaliumverbindung.

Bringt man das oben beschriebene hell citronengelbe Kaliumsalz mit wenig Wasser zusammen, so löst es sich unter Erwärmung zuerst auf. Kurz darauf erstarrt die Flüssigkeit, indem sie sich mit langen, farblosen Krystallnadeln durchsetzt. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei etwa 58°. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Die heiße alkoholische Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die unten beschriebene „Estersäure“.

I. 0,2088 g gaben 0,0670 g K₂SO₄.
II. 0,5890 g gaben 0,1844 g K₂SO₄.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₀ H ₁₅ O ₅ NK:		I.	II.
K	18,7	14,0	14,0 %.

Die Kaliumbestimmung läßt auf Addition eines Moleküls Wasser schließen. Wir müssen es zunächst dahingestellt sein lassen, was dieses Salz ist.

β -Oaminsäure-crotonsäure-äthylester,
 $\text{CH}_3\text{.C(NH.CO.COOH).CH.COOC}_2\text{H}_5$.

Aus der wäßrigen Lösung der hell citronengelben Kaliumverbindung des Esters oder des vorstehend erwähnten farblosen Salzes wird durch verdünnte Schwefelsäure eine krystallwasserhaltige Säure gefällt, deren Menge 85% der theoretisch möglichen Ausbeute übersteigt. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 85 und 90°. Wenn man kleine Mengen aus Wasser umkrystallisiert, erhält man rechteckig abgestumpfte farblose, kleine Prismen, die im Exsiccator verwittern und dann zwischen 105 und 108° schmelzen. (Benary, Reiter und Svenderup fanden 107°.) Aus einem Gemisch gleicher Mengen Benzol und Petroläther krystallisiert die Säure in Form feiner Nadelchen (Schmp. 106–108°).

0,2021 g gaben 0,8509 g CO_2 und 0,1001 g H_2O .
 0,2196 g gaben 14,3 ccm N bei 14° und 726 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$:		Gefunden:
C	47,7	47,4 %
H	5,5	5,5 "
N	7,0	7,3 "

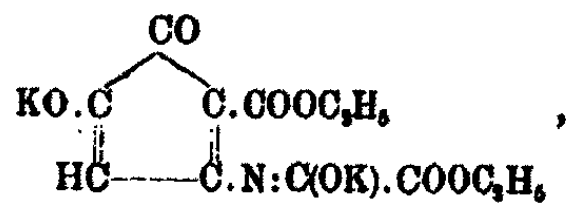
Die Säure ist in warmem Wasser leicht löslich, in den organischen Lösungsmitteln löst sie sich etwas schwerer als der Ester. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und gibt nach längerem Kochen farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 112–114°, die bisher nicht weiter untersucht worden sind.

Kondensation des β -Aminocrotonsäureesters mit
 zwei Molekülen Oxalester.

13 g Kalium wurden in 150 ccm absolutem Äther und 46 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler gelöst und nach dem Erkalten 48,7 g Oxalester hinzugegeben. Als dann nach einiger Zeit eine ätherische Lösung von 21,3 g Aminocrotonsäureester hinzufießen gelassen wurde, färbte sich die Flüssigkeit rot, und nach kurzer Zeit schied sich eine gelbrote Kaliumverbindung ab. Sie wurde nach 2 Tagen abgesaugt und mit Äther gewaschen. So wurden 56 g eines tiefgelben Produktes erhalten. Die gleiche Substanz kann man aus dem hell citronengelben Kaliumsalz oder aus dem Äthoxycrotonsäure-

ester darstellen, wenn man diese mit entsprechenden Mengen Oxalester und Kaliumäthylat zusammenbringt.

Eine Reinigung durch Umkrystallisieren war uns bisher nicht möglich, doch vermuten wir, daß hier das Dikaliumsalz eines cyclischen Oxalyl-N-äthoxalylacetessigesters,



entstanden ist. Indessen soll die Möglichkeit der Bildung eines stickstoffhaltigen Ringes nicht ausgeschlossen werden.

0,7289 g gaben 0,8291 g K_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NK}_2$:
K 21,8

Gefunden:
20,4 %.

Das Salz ist in Wasser ziemlich gut mit alkalischer Reaktion löslich. Aus saurem Bade wird Wolle und Seide schön gelb gefärbt, durch Nachchromieren erhält man etwas lichtere braune Töne.

Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure krystallisierte eine Monokaliumverbindung in feinen verfilzten gelben Nadelchen aus.

0,8870 g gaben 0,1014 g K_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NK}$:
K 12,1

Gefunden:
11,8 %.

Hieraus den freien Ester abzuscheiden, ist durch seine Veränderlichkeit bisher erschwert worden. Es soll hierüber, wie über die Kondensation von Oxalester mit Benzoylamino-crotonsäureester später berichtet werden.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

147. Über Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren;

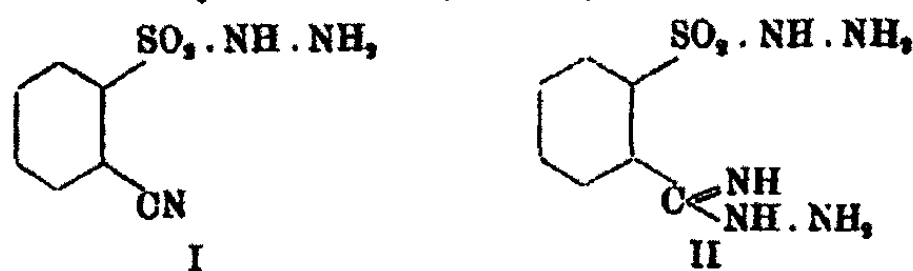
von

Ernst Schrader.

III. Die Einwirkung von Hydrazin auf o-Cyanbenzolsulfochlorid.

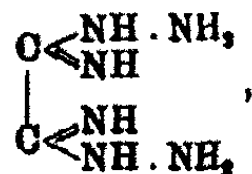
Hydrazin reagiert in benzolischer Lösung mit o-Cyanbenzolsulfochlorid; es resultiert eine Substanz, die sich als typisches Hydrazid erweist.

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf das Sulfochlorid war zu erwarten, daß zuerst ein o-Cyanbenzolsulfohydrazid (I) entstehen und weiterhin auch die Cyangruppe unter Bildung des entsprechenden Hydrazidins (II) mit Hydrazin reagieren würde.



Doch ließ sich dabei eine Verbindung von der Formel I nicht fassen.

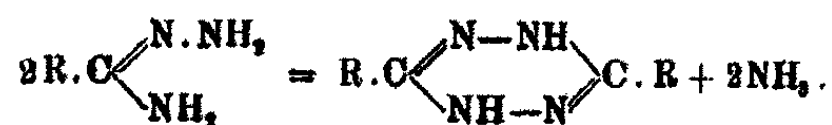
Nach den bisherigen Erfahrungen sind Hydrazidine im freien Zustande meist leicht zersetzlich, mit Säuren dagegen bilden wohl alle beständige Salze. Von großer Beständigkeit ist das Hydrazidin des Cyans,



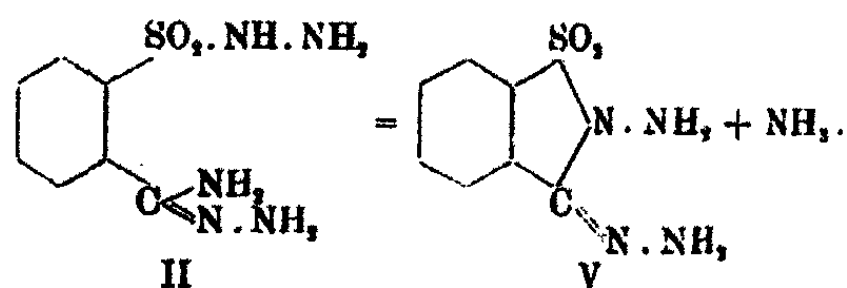
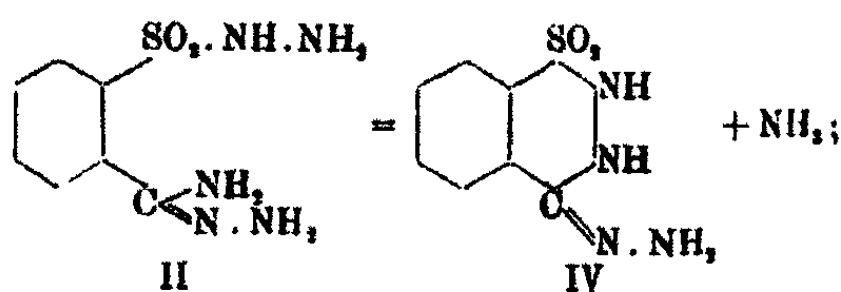
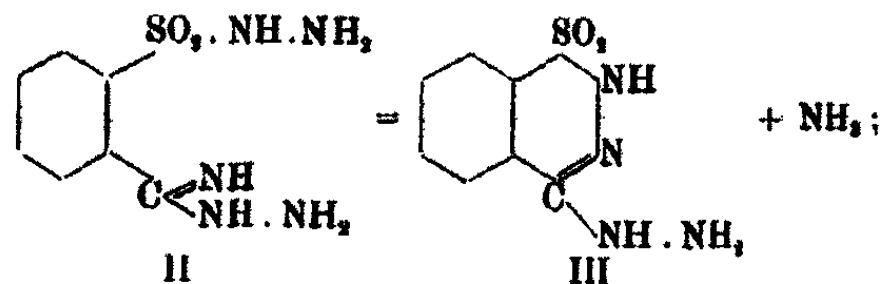
das nur gegen kochendes Wasser und gegen Alkalien empfindlich ist. Das Nitrat ist ein prachtvoll krystallisierendes Salz.¹⁾

¹⁾ Gültige Privatmitteilung von Herrn Prof. Curtius.

Aber in den meisten bisher beobachteten Fällen vereinigen sich zwei Moleküle Hydrazin unter Ammoniakabspaltung zu Dihydrotetrazinen nach der Gleichung:



Im vorliegenden Falle konnte auch Ammoniakabspaltung innerhalb eines Moleküls unter Ringschluß eintreten, entsprechend einer der drei Gleichungen:

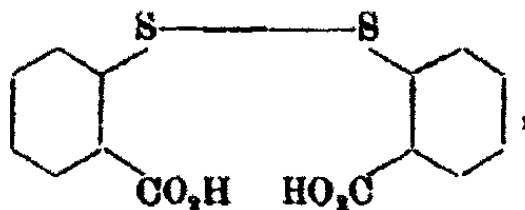


Wie die Molekulargewichtsbestimmung der Benzalverbindung ergab, verläuft die Reaktion im Sinne einer dieser letztgenannten Gleichungen. Das primär entstehende Hydrazidin (II) verliert also spontan Ammoniak. Von den drei hiernach für das Produkt möglichen isomeren Formeln scheiden IV und V aus, da eine doppelt gebundene N.NH₂-Gruppe schon durch die Einwirkung von kalter verdünnter Schwefelsäure abgespalten werden sollte, was die Versuche nicht bestätigten. Gegen Formel V spricht auch der Umstand, daß die Substanz sich trotz energischer Behandlung mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung nur mit einem Molekül desselben kondensieren läßt. Demnach dürfte der Verbindung die Formel III zukommen

182 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

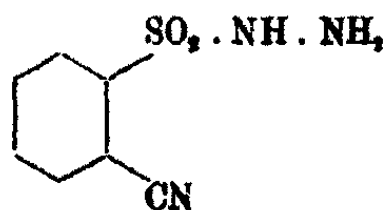
und das innere Anhydrid des o-Sulfobenzoessäuredihydrazids vorliegen. In verdünnter Natronlauge ist der Körper löslich; salzbildend ist offenbar das Wasserstoffatom der Sulfamidogruppe.

Wird die Verbindung einige Zeit lang mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, so findet lebhaft Gasentwicklung statt, und es scheidet sich Dithiosalicylsäure,

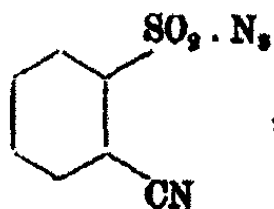


aus. Von dem abgespaltenen Hydrazin kann ein Teil als Benzaldazin zur Wägung gebracht werden. Offenbar wird zuerst der Ring geöffnet. An der Carbohydrazidogruppe wird durch Hydrolyse die Carboxylgruppe frei und Hydrazin abgelöst; die Sulfhydrazidogruppe zerfällt entsprechend dem Reaktionsschema, das Raschig¹⁾ gegeben hat, unter Bildung der Sulfinsäuregruppe und unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff. Darauf treten zwei Moleküle unter Reduktion der Sulfinsäuregruppe durch das Hydrazinchlorhydrat zu Dithiosalicylsäure zusammen.

Da ein Hydrazid von der Formel



bisher nicht erhalten werden konnte, wurde das entsprechende o-Cyanbenzolsulfoazid,

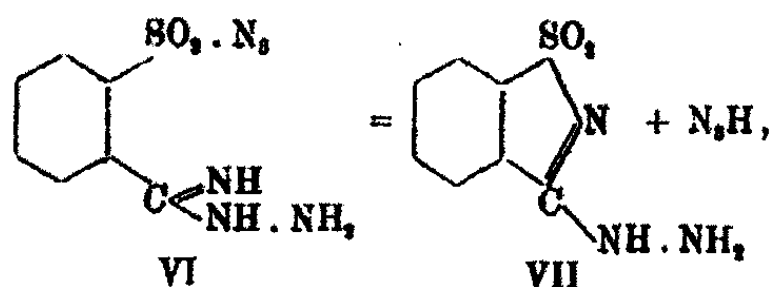


nach dem Verfahren von Forster und Fierz²⁾ durch Umsetzung des Chlorids mit Natriumazid dargestellt. Es ist nicht explosiv.

¹⁾ Chem. Ztg. 34, 568 (1910); 37, 214 (1913); Z. angew. Chem. 23, 972 (1910); 26, 134 (1913).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 93, 76 u. 669 (1908) und auch folgende Jahrgänge.

o-Cyanbenzolsulfoazid liefert mit Hydrazin das bereits früher¹⁾ beschriebene Pseudosaccharinhydrazid (VII). Hydrazin wirkt hier also nicht unter Bildung eines Hydrazidins (VI) auf die Cyangruppe, sondern es tritt nach der Gleichung,

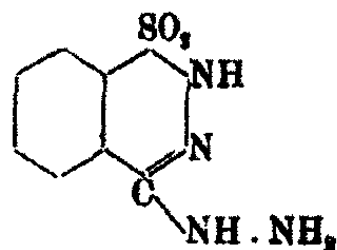


unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure sofort Ringschluß ein.

Mit der Untersuchung des *o*-Cyanbenzolsulfoazids bin ich noch beschäftigt.

Experimentelles.

o-Sulphydrazido-benzhydrazid-anhydrid,



10 g *o*-Cyanbenzolsulfochlorid werden in 100 ccm Benzol gelöst, von kleinen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert und 10 g wasserfreies Hydrazin unter guter Kühlung und beständigem Schütteln in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Lösung trübt sich, und am Boden des Gefäßes scheidet sich ein schweres Öl ab, das zum Teil fest wird; gleichzeitig macht sich der Geruch von Ammoniak bemerkbar. Die Benzollösung wird abgegossen und der Rückstand über Schwefelsäure völlig zum Erstarren gebracht. Durch schnelles Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden ansehnliche Nadeln erhalten, die sich bei 154° unter starker Verpuffung zersetzen.

Das Hydrazid löst sich in Natronlauge und fällt auf Zusatz von Essigsäure unverändert wieder aus. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden schon in der Kälte energisch reduziert.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 95, 320 (1917).

184 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

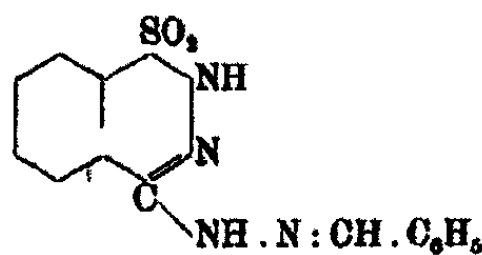
4,540 mg gaben 6,654 mg CO₂ und 1,570 mg H₂O.
 4,706 mg gaben 1,120 ccm N bei 28° und 728 mm.
 0,1467 g gaben 0,1602 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N ₂ S:		Gefunden:
C	89,62	89,95 %
H	8,77	8,87 „
N	26,42	26,29 „
S	15,09	14,99 „

In verdünnten Säuren ist das Hydrazid löslich. Wird die saure Lösung nach halbstündigem Stehen mit Benzaldehyd geschüttelt, so ist kein Hydrazin als Benzaldazin nachzuweisen. Es entsteht quantitativ die Benzalverbindung des unveränderten Hydrazids. Vgl. unten.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der gesamte Stickstoff abgespalten. Ein Teil entweicht gasförmig, ein anderer Teil wird als salzsaures Hydrazin losgelöst und kann als Benzaldazin zur Wägung gebracht werden. Der größte Teil wird offenbar zur Reduktion der Sulfogruppe verbraucht. Daneben scheidet sich Dithiosalicylsäure vom Schmp. 280° aus. Zur Kontrolle wurde durch eine Mikrostickstoffbestimmung nachgewiesen, daß die Substanz frei von Stickstoff war.

Benzal-o-sulphydrazido-benzhydrazid-anhydrid,



Zu einer wäßrigen Lösung des o-Sulphydrazidobenzhydrazid-anhydrids wird eine Lösung von Benzaldehyd im Wasser gegeben; die Benzalverbindung scheidet sich beim Schütteln aus. Aus Alkohol werden derbe Prismen vom Schmp. 179° erhalten. Der Körper löst sich gut in Äthylenbromid.

0,2358 g gaben 86,85 ccm N bei 13,5° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N ₂ S:		Gefunden:
N	18,66	18,62 %

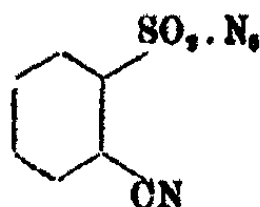
Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äthylenbromid (Konstante 63,20).

Schrader: Über Hydrazide und Azide etc. 185

0,7798 g gaben in 58,44 g Äthylenbromid vom Siedepunkt 129,5°
0,308° Erhöhung.

Molekulargewicht berechnet 300; gefunden 278.

o-Cyanbenzolsulfoazid,



3 g o-Cyanbenzolsulfochlorid werden in 50 ccm Äther gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Natriumazid in Wasser 5 Stunden lang geschüttelt. Die wäßrige Flüssigkeit wird abgelassen, noch einmal mit Äther ausgezogen und die vereinigten ätherischen Lösungen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Äthers im trockenen Luftstrom bleibt das Azid als weiße, krystallinische Masse zurück. Durch Umschmelzen unter niedrig siedendem Petroläther wird es in großen Rhomboedern erhalten, die bei 40° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Xylol. Wird es auf dem Spatel in die Flamme gebracht, so verbrennt es, ohne zu verpuffen.

2,821 mg gaben 0,663 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_2N_3S$:
N 26,92

Gefunden:
26,85 %.

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule Aachen.

Nachtrag zu der Abhandlung:
„Über Laurents Benzimid (Benzalbenzaldehydcyan-
hydrin-Acetal)“¹⁾;

von

Maria Savelsberg.

Herr Professor Darapsky war so freundlich, darauf aufmerksam zu machen, daß die Bildung eines acetalartigen Kondensationsproduktes aus Mandelsäurenitril und Benzaldehyd schon von Stollé²⁾ beobachtet und beschrieben worden ist. Stollé gelangt in dieser Abhandlung, die ich zu meinem Bedauern übersehen hatte, zu den gleichen Resultaten wie ich; nur die Angaben über den Schmelzpunkt weichen etwas von meinem Befunde ab: Stollé gibt 196,5° an, während ich als Schmp. 202° erhielt. Auch enthält die Mitteilung Stollés nichts über die Beziehungen dieser acetalartigen Verbindung zu Laurents „Benzimid“, mit dem, wie ich festgestellt habe, das Benzalbenzaldehydcyanhydrin-Acetal identisch ist.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 93, 271 (1916).

²⁾ Ber. 35, 1590 (1902).

Mitteilung aus dem Laboratorium des Instituts für
anorganische Technologie an der K. K. böhm. techn.
Hochschule in Prag.

Über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlor-
wasserstoff;

von

Jaroslav Milbauer.

Gelegentlich einer technischen Arbeit, die vorgenommen wurde, um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen die Reaktion:



bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, wurden auch verschiedene Chloride zur konzentrierten Salzsäure zugesetzt, Luft durch diese Lösungen durchgeführt und eventuell entstehende Spuren von Chlor bestimmt. Es zeigte sich, daß bei der gewöhnlichen Laboratoriumstemperatur keines der angewandten Chloride des Co, Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Bi, Sb, Ce, Th, Pb und Pt einen deutlich erkennbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Bei Anwendung von Osmiumtetroxyd dagegen entwickelte sich Chlor in großen Mengen, was entweder in einem katalytischen Prozeß oder in einer Reduktion des Osmiumtetroxyds durch Chlorwasserstoff seinen Grund haben konnte.

Über eine Reaktion in diesem Sinne findet man in der anorganischen Fachliteratur keinerlei Erwähnung, im Gegenteil heißt es sogar in Dammers Handb. der anorg. Chem. III, S. 919 bei dem Osmiumtetroxyd ausdrücklich: „Chlorwasserstoff entwickelt kein Chlor.“ Aus dieser einzigen Angabe

188 Milbauer: Reduktion von Osmiumtetroxyd etc.

mußte man also schließen, daß Salzsäure keinen Einfluß auf Osmiumtetroxyd ausübt.

Um festzustellen, ob es sich bei der oben erwähnten Reaktion um eine wirkliche Katalyse oder um eine einfache Reduktion des Osmiumtetroxyds handelt, wurden folgende quantitative Versuche, die man leicht mit kleinen Mengen anstellen kann, vorgenommen.

In jede von drei hintereinander geschalteten Drechslerischen Waschflaschen wurden 50 ccm konzentrierte Salzsäure und in die erste außerdem noch 0,5 g Osmiumtetroxyd gegeben. An die dritte Waschflasche wurden zwei mit 5 prozent. Kaliumjodidlösung gefüllte Absorptionsschlangen (nach Winkler) angefügt und vor die erste noch eine Flasche mit konzentrierter Salzsäure und eine mit destilliertem Wasser eingeschaltet, so daß die Luft, die durch das ganze System geleitet wurde, hier zunächst eine Filtration durchmachen mußte. Die ganze Anlage war durch das eine Ende eines T-Rohres mit einer Wasserluftpumpe verbunden. Parallel mit dieser Vorrichtung wurde eine ganz analog zusammengestellte Reihe von Apparaten an das andere Ende des T-Rohres angeschlossen, dabei aber der Zusatz des Osmiumtetroxyds weggelassen. Dann wurde durch beide Systeme ein regelmäßiger Luftstrom in dem Tempo, das bei der Elementaranalyse üblich ist, durchgeleitet, was sehr leicht zu erzielen ist, wenn man an beiden Enden, wo die Luft einströmt, passende Haarkapillaren einsetzt. Wie ersichtlich, wurden die blinden Versuche so gleichzeitig mit den eigentlichen Prüfungen ausgeführt, und zwar in einer Dunkelkammer, um einen vielleicht möglichen Einfluß des Lichtes auf die Reaktion auszuschalten.

Nach einer Frist von 4 Stunden und 30 Minuten enthielten die Kaliumjodidlösungen freies Jod in einer Menge, die 34 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprach. Nach beendeter Titration zeigte die Flüssigkeit einen geringen Stich ins Blaugrün, was auf Spuren von überdestilliertem Osmiumtetroxyd hinweist. Nach der Neutralisation mit Ammoniak trat auf Zusatz von Ammoniumsulfid nur ein schwacher Farbumschlag nach Braun ein. Bei dem blinden Versuche wurde nur 0,1 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Titration verbraucht.

Nach weiteren	wurde verbraucht	bei dem blinden Versuche
3 Stunden	70 cem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,2 cem $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
2 "	18 "	0,1 " "
2 "	0,3 "	0,1 " "
2 "	0,1 "	0,1 " "
1 "	0,1 "	0,1 " "

Ähnliche Resultate gab ein anderer Versuch.
Aus diesen Versuchen geht hervor, daß es sich hier nicht um einen katalytischen Einfluß, sondern um eine Reduktion handelt, die anfangs langsam, aber weiter sehr schnell vor sich geht und zuletzt nur noch mit geringer Geschwindigkeit sich fortpflanzt. Den Stand nach beendeter Reaktion zeigt uns diese Tabelle:

2 Mol. OsO_4 verbrauchen		eine Menge von Salzsäure, die
zur vollständigen Reduktion von 0,5 g	zu 2Os	1,999 g J
zur unvollständigen Reduktion von 0,5 g	zu 2OsO	1,494 g J
zur unvollständigen Reduktion von 0,5 g	zu Os_2O_3	1,249 g J
zur unvollständigen Reduktion von 0,5 g	zu 2OsO	1,000 g J
zur unvollständigen Reduktion von 0,5 g	zu 2OsO_2	0,500 g J

} entspricht

Aus der Summe der bei dem Versuche verbrauchten cem $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 117,8$ cem berechnet sich eine Jodmenge von 1,488 g. Hieraus sowie aus der Tatsache, daß bei der Reaktion nur Spuren von Osmiumtetroxyd überdestillieren, folgt, daß die stattfindende Reduktion nach dem Schema verläuft:



Die oben erwähnte Literaturangabe ist also zu streichen.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.

Über photochemische Reaktionen in wäßriger
Lösung. II; ¹⁾

von

Alfred Benrath.

1. Oxydationswirkungen des Eisensulfats.

Angeregt durch die Untersuchungen von Ciamician und Silber²⁾ über die Autoxydation der Weinsäure, wobei sich Oxybrenztraubensäure oder Glyoxalcarbonsäure bildet, die ich bei der Photooxydation der Weinsäure durch Eisenchlorid³⁾ nicht wahrgenommen hatte, habe ich die Photooxydation der Oxy Säuren noch einmal auf breiterer Basis untersucht.

Die grundlegende Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Seekamp⁴⁾ her, der Weinsäurelösung mit Uransalz versetzt belichtete. Die Untersuchung wurde unter möglichst ungünstigen äußeren Bedingungen in Argentinien ausgeführt, so daß man an sie keinen zu strengen Maßstab anlegen darf. Seekamp beobachtete, daß die Flüssigkeit grün wurde, zum Zeichen, daß sich das Uranylsalz reduzierte, daß sich Kohlendioxyd abspaltete, und daß das aus der Lösung gewonnene Destillat einen Aldehyd enthielt, den er als Acetaldehyd ansprach.

Die vom Aldehyd befreite Flüssigkeit wurde mit Bleihydroxyd neutralisiert und die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff versetzt, worauf sich aus dem Filtrat Äpfelsäure und Bernsteinsäure abscheiden ließen. Über die Identifizierung dieser Säuren wird nichts erwähnt. Daß sie bei der Oxydation

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 386 (1912).

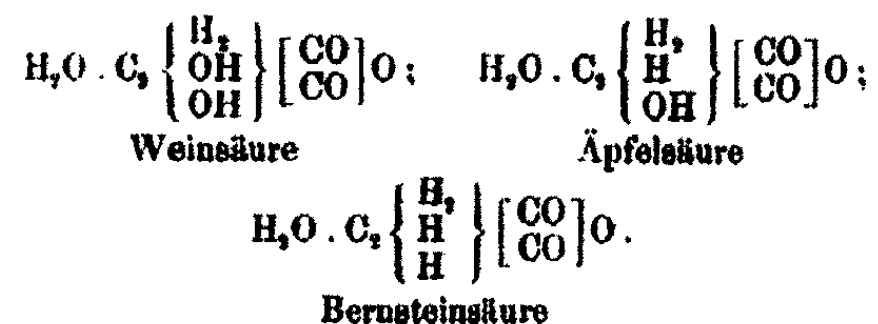
²⁾ Ber. 46, 1558 (1913).

³⁾ Ann. Chem. 382, 222 (1911).

⁴⁾ Ann. Chem. 278, 373 (1894).

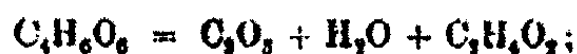
der Weinsäure tatsächlich nicht eintreten können, liegt auf der Hand. Interessant sind aber die theoretischen Überlegungen, auf Grund deren Seekamp zur Deduktion dieser Säuren gelangte.

Er operierte noch mit Kolbes Formeln, die ich, des besseren Verständnisses halber, unter Verwendung der jetzt gebräuchlichen Atomgrößen, etwas verändert folgendermaßen schreiben möchte:



Die Reaktion ließ nun Seekamp in fünf Abschnitten verlaufen:

1. Weinsäure gibt Oxalsäure (gemeint ist das hypothetische Anhydrid), Wasser und eine reduzierende Substanz



2. Oxalsäure zerfällt in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd;

3. Kohlenoxyd reduziert noch vorhandene Weinsäure der Reihe nach zu Äpfelsäure und Bernsteinsäure;

4. Äpfelsäure gibt Aldehyd, Wasser und Oxalsäure



5. Bernsteinsäure gibt Propionsäure und Kohlendioxyd.

Das einzige der aufgeführten Produkte, das bei der Reaktion tatsächlich entsteht, ist neben Wasser und Kohlendioxyd das von Seekamp aus der Formel abgeleitete, nicht experimentell nachgewiesene Glyoxal, während alle übrigen konstruierten Produkte nicht entstehen.

Später streifte Neuberg¹⁾ dieselbe Frage und fand, daß bei der Oxydation der Weinsäure mit Uransalzen in wäßriger Lösung Glyoxal und nicht näher untersuchte Ketosäuren gebildet werden.

Als ich dann ähnliche Versuche mit Eisenchlorid an Stelle des Uransalzes anstellte²⁾, fand ich unter den Oxydations-

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 13, 308 (1908).

²⁾ A. a. O.

produkten der Weinsäure außer Kohlendioxyd noch Glyoxal, Glyoxylsäure und Formaldehyd.

Ciamician und Silber¹⁾ aber fanden bei der Autoxydation der Weinsäure keine Glyoxylsäure, wohl aber Glyoxal und eine Säure, die mit Phenylhydrazin das Osazon der Oxybrenztraubensäure lieferte, also entweder Oxybrenztraubensäure oder Glyoxalcarbonsäure. Da ich diese Säuren unbedingt hätte finden müssen, wenn sie in dem von mir untersuchten Reaktionsgemisch vorhanden gewesen wären, und andererseits den Herren Ciamician und Silber Glyoxylsäure nicht hätte entgehen können, so vermutete ich, daß in verschiedenen Phasen der Reaktion andere Produkte auftreten, daß also die von Ciamician und Silber gefundene Säure auch bei der Oxydation der Weinsäure durch Eisensalze entstehe, aber ein vergängliches Zwischenprodukt darstelle. Deshalb stellte ich mir die Aufgabe, die einzelnen Phasen der Photooxydation von Oxyssäuren mit Hilfe von Eisensalzen zu untersuchen.

Bei dieser Gelegenheit stieß ich erneut auf die Frage, ob Eisenchlorid in anderer Weise oxydiert als Eisensulfat, d. h. ob vielleicht Eisenchlorid nur dehydriert, während Sulfat wie Nitrat auch Sauerstoff überträgt.²⁾ Wenn ich auch keine Reaktion finden konnte, welche die Frage der Sauerstoffübertragung völlig zu klären vermochte, so konnte ich doch feststellen, daß Chlorid und Sulfat einander völlig analog reagieren, verschieden von dem Nitrat, bei dem in der Hauptsache die hydrolytisch abgespaltene Salpetersäure oxydiert. Bei allen Versuchen wurde ausgekochtes Wasser verwendet und die Rohre vor dem Zuschmelzen evakuiert.

Bernsteinsäure wurde mit Ferrichlorid³⁾ und mit Ferriammoniumsulfat einen Monat lang belichtet. Kohlendioxyd spaltete sich ab, deutlicher Geruch nach Propionsäure und Aldehyd trat auf. In dem Destillat waren Acet- und Formaldehyd nachweisbar. Die Wiederholung des von Neuberg⁴⁾ angegebenen Versuches ergab, daß Benzoesäure sowohl mit Ferrisulfat als auch mit -chlorid Salicylsäure liefert.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Vgl. Benrath, Lehrbuch d. Photochemie. Heidelberg 1912, S. 176.

³⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 86, 887 (1912).

⁴⁾ Biochem. Zeitschr. 27, 271 (1910).

Es steht außer Frage, daß bei den beiden genannten Reaktionen Sauerstoff übertragen wird, und zwar unter Mitwirkung des Lösungswassers. Die aus Bernsteinsäure erhaltenen Oxydationsprodukte sind dieselben, wie sie sich aus Äpfelsäure bilden. Der Gedanke an die intermediäre Entstehung dieser Säure ist also nicht von der Hand zu weisen. Man könnte an eine Dehydrierung der Bernsteinsäure zu Fumarsäure denken, so daß die Oxydationsgleichung lauten würde:

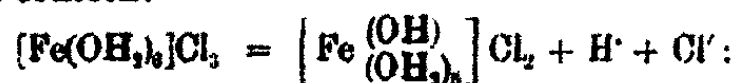


Daß tatsächlich mit solcher Dehydrierung gerechnet werden muß, erkennt man daran, daß bei der Oxydation von Bernsteinsäure mit Ferrichlorid Äthylchlorid entsteht.¹⁾ Dann müßte sich Wasser an die doppelte Bindung anlagern, und die so entstehende Äpfelsäure weiter dehydriert werden. Ähnlich wäre bei der Benzoesäure an Wasseranlagerung und nachherige Dehydrierung zu denken.

Daß solche Anlagerung von Wasser stattfinden kann, wird dadurch bewiesen, daß Kohlenoxyd durch wäßrige Ferrisulfatlösung zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Zur Erklärung dieser Reaktion ist die Annahme, daß sich intermediär Ameisensäure bildet, wohl unerlässlich.

Auf größere Schwierigkeiten stößt man, wenn man auf diese Weise die Oxydation der Malonsäure und der Essigsäure erklären will, die beide mit Eisensalzen zwar langsam, aber doch merklich zu Kohlendioxyd und Formaldehyd oxydiert werden, wobei als Zwischenprodukt Glyoxylsäure anzunehmen ist. Die Bildung einer Methingruppe, an die sich sofort Wasser anlagert, hat wenig Wahrscheinlichkeit.

Verlegt man dagegen die Hydrolyse in das Eisensalz, so erhält man für Eisenchlorid und -sulfat nach Werner die analogen Formeln:



Die bei der Oxydationsreaktion sich abspaltende Hydroxylgruppe könnte nun je nach den Umständen dehydrieren und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 387 (1912).

oxydieren. Ein grundsätzlicher Unterschied in der Wirkung der beiden Salze ist aus der Formel nicht zu ersehen, und auch tatsächlich nicht beobachtet worden. Jahrelang andauernde Belichtungsversuche haben gezeigt, daß Schwefelsäure durch Alkohole und Oxysäuren, die kräftigsten Photoreduktionsmittel, nicht reduziert wird, was bei Salzsäure selbstverständlich erscheint.

Auf Grund dieser Versuche hielt ich es für unbedenklich, die Ergebnisse, die man bei Anwendung eines der Ferrisalze mit nicht oxydierendem Anion erhalten hat, zu verallgemeinern. Ich wählte demnach für die späteren Versuche das Ferrisalz, das wegen seiner Beständigkeit und seiner konstanten Zusammensetzung am besten zu dosieren ist, nämlich den Eisenammoniakalaun.

In der Absicht, festzustellen, woher es kommt, daß Ciamician und Silber andere Oxydationsprodukte der Weinsäure fanden als ich, untersuchte ich diese Reaktion stufenweise, wobei mir die gewünschte Aufklärung gelang.

Versuche mit Weinsäure.

Versuch I. 10 g Weinsäure (1 Mol) und 65 g Eisenalaun (1 Mol) wurden in 600 ccm Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt und der Kolben damit angefüllt. Der Hals wurde mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr ging. Als der so vorbereitete und gewogene Apparat am Morgen eines klaren Sommertages dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, ging die Reaktion, unter heftiger Entwicklung von Kohlendioxyd, so lebhaft vor sich, daß die Lösung am Abend desselben Tages entfärbt war. 2 g Kohlendioxyd waren entwichen. Einige Kubikzentimeter der Lösung wurden abdestilliert. Das Destillat reduzierte äußerst schwach ammoniakalische Silberoxydlösung. Will man die bei Gegenwart von Spuren eines Aldehyds auftretende schwache Verfärbung der mit Natronlauge versetzten Silberlösung deutlicher machen, so gibt man zweckmäßig etwas Gipslösung hinzu. Das dann ausfallende Calciumcarbonat adsorbiert das kolloidale Silber und färbt sich dabei grau bis braun.

Die Hauptmenge der Lösung wurde nun mit Natriumacetat und einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der roh bei 200°, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 204° schmolz und alle Eigenschaften der α, β -Di[phenylhydrazon]-propionsäure besaß, die auch Ciamician und Silber bei der Oxydation der Weinsäure erhalten haben. Wie der Schmelzpunkt des Rohproduktes erkennen läßt, war dieses schon nahezu rein.

Diese Verbindung kann, worauf Ciamician hinweist, aus drei Säuren entstanden sein, nämlich der Oxybrenztraubensäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, der Tartronaldehydsäure, $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ oder der Glyoxalcarbonsäure, $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$. Die beiden ersten Säuren entstehen durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxyfumarsäure, die dritte aus Dioxyweinsäure. Da je ein Mol Weinsäure und Ferrisalz in Reaktion gebracht worden waren, sollte man erwarten, daß Dioxyfumarsäure entstanden sei:



Aus dieser müßte sich dann Kohlendioxyd abspalten, und zwar 2,98 g bei Anwendung von 10 g Weinsäure. Gefunden wurden nur $\frac{2}{3}$ dieser Menge. Auch müßte die gesamte Menge der Weinsäure umgewandelt sein. Dies war aber nicht geschehen. Nachdem nämlich die Lösung eingedampft, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen worden war, ließen sich aus diesem 5 g Monokaliumtartrat gewinnen, entsprechend 4 g Weinsäure.

Mit einem Mol Weinsäure haben also sofort zwei Mole Eisensalz reagiert. Es muß demnach sogleich Dioxyweinsäure und aus dieser Glyoxalcarbonsäure entstanden sein, aus der sich das Osazon gebildet hat. Die von Ciamician aufgeworfene Frage ist also zugunsten der Glyoxalcarbonsäure entschieden.

Versuch II. 10 g Weinsäure (1 Mol) und 180 g Eisenalaun (2 Mole) wurden in 600 ccm Wasser aufgelöst und ebenso behandelt wie die Lösung in Versuch I. Innerhalb eines Tages war die Lösung entfärbt. Die Gewichtsabnahme infolge des Verlustes an Kohlendioxyd betrug 8,75 g. Beim Destillieren einer Probe ging Formaldehyd über, der mittels der Hehner-

schen Probe erkannt wurde. Acetaldehyd war dagegen nicht nachweisbar. Aus der mit Natriumacetat versetzten Lösung fiel durch essigsaures Phenylhydrazin ein gelber Niederschlag, der sich durch Umkrystallisieren aus Benzol in das Osazon der Glyoxalcarbonsäure und das Phenylhydrazon des Glyoxals (Schmp. 174°) zerlegen ließ. Letzteres war in untergeordneter Menge vorhanden.

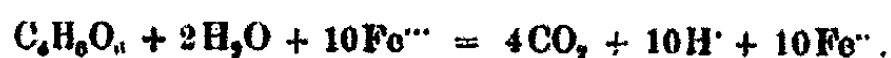
Daraus kann man schließen, daß die Weinsäure zu Dioxyweinsäure oxydiert wurde, und daß diese unter Abgabe von Kohlendioxyd in Glyoxalcarbonsäure, letztere langsam in Glyoxal überging. Die Bildung von Formaldehyd erscheint zunächst unerklärlich. Entgegen oberflächlicher Vermutung bleibt aber auch die Oxydation nicht bei der Bildung der Dioxyweinsäure stehen, sondern sie geht noch beträchtlich weiter.

Versuch III. 10 g Weinsäure (1 Mol) wurden mit 195 g Eisenalaun (3 Mole) belichtet. Nach nicht ganz zwei Tagen war die Reaktion beendet. Der Gewichtsverlust betrug 8 g. In der Lösung waren reichliche Mengen Formaldehyd vorhanden. Mit Phenylhydrazin fiel aus essigsaurer Lösung ein gelber Niederschlag, der sich zum Teil in Kaliumcarbonat auflöste. Der ungelöst zurückbleibende Teil zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 174° , bestand also aus dem Phenylhydrazon des Glyoxals. Der lösliche Teil wurde durch Salzsäure wieder ausgefällt und aus Benzol umkrystallisiert. Aus dem Schmelzpunkt (143°) ersah ich, daß das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure vorlag. Oxalsäure konnte in keiner Probe nachgewiesen werden.

Versuch IV. 10 g Weinsäure (1 Mol) wurden mit 260 g Eisenalaun (4 Mole) belichtet. Nach drei Tagen war die Lösung entfärbt und hatte 7 g an Gewicht verloren. Die Hälfte dieser Lösung wurde untersucht. Sie roch stark nach Formaldehyd, von dem reichliche Mengen abdestillierten, während mit Phenylhydrazin nur ein schwacher Niederschlag ausfiel. Die andere Hälfte der Lösung wurde mit noch 32 g Eisenalaun (einem fünften Mol) versetzt. Kurze Zeit hindurch zeigte sich noch Gasentwicklung, die nach zwei Tagen völlig aufhörte. Von nun an blieb die Lösung nahezu unverändert braun. Ein Teil des Eisensalzes erwies sich aber noch als reduziert.

Aus diesen Versuchen ergibt sich deutlich, daß, abgesehen

von einigen Nebenreaktionen, die Weinsäure durch Eisensalze völlig zu Kohlendioxyd oxydiert wird im Sinne der Gleichung:



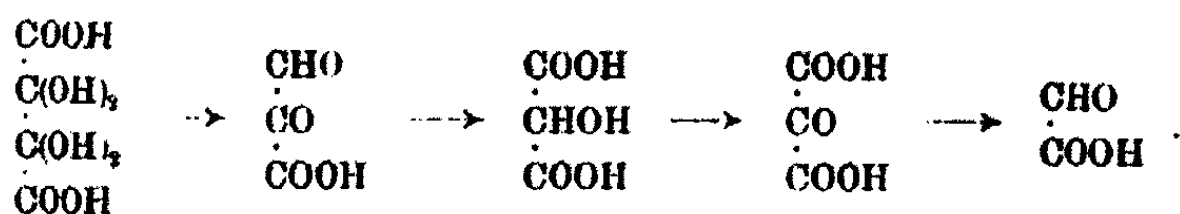
Von Interesse ist es nun, auf Grund der Reaktionsprodukte die Zwischen- und die Nebenprodukte festzustellen.

Als erstes Zwischenprodukt wurde oben schon die Dioxyweinsäure vermutet. Da diese aus Weinsäure unter Reduktion von zwei Molen Eisenalaun entsteht, so muß sie selbst noch drei, oder, da Nebenreaktionen auftreten, jedenfalls mehr als zwei Mole Eisenalaun reduzieren.

Dioxyweinsäure ist als starkes Reduktionsmittel bekannt. Nicht nur Edelmetallsalze, sondern auch Ferriverbindungen werden durch sie im Dunkeln reduziert.

5 g dioxyweinsaures Natrium (1 Mol) wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit einer Lösung von 20 g Eisenalaun ($\frac{4}{5}$ Mol) versetzt und gekocht. Es entwickelte sich Kohlendioxyd, und das Ferrisalz wurde reduziert. Dann wurden noch 5 g Eisenalaun hinzugegeben, so daß auf ein Mol Dioxyweinsäure genau ein Mol Eisenalaun entfiel, und noch eine Stunde lang gekocht. Die Kohlensäureentwicklung hörte auf, bevor die Reduktion des Ferrisalzes ganz vollendet war. Aus der nahezu farblosen Lösung fiel mit Phenylhydrazin ein dicker, gelber Niederschlag, der roh bei 186°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 143° schmolz und sich als das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure erwies.

Die beim Kochen der Lösung von Dioxyweinsäure entstehende Tartronsäure¹⁾ wird anscheinend zu Mesoxalsäure oxydiert, die Kohlensäure abspaltet und dabei in Glyoxylsäure übergeht, womit die Reaktion im Dunkeln ein Ende erreicht hat:



Im Lichte und in der Kälte verläuft die Reaktion etwas anders, indem nicht nur ein, sondern drei Mole des Eisensalzes durch ein Mol Dioxyweinsäure reduziert wurden.

¹⁾ Vgl. V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II. Aufl., Bd. I. 2, S. 1207.

5 g dioxyweinsaures Natrium wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit einer Lösung von 75 g Eisenalaun in 250 ccm Wasser versetzt und belichtet. Die Reaktion setzte mit solcher Heftigkeit ein, daß sie nach zwei hellen Novembertagen beendet war. Das Reaktionsgemisch gab mit Phenylhydrazin keinen Niederschlag, das Destillat zeigte äußerst schwache Formaldehydreaktion, was auf intermediäre Bildung von wenig Glyoxylsäure hinweist. In der Hauptsache aber verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung:

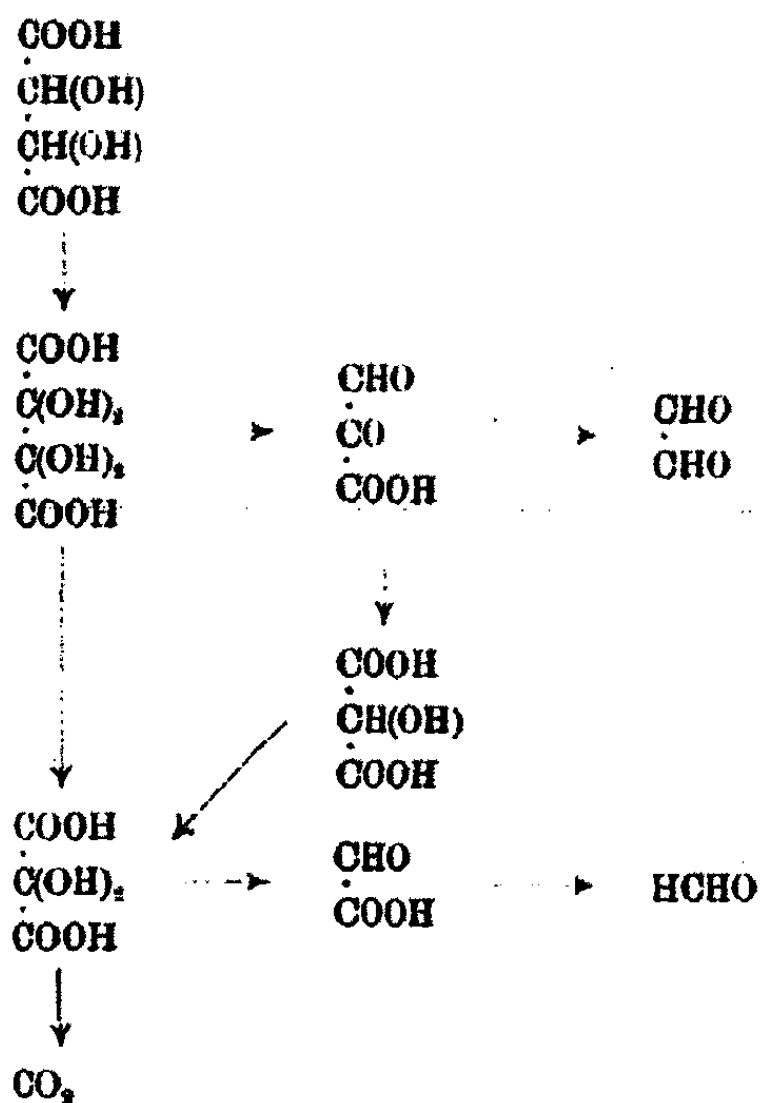


Es liegt demnach kein Hinderungsgrund vor, die Dioxyweinsäure, die bei der Photooxydation nahezu vollständig und rasch in Kohlendioxyd verwandelt wird, zu den Zwischenprodukten zu rechnen. Damit wäre die Bildung der Glyoxalcarbonsäure, die aus Dioxyweinsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstehen kann, erklärt. Da aber die Glyoxalcarbonsäure im Verlaufe der Reaktion verschwindet, so muß auch sie zu den Zwischenprodukten gerechnet werden. Sie kann sich in zweierlei Weise umsetzen. Einmal spaltet sie Kohlendioxyd ab und bildet Glyoxal, das nur äußerst langsam oxydiert wird, andererseits lagert sie Wasser an unter Bildung von Tartronsäure, die zu Mesoxalsäure oxydiert wird. Gehört aber Mesoxalsäure zu den Zwischenprodukten, dann muß sie rasch durch zwei Mole Eisenalaun zu Kohlendioxyd oxydiert werden können.

2 g mesoxalsaures Barium wurden in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit einer solchen von 7,2 g Eisenalaun (1 Mol) in 50 ccm Wasser versetzt, das Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat belichtet. Im Laufe eines hellen Dezembertages entfärbte sich die Lösung. Ein zweites Mol Eisenalaun (7,2 g) wurde zu der Lösung hinzugefügt. Es wurde weitgehend, aber nicht vollständig reduziert. Das Destillat wies schwache Formaldehydreaktion auf. Formaldehyd kann aber unter den gegebenen Bedingungen nur bei der Photolyse der aus Mesoxalsäure gebildeten Glyoxylsäure entstehen.

Daß diese tatsächlich bei der Photolyse der Mesoxalsäure sich bildet, wurde leicht nachgewiesen. Die Geschwindigkeit der Photolyse ist aber viel geringer als die der Oxydation.

Die photochemische Oxydation der Weinsäure verläuft also nach folgendem Schema:



Das überwiegende Produkt ist Kohlendioxyd; Glyoxal und Formaldehyd sind Nebenprodukte; von den Zwischenprodukten wurden nur Glyoxalcarbonsäure und Glyoxylsäure gefaßt. Für die Entstehung dieser Stoffe gibt dieses Schema eine lückenlose Erklärung.

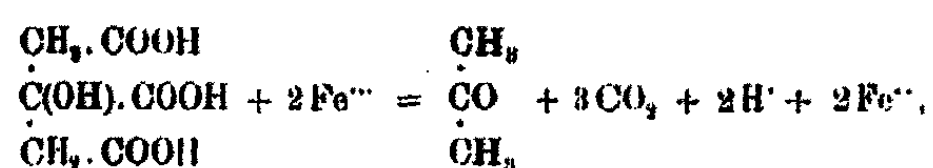
Versuche mit anderen Oxysäuren.

In ähnlicher Weise wie Weinsäure wurden auch andere Oxysäuren auf ihre Oxydierbarkeit durch Ferrisalz untersucht. Manche wurden glatt zu den ihnen entsprechenden Keto-säuren oxydiert, bei anderen stellten sich unvorhergesehene Hindernisse ein.

10 g (1 Mol) Citronensäure wurden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 46 g Eisenalaun in 300 ccm Wasser aufgelöst, die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und be-

200 Benrath: Über photochem. Reaktionen etc. II.

lichtet. Nach zwei hellen Maitagen war die Lösung entfärbt und hatte 6,0 g Kohlendioxyd verloren, während die Reaktionsgleichung,



den Verlust von 6,88 g CO_2 verlangt. Zu der entfärbten Lösung wurden noch 10 g Eisenalaun hinzugegeben, die auch nach fünfmonatelangem Belichten nicht entfärbt waren. Das acetonhaltige Destillat reduzierte ammoniakalische Silberoxydlösung und gab deutliche Formaldehydreaktion, während Acetaldehyd nicht nachweisbar war. Die Bildung des Formaldehyds ist noch nicht aufgeklärt. Er könnte bei der Oxydation des Acetons, vielleicht auch der Säure selbst, auf dem Wege einer Nebenreaktion entstanden sein.

5 g Glykolsäure (1 Mol) wurden mit 64 g Eisenalaun und 500 ccm Wasser belichtet. Nach achttägiger Sonnenwirkung war die Lösung entfärbt. Sie hatte 1,3 g an Gewicht verloren. In dem Reaktionsgemisch waren Formaldehyd und Glyoxylsäure nachweisbar.

10 g Äpfelsäure vermochten nicht 72 g Eisenalaun (= 1 Mol) zu entfärben, trotz monatelanger Belichtung. Es schieden sich sauer reagierende eisenhaltige Flocken ab, in der Lösung waren Acet- und Formaldehyd nachweisbar. Die Entstehung des letzteren ist, ebenso wie bei der Oxydation der Citronensäure, noch nicht klargestellt.

2. Die Oxydationswirkung von Carbonsäuren.

Zur Erklärung zahlreicher biologischer Erscheinungen wäre es wünschenswert, nicht nur Sauerstoff-, sondern auch Wasserstoffüberträger zu besitzen, die in den Pflanzen in reichlichen Mengen vorkommen. Die Vermutung, daß Ameisen- oder Oxalsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd als Wasserstoffüberträger wirken könnten, hat sich nicht bestätigt. Es stellte sich sogar heraus, daß Carbonsäuren Oxyverbindungen gegenüber als Oxydationsmittel auftreten können, indem sie zu den entsprechenden Aldehyden reduziert werden.

Die Säure wurde zugleich mit der Hydroxylverbindung in ausgekochtem Wasser aufgelöst, und das als Reaktionsgefäß dienende Glasrohr evakuiert und zugeschmolzen. Autoxydation war also ausgeschlossen. Die Reaktionszeit betrug ein Jahr. Trotz dieser langen Zeit blieb die Umsetzung äußerst unvollständig. Im folgenden sind die Ergebnisse aufgeführt. Formaldehyd wurde immer nach der Hehnerschen, Acetaldehyd nach der Hantzschschen Methode nachgewiesen.

Ameisensäure und Äthylalkohol: Geruch nach Ester, Formaldehyd, Acetaldehyd.

Essigsäure und Methylalkohol: Geruch nach Ester, Formaldehyd, Acetaldehyd.

Essigsäure und Äthylalkohol: Geruch nach Ester, Acetaldehyd, kein Formaldehyd.

Es liegt also offenbar eine umgekehrte Cannizzarosehe Reaktion vor, indem der in der ersten Phase sich bildende Ester in die beiden Aldehyde zerfällt:



Ameisensäure und Äpfelsäure: Kohlendioxyd, Formaldehyd, Acetaldehyd.

Ameisensäure und Citronensäure: Kohlendioxyd, Formaldehyd, Aceton.

Ameisensäure und Aceton: Formaldehyd.

Oxalsäure und Aceton: Kohlendioxyd, Ameisensäure, Formaldehyd.

Ob Oxy Säuren, wie Äpfel- und Citronensäure, in ähnlicher Weise intramolekular umgelagert werden, muß noch geprüft werden. Angaben darüber kann ich erst nach Ablauf des nächsten Sommers machen, wenn mir neues Versuchsmaterial zur Verfügung steht.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

148. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXXIII. Abhandlung.

Über die Einwirkung von Hydrazin und salpetriger
Säure auf Di- und Triglykolamidsäureester;

von Theodor Curtius und Otto Hofmann.¹⁾

Die sogenannten Glykolamidsäuren leiten sich vom Ammoniak durch Ersatz der Wasserstoffatome durch den Essigsäurerest (CH_3COOH) ab:



Wie man sieht, ist das erste Glied dieser Reihe das wohl bekannte Glykokoll, die Aminoessigsäure. Die beiden folgenden Glieder, die Diglykolamidsäure und die Triglykolamidsäure, jetzt meist Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure benannt, wurden zuerst von Heintz²⁾ dargestellt.

Nach der letzten von Heintz angegebenen einfachsten Methode³⁾ wird Monochloressigsäure mit überschüssigem Am-

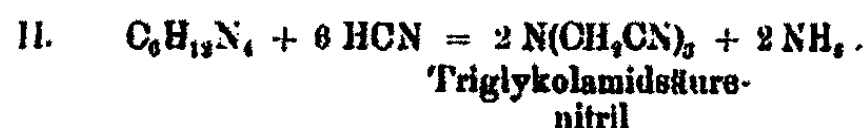
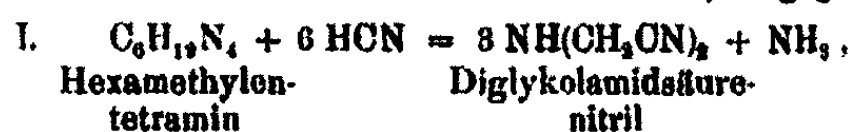
¹⁾ Otto Hofmann, „Über die Einwirkung von Hydrazin und salpetriger Säure auf Di- und Triglykolamidsäureester“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1910. Druck von J. Hanzelky.

²⁾ Ann. Chem. 122, 257 (1862); 124, 297 (1862); 136, 213 (1865); 145, 49 (1868).

³⁾ Ann. Chem. 145, 49 (1868).

moniak mehrere Stunden lang gekocht, der entstandene Salmiak durch Ankrystallisieren entfernt und die Triglykolamidsäure mit starker Salzsäure gefällt; im Filtrat verbleiben Diglykolamidsäure und Glykokoll als leicht lösliche Chlorhydrate. Das Filtrat wird von neuem ammoniakalisch gemacht und, nachdem der dabei entstandene Salmiak abgeschieden, mit frisch gefälltem überschüssigem Zinkcarbonat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit warmem Wasser ausgewaschen, wodurch Glykokoll in Lösung geht. Er besteht zum Teil aus diglykolamidsaurem Zink, das mit dem überschüssigen Zinkcarbonat in heißem Wasser suspendiert wird und durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die freie Diglykolamidsäure liefert. Das Verfahren leidet an Langwierigkeit und großer Umständlichkeit.

Bedeutend später ist man zu den Polyglykolamidsäuren gelangt, indem man von ihren Nitrilen ausging, deren Darstellung durch Kondensation von Cyanwasserstoff mit Hexamethylen-tetramin zuerst von Eschweiler¹⁾ angegeben wurde:



Die Reaktion erfolgt im Sinne der Gleichung II, wenn reichlich Salzsäure zugegen ist, um das in doppelter Menge auftretende Ammoniak zu binden. Diese Nitrile werden durch kochende Barytlauge in die Bariumsalze der entsprechenden Säuren übergeführt, aus denen dann Schwefelsäure die Säuren selbst in Freiheit setzt.

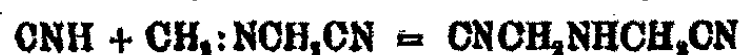
In neuerer Zeit hat Jongkees²⁾ das Eschweilersche Verfahren zur Darstellung von Iminoacetonitril verbessert. Er hat dann zum erstenmal seit Heintz die Diglykolamidsäure einer ausführlichen, sehr interessanten Untersuchung unterworfen, die alten Heintzschen Angaben nachgeprüft und eine große Anzahl neuer, charakteristischer Derivate der Säure dargestellt.

¹⁾ Ann. Chem. 278, 280 (1894).

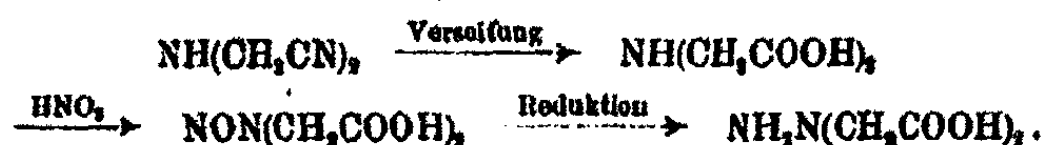
²⁾ Rec. trav. chim. 27, 287 (1908).

204 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

Vor kurzem sind Bailey und Snyder¹⁾ auf einem neuen Wege, nämlich durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Methylenaminoacetonitril, zum Iminoacetonitril gelangt



und haben dasselbe weiter in die zuerst von Curtius und Hussong²⁾ aus Hydrazin und Monochloressigsäure dargestellte Hydrazinodiessigsäure übergeführt nach dem Schema:



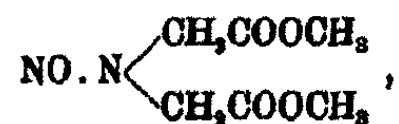
Für unsere Untersuchungen bedurften wir der Ester der Di- und Triglykolamidsäure, um diese der Einwirkung von Hydrazin auszusetzen.

Die Versuche von Heintz, Ester der Diglykolamidsäure zu gewinnen, waren nicht gelungen. Beim Erhitzen des Silber-salzes mit Jodäthyl resultierte der Äthylester³⁾ einer Äthyl-diglykolamidsäure,



indem gleichzeitig der Iminowasserstoff in Reaktion trat. Auch in den Umsetzungsprodukten von Monochloressigsäureester und Ammoniumcarbonat konnte Heintz nach dem Verseifen⁴⁾ nur geringe Mengen von Diglykolamidsäure nachweisen.

Curtius, Darapsky und Müller hatten im hiesigen Laboratorium gefunden⁵⁾, daß ein als Glykokollmethylesterchlorhydrat bezogenes Präparat bei dem üblichen Diazotieren neben Diazoessigester beträchtliche Mengen eines höher siedenden Öles ergab, welches sich als Nitrosodiglykolamidsäuremethylester,



erwies. Das verwandte Glykokoll mußte also durch Einwirkung

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 985 (1915).

²⁾ Dies. Journ. [2] 83, 254 (1911).

³⁾ Ann. Chem. 145, 229 (1868).

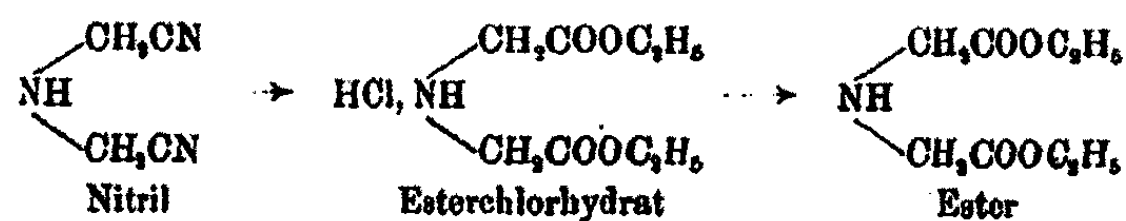
⁴⁾ Ann. Chem. 141, 357 (1867).

⁵⁾ Ber. 41, 356 (1908).

von Ammoniak auf Chloressigsäure dargestellt worden sein, wobei ja, wie Heintz zuerst zeigte, auch Diglykolamidsäure entsteht. Aus diesem Gemisch von Glykokoll und Diglykolamidsäure war dann durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure dasjenige der Esterchlorhydrate erhalten worden.

Der eine von uns¹⁾ hatte schon vor langer Zeit gelegentlich seiner Studien über die Gewinnung von Glykokoll die Heintzschen Versuche, auf Monochloressigsäure Ammoniak einwirken zu lassen, in der Weise abgeändert, daß Chloressigsäure mit Chlorzinkammoniak verschmolzen wurde. Dabei hatte er neben wenig Glykokoll Di- und Triglykolamidsäure erhalten. Es erschien nicht unlohnend, diesen Versuch zu wiederholen, das Gemisch der drei Säuren aber unmittelbar mit Salzsäure und Alkohol zu esterifizieren, die Esterchlorhydrate mit Alkali zu zerlegen und die drei freien Ester nach dem E. Fischerschen Verfahren durch Destillation unter stark vermindertem Druck zu trennen. Nach unseren Beobachtungen ist diese Methode in der Tat sehr wohl durchführbar.

Inzwischen war die Synthese der Diglykolamidsäure nach Eschweiler²⁾ aus dem Nitril von Jongkees³⁾ verbessert und zur Darstellung größerer Mengen der Säure verwandt worden. Wir haben daher weiterhin auch dieses bequeme Verfahren mit Vorteil benutzt. Zur Darstellung des Esters hat Jongkees das Nitril zuerst verseift und dann die Säure verestert. Wir haben gefunden, daß das Nitril mit alkoholischer Salzsäure direkt und in befriedigender Ausbeute sich in den salzsauren Ester überführen läßt; aus letzterem haben wir dann durch Zerlegung mit Alkali große Mengen Diglykolamidosäurediäthylester bereitet:



Auf gleichem Wege haben jüngst Dubsky und Grä-

¹⁾ Curtius.

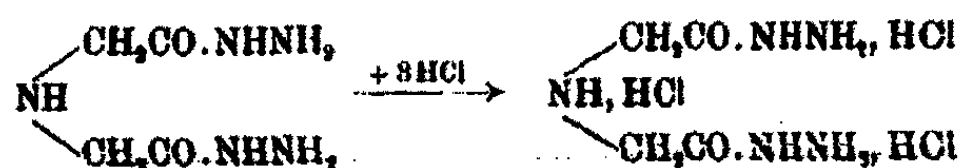
²⁾ Ann. Chem. 278, 280 (1894).

³⁾ Rec. trav. chim. 27, 296 (1908).

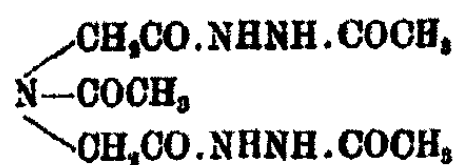
206 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

nacher¹⁾ das entsprechende Dimethylesterchlorhydrat unmittelbar aus dem Nitril dargestellt

Diglykolamidsäurediäthylester bildet ein unter stark vermindertem Druck unzersetzt siedendes Öl. Wird dieser Ester in überschüssiges Hydrazinhydrat eingetragen, so entsteht unter spontaner Erwärmung das normale Hydrazid als prächtig krystalliner Körper. Dihydrazid und sekundäres Amin zugleich liefert die Verbindung mit drei Molekülen Salzsäure ein Trihydrochlorid:



Mit Essigsäureanhydrid entsteht analog die Triacetylverbindung,



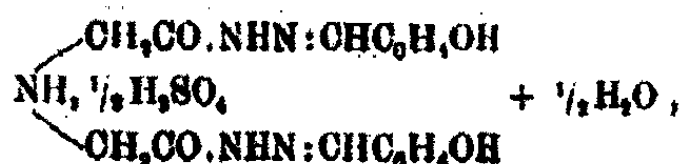
Als diprimäres Hydrazid kondensiert sich Diglykolamidsäurehydrazid mit zwei Molekülen Keton oder Aldehyd; so entstehen mit Aceton bzw. Benzaldehyd die Verbindungen,



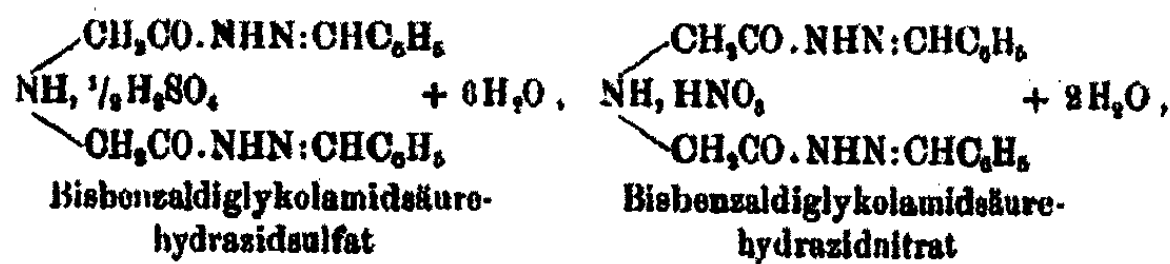
Beim Versuch, die Kondensation des Hydrazids mit Aldehyden, die in wäßriger Lösung nur sehr langsam vor sich geht, durch Säurezusatz zu beschleunigen, zeigte der gänzlich veränderte Schmelzpunkt der ausfallenden Produkte, daß die zugesetzte Säure nicht nur die Reaktion katalytisch beschleunigt, sondern auch das Reaktionsprodukt modifiziert hatte. Qualitative und quantitative Bestimmungen ergaben ammonsalzartige Oxybenzal- und Benzalverbindungen des Diglykolamidsäurehydrazids stets mit einem Gehalt an Wasser, das im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali, ja selbst beim längeren Erhitzen im Toluolbad nicht entweicht!

¹⁾ Ber. 50, 1692 (1917).

An derartigen Salzen wurden mit den verschiedenen Säuren dargestellt:

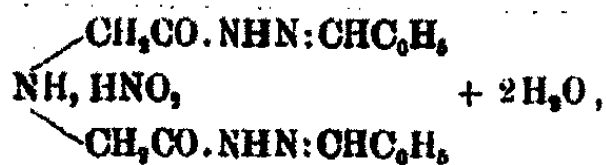


Bis-o-oxybenzaldiglykolamidsäurehydrazidsulfat

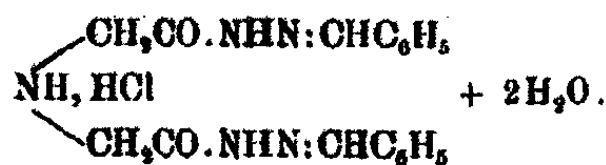


Bisbenzaldiglykolamidsäure-
hydrazidsulfat

Bisbenzaldiglykolamidsäure-
hydrazidnitrat



Bisbenzaldiglykolamidsäurehydrazidnitrit



Bisbenzaldiglykolamidsäurehydrazidchlorhydrat

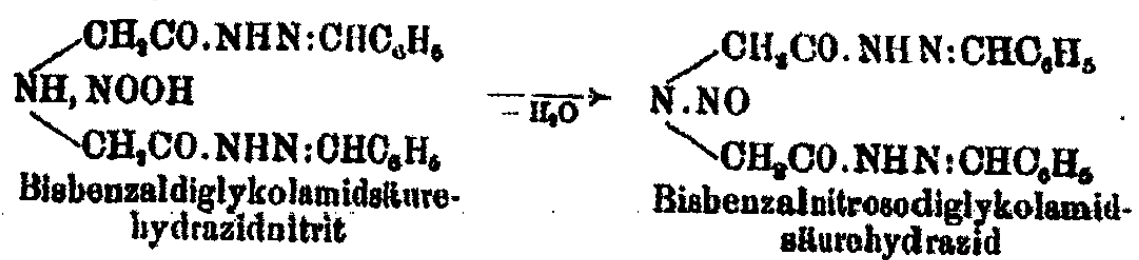
Letzteres entsteht unmittelbar aus dem Trichlorhydrat des Hydrazids beim Schütteln mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung.

Eine derartige Salzbildung bei Aldehydkondensationsprodukten von Säurehydraziden ist bisher noch niemals beobachtet worden. Sie ist aber nicht unnatürlich; bildet doch auch die freie Diglykolamidsäure Salze, wenigstens mit starken Säuren, letztere dissoziieren allerdings sehr stark in wäßriger Lösung und werden zum Teil auch beim Eindampfen auf dem Wasserbade wieder in ihre Komponenten zerlegt. Bei obigen Salzen der Hydrazidbenzalverbindungen dagegen ist ihr geringes Dissoziierungsvermögen auffällig; sie lösen sich sämtlich nur sehr schwierig mit saurer Reaktion in Wasser und scheiden sich daher stets beim Vermischen der Komponenten in saurer Lösung aus. Am interessantesten ist das Nitrit. Aus dem Chlorhydrat der Benzalverbindung entsteht es mit wäßriger Natriumnitritlösung, da es in Wasser noch viel schwerer löslich ist als das Hydro-

208 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

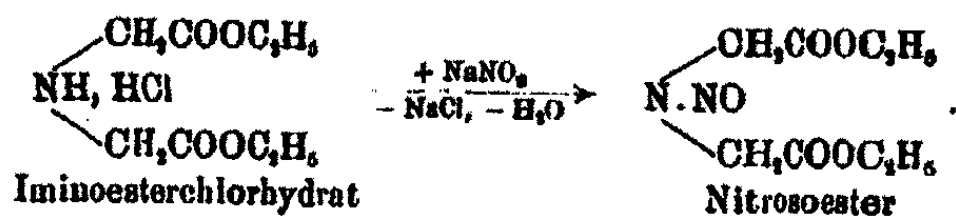
chlorid. Umgekehrt erhält man aus dem Nitrit in alkoholischer Lösung mit ätherischer Salzsäure das Chlorhydrat.

Wie der eine von uns¹⁾ vor längerer Zeit gefunden, gehen die salpetrigsauren Salze sekundärer Benzylamine beim Kochen mit Alkohol allmählich in die zugehörigen Nitrosamine über; in entsprechender Weise sollte aus Bisbenzaldiglykolamidsäurehydrazidnitrit das bekannte Nitrosobisbenzaldiglykolamidsäurehydrazid²⁾ entstehen:

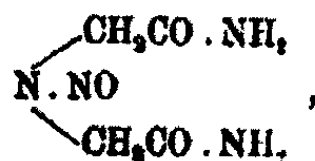


Das Nitrit wurde mehrere Stunden lang mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler erhitzt, ohne daß es in die Nitrosoverbindung überging. Ebenso wenig trat beim Erhitzen im Toluolbad die gewünschte Wasserabspaltung ein. Auch gelang es nicht, aus einer alkoholischen Lösung des Nitrits durch Zusatz der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und Verdünnen mit Wasser die salpetrige Säure zu entfernen und die normale Benzalverbindung der Diglykolamidsäure zu regenerieren.

Leitet man in Diglykolamidsäurediäthylester nitrose Gase, so wird der Iminowasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt. Sofort entsteht das Nitrosoprodukt beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Iminoesters mit Natriumnitrit:



Löst man den Nitrosoester in alkoholischem Ammoniak, so fällt Nitrosodiglykolamidsäureamid,

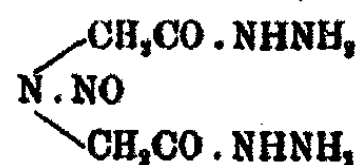


krystallinisch aus.

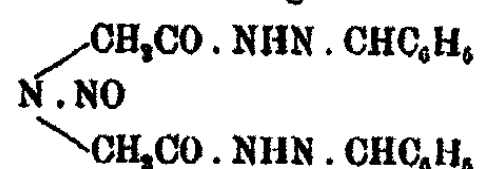
¹⁾ Curtius, dies Journ. [2] 62, 85 (1900).

²⁾ Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 41, 358 (1908.).

Mit Hydrazinhydrat liefert der Nitrosoester fast quantitativ das schon von Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ beschriebene Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid,

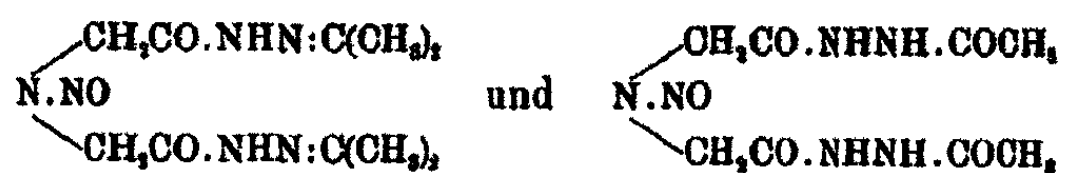


Für dessen Benzalverbindung



geben die gleichen Autoren den Schmp. 215° an; wir fanden nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt der so erhaltenen Nadeln etwas niedriger, nämlich bei 209°. Infolge des Ersatzes des Iminowasserstoffatoms durch die Nitrosogruppe ist diese Benzalverbindung nicht mehr fähig, bei ihrer Entstehung in Gegenwart von Säuren Salzbildung einzugehen. Wird Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid in salzsaurer Lösung mit Benzaldehyd kondensiert, so entsteht die säurefreie Benzalverbindung von obigem Schmelzpunkt.

Zur weiteren Charakterisierung des Nitrosohydrazids haben wir noch die Aceton- und Acetylverbindung dargestellt:



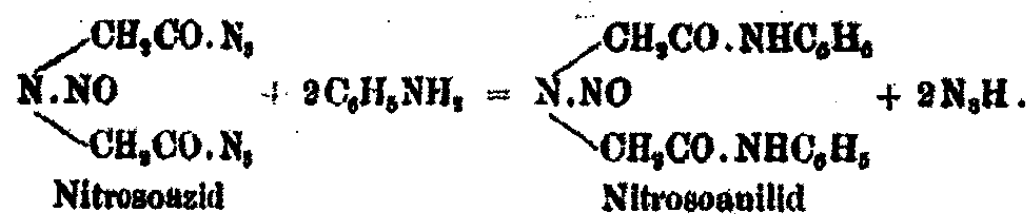
Curtius, Darapsky und Müller²⁾ hatten aus Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid und salpetriger Säure ein gelbes Öl erhalten, das als Azid der Nitrosodiglykolamidsäure angesprochen wurde.

Unsere Versuche bestätigten diese Annahme. Wir konnten so leicht aus dem Nitrosohydrazid in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure und Nitrit quantitativ das schwer lösliche, ölige, explosive Nitrosoazid in größeren Mengen darstellen. Letzteres gab mit Anilin das gut krystallisierende normale Anilid:

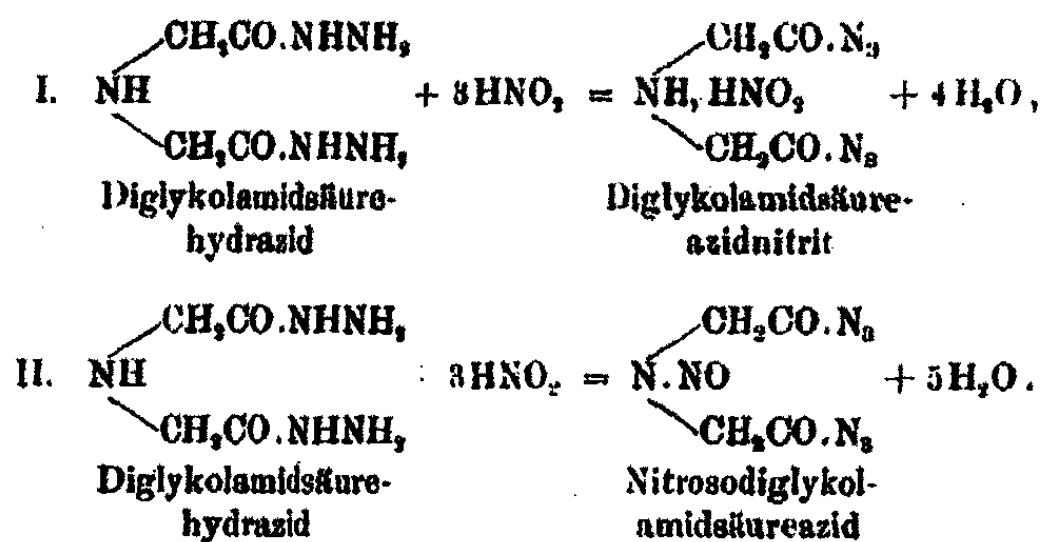
¹⁾ Ber. 41, 857 (1908).

²⁾ Ber. 41, 358 (1908).

210 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

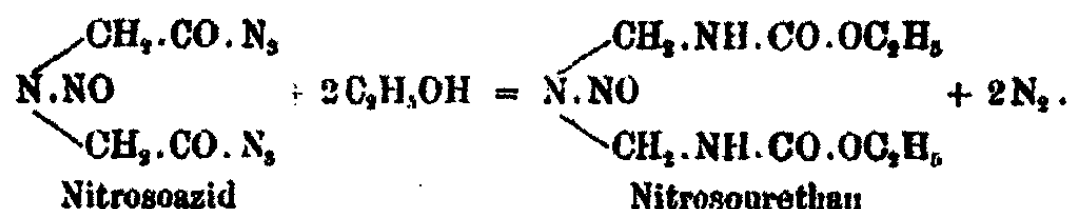


Diglykolamidsäurehydrazid selbst konnte bei der Einwirkung von salpetriger Säure entweder das Nitrit des Azids oder obiges Nitrosoazid liefern:



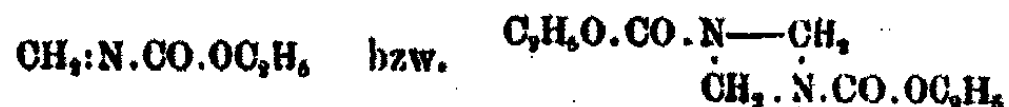
In der Tat erhält man dabei im Sinne von Gleichung I eine von dem öligen Nitrosoazid gänzlich verschiedene, in feinen weißen Nadeln krystallisierende Substanz, die beim Erhitzen verpufft und als Nitrit des Diglykolamidsäureazids zu betrachten ist. Dieses Azidnitrit liefert aber mit Anilin dasselbe Nitrosoanilid wie das Nitrosoazid, indem offenbar gleichzeitig Wasser abgespalten wird.

Verkocht man das Nitrosoazid mit wassertreiem Alkohol, so entsteht in normaler Weise unter Entweichen von zwei Molekülen Stickstoff das schön krystallisierende Nitrosourethan:

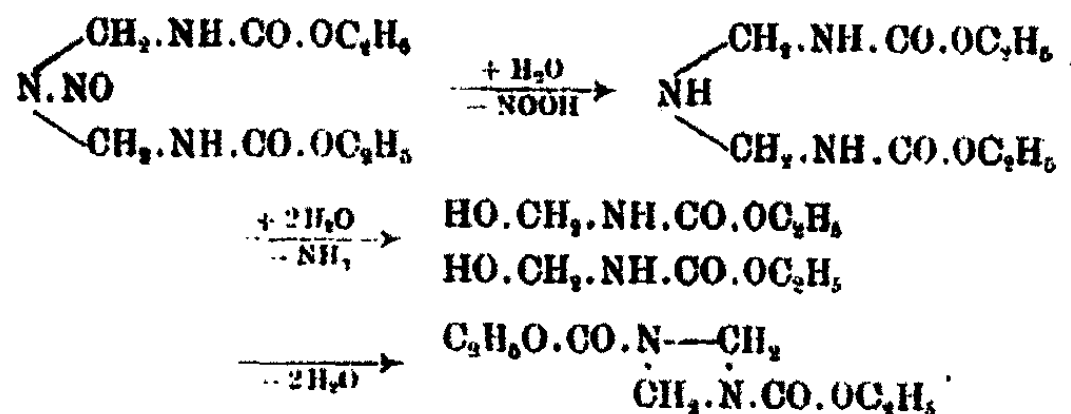


Versetzt man die Krystalle des Nitrosourethans mit kalter konzentrierter Salzsäure, so lösen sie sich wie Soda unter Aufbrausen und Entwicklung von roten Gasen auf. Beim Eindunsten im Vakuum hinterbleibt ein nur schwer erstarrendes zähes Öl. Das so erhaltene Produkt vom Schmp. 102° erwies

sich überraschenderweise als identisch mit dem von Conrad und Hook¹⁾ beschriebenen Anhydroformaldehydurethan,

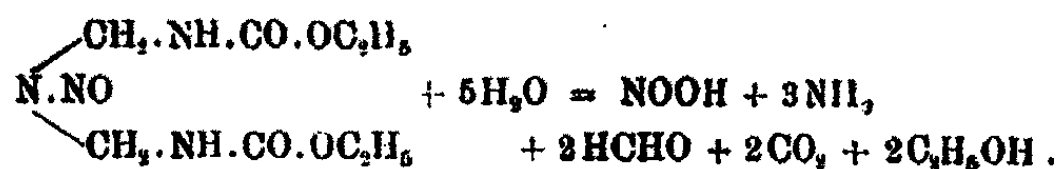


Das Nitrosourethan spaltet somit bei obiger Hydrolyse nicht nur die Nitrosogruppe, sondern zugleich auch die hierdurch entstehende freie Iminogruppe ab; aus einem Molekül Nitrosourethan bilden sich so unter Zerfall der offenbar sehr unbeständigen Kette des Iminodimethylamins, $(\text{NH.CH}_2\text{.NH.CH}_2\text{.NH})$, zunächst zwei Moleküle Oxymethylurethan und aus diesem spontan unter Wasseraustritt Anhydroformaldehydurethan:



Man sollte danach auch die Entstehung von Salmiak erwarten; indessen war der beim Eindunsten des Nitrosourethans mit Salzsäure erhaltene Sirup hiervon gänzlich frei. Das Ammoniak wird somit wahrscheinlich durch die salpetrige Säure sofort weiter unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Erhitzt man das Nitrosourethan mit verdünnter Salzsäure im Rohr, so wird es völlig hydrolysiert. Es entstehen neben salpetriger Säure bzw. Stickstoff nur Ammoniak, Formaldehyd, Kohlensäure und Alkohol; in analoger Weise zerfällt das Urethan auch beim Kochen mit Barytwasser:



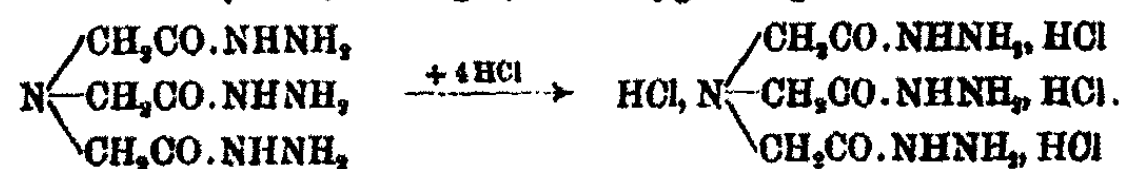
Bei der Zersetzung des Nitrosodiglykolamidsäureazids mit Wasser ist große Vorsicht geboten. Das Öl löst sich in heißem

¹⁾ Ber. 36, 2207 (1908).

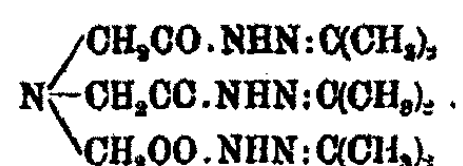
Wasser auf. Stickstoff und Kohlensäure entweichen neben Spuren von Stickstoffwasserstoff. Die im Vakuum konzentrierte Lösung hinterläßt den in Wasser spielend löslichen Harnstoff als nicht krystallisierbaren Rückstand.

Triglykolamidsäureäthylester hat zuerst Heintz¹⁾ aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl dargestellt. Für unsere Untersuchungen haben wir den Ester zunächst aus Monochlor-essigsäure und Ammoniak oder Chlorzinkammoniak, wie bereits S. 205 beschrieben, neben Glykokollester und Diglykolamidsäureester gewonnen. Später haben wir größere Mengen des Esters aus Nitrilotriacetonitril bereitet. Versuche, das Nitril direkt — entsprechend dem Nitril der Diglykolamidsäure — mit alkoholischer Salzsäure in den Ester überzuführen, ergaben keine befriedigenden Ausbeuten. Mit besserem Erfolg wurde das Nitril zuerst zu Triglykolamidsäure verseift und aus letzterer mit Alkohol und Chlorwasserstoff der gewünschte Ester erhalten.

Hydrazinhydrat wirkt auf Triglykolamidsäureester auch in der Hitze nur langsam ein. Das glasige, amorphe Hydrazid gibt beim Anrühren mit ätherischer Salzsäure ein Tetrahydrochlorid als weißes, körniges, sehr hygroskopisches Pulver:

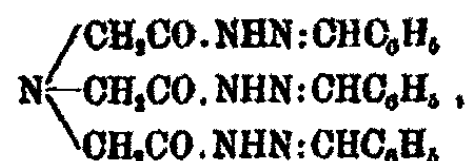


Im Gegensatz zum Hydrazid zeigt die beim Digerieren mit Aceton daraus entstehende Acetonverbindung,



ein außerordentliches Krystallisationsvermögen.

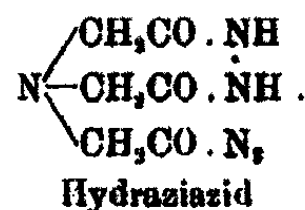
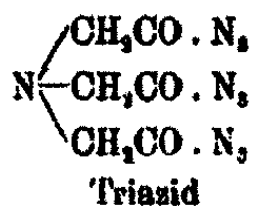
Aus dieser haltbaren, reinen Verbindung lassen sich andere Derivate des Hydrazids gewinnen, indem das Acetonyl bekanntlich hydrolytisch leicht verdrängt wird. So entsteht Benzaltriglykolamidsäurehydrazid,



¹⁾ Ann. Chem. 140, 264 (1866).

aus der Acetonverbindung oder auch aus dem amorphen Hydrazid beim Schütteln der wäßrigen Lösungen mit Benzaldehyd als krystalliner Niederschlag.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Triglykolamidsäurehydrazid erhält man neben in Äther leicht löslichen, sehr explosiven Blättchen ein in Äther und Wasser schwer lösliches Produkt; erstere stellen wahrscheinlich das normale Triazid, letztere vielleicht ein Hydrazid¹⁾ dar:



Experimentelles.

Darstellung von Di- und Triglykolamidsäureester aus Chloressigsäure.

1. Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Chloressigsäure.

260 g Chlorzinkammoniak mit einem Gehalt von 7,5% Ammoniak wurden mit 100 g Monochloressigsäure im Rundkolben 5 Stunden lang auf dem Kochsalzbad verschmolzen. Die grünbraun fluoreszierende Schmelze wurde mit 500 cm³ Alkohol versetzt, mit Salzsäuregas gesättigt und am Rückflußkühler gekocht, bis sich der Salmiak abgeschieden hatte. Die vom Salmiak abgegossene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade unter Umrühren zum Sirup eingedampft. Dieser wurde nach dem von E. Fischer²⁾ zur Abscheidung der freien Aminosäureester aus den Chlorhydraten angegebenen Verfahren alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht ergab beim Fraktionieren unter vermindertem Druck eine sehr mäßige Ausbeute an den gewünschten Estern.

¹⁾ Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 91, 99 (1915).

²⁾ Ber. 34, 488 (1901).

214 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

Erhalten wurden nach dreimaligem Fraktionieren:

16 g Glykokollester, bei 50° und 11 mm siedend.

3,4 g Diglykolamidsäureester, bei 132° und 11 mm siedend.

4,2 g Triglykolamidsäureester, bei 181–184° und 11,5 mm siedend.

Die Methode kann zweifellos sehr verbessert werden.

II. Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure.

500 g Monochloressigsäure wurden unter Kühlen in 600 ccm konzentriertem Ammoniak gelöst, auf drei mit Rückflußkühler versehene Kolben verteilt und unter Erhitzen auf dem Sandbad ein Strom von Ammoniakgas durchgeleitet. Nach etwa achtstündigem Kochen wurde die braune Lösung von ausgeschiedenem Salmiak getrennt und zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der beim Eindampfen noch ausfallende Salmiak wurde abgesaugt und der Sirup nach Zusatz von 1 Liter absolutem Alkohol mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, bis sich der neu entstandene Salmiak abgeschieden hatte. Die alkoholische Salzsäure wurde im Vakuum abdestilliert und aus dem zurückbleibenden Brei nach der Methode von E. Fischer 155 g Estergemisch erhalten, das bei wiederholtem Destillieren im Vakuum folgende Fraktionen lieferte:

I. 70 g zwischen 50–61° und 26–18 mm.

II. 9 g zwischen 135–155° und 15–16 mm.

III. 11 g zwischen 180–212° und 17–24 mm.

Fraktion I bestand aus fast reinem Glykokolläthylester vom Siedep. 50° bei 11 mm, Fraktion II lieferte 5 g bei 128° und 10 mm siedenden Diglykolamidsäureäthylester, Fraktion III ergab 7 g eines bei 184° und 15 mm übergehenden Öles, dessen Eigenschaften mit dem von Heintz für den Triglykolamidsäureäthylester¹⁾ gemachten Angaben übereinstimmten.

Nitroso-imino-diacetonitril,



Fein gepulvertes Iminodiacetonitril, das nach dem von Eschweiler²⁾ angegebenen und von Jongkees³⁾ verbesserten

¹⁾ Ann. Chem. 140, 264 (1866).

²⁾ Ann. Chem. 278, 230 (1894).

³⁾ Rec. trav. chim. 27, 292 (1908).

Verfahren aus Hexamethylentetramin und 12prozent. Blausäure hergestellt war, wurde mit Äther überschichtet und unter gleichzeitigem Turbinieren und Kühlen mit nitrosen Gasen aus Arsenik und Salpetersäure gesättigt. 80 g Diglykolamidsäurenitril lieferten so 86 g Nitrosoverbindung, die aus Alkohol leicht in großen, gelblichen Krystallen erhalten wird, wenn man die Lösung sehr langsam erkalten läßt. Das Nitrosotrinitril scheidet sich sonst infolge seines niederen Schmelzpunktes bei 43° zuerst gern ölig ab.

0,1580 g gaben 0,2205 g CO₂ und 0,0500 g H₂O.

0,1578 g gaben 60,4 ccm N bei 11° und 756 mm.

Berechnet für C ₄ H ₄ ON ₄ (124,07):		Gefunden:
C	38,69	39,31 %
H	3,25	3,66 „
N	45,17	45,28 „

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Bailey und Snyder¹⁾ aus Iminodiacetonitril in schwefelsaurer Lösung und Nitrit dargestellt; sie fanden einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt 38°.

Darstellung von Diglykolamidsäureäthylester aus Iminodiacetonitril.

225 g Iminodiacetonitril werden in einem 2 Literkolben mit 400 ccm absolutem und 600 ccm gewöhnlichem Alkohol versetzt und unter Kühlung mit Wasser mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Das Gemisch erwärmt sich trotzdem stark und erstarrt dann oft vorübergehend unter Bildung des Chlorhydrats. Nach dem Sättigen mit Salzsäure werden von neuem 550 ccm absoluter und 200 ccm gewöhnlicher Alkohol zugegeben und auf dem Wasserbade 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Der heiße Kolbeninhalt wird durch Faltenfilter rasch vom ausgeschiedenen Salmiak getrennt und das Filtrat im Wasserbade bei 40—50° unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingeengt, um alkoholische Salzsäure und Wasser möglichst zu entfernen. Aus dem zurückbleibenden Sirup wird der Ester durch Natronlauge und Pottasche ab-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 939 (1915).

216 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

geschieden und mit viel Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden zunächst kurze Zeit mit Pottasche, dann endgültig mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl, braungelb mit grüner Fluoreszenz, geht bei der Destillation nach geringem Vorlauf von Alkohol und Glykokollester konstant bei 133° und 11 mm bzw. 128° und 10 mm klar über. Ausbeute 217 g gegen 450 g der Theorie. Der Verlust erklärt sich daraus, daß das Nitril nach der beschriebenen Weise nicht vollständig verestert wird, indem der abfiltrierte Salmiak immer noch unverändertes Nitril enthält, und daß weiter der freie Ester wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser sich nur schwierig mit Äther erschöpfend ausschütteln läßt.

0,1571 g gaben 0,2929 g CO_2 und 0,1187 g H_2O .

0,1525 g gaben 10,5 ccm N bei $22,5^{\circ}$ und 759 mm.

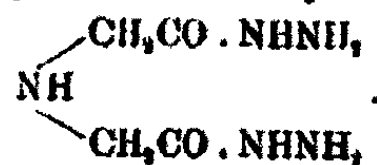
Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}$ (189,15):		Gefunden:
C	50,75	50,85 %
H	7,99	8,45 „
N	7,42	7,72 „

Diglykolamidsäureäthylester (Iminodiessigsäureäthylester) ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Spez. Gewicht bei $16,5^{\circ} = 1,0851$. Der Ester ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung färbt Lackmus blau, dagegen ist sie indifferent gegen Curcuma. Gleichfalls leicht lösen ihn: Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Aceton und Benzol.

Mit konzentrierter Salzsäure liefert der Ester das Chlorhydrat als feine Nadeln, ähnlich denen des Glykokollesterchlorhydrats, die 1 Mol. Wasser enthalten und beim Umlösen aus Aceton prächtig in viereckigen, großen Krystallen vom Schmp. 73° anschießen. Jongkees¹⁾ gibt den Schmelzpunkt des salzsauren Esters, den er durch Behandeln von Diglykolamidsäure mit Alkohol und Salzsäure darstellte, zu 74° an.

¹⁾ Rec. trav. chim. 27, 296 (1908).

Imino-diessigsäure-dihydrazid
(Diglykolamidsäurehydrazid),



Iminodiessigsäurediäthylester reagiert mit Hydrazinhydrat schon bei Zimmertemperatur unter starker Wärmeentwicklung. 55 g Ester werden in die gleiche Gewichtsmenge Hydrazinhydrat (Überschuß) allmählich eingetragen. Nach dem Abkühlen gesteht das Gemisch zu einem weißen Krystallbrei, der, abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen, das reine Hydrazid darstellt. Ausbeute 48 g oder 84% der Theorie. Schmp. 188°; der Schmelzpunkt blieb nach zweimaligem Umkrystallisieren unverändert.

- I. 0,1442 g gaben 0,1592 g CO₂ und 0,0911 g H₂O.
0,1217 g gaben 47,3 ccm N bei 22° und 756 mm.
II. 0,1141 g gaben 0,1252 g CO₂ und 0,0719 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₆ H ₁₁ O ₅ N ₄ (161,28):		I.	II.
C	29,76	30,11	29,98 %
H	6,87	7,07	7,05 "
N	43,53	48,57	— "

Iminodiessigsäuredihydrazid krystallisiert aus 90prozentigem Alkohol meist in Tafeln oder dünnen Blättchen, bei ganz langsamem Abkühlen entstehen strahlig-konzentrisch geordnete Nadelbüschel. In Wasser löst es sich leicht, zumal in der Wärme; die Lösung färbt rotes Lackmus eben blau. Äther nimmt das Hydrazid nicht, absoluter Alkohol auch in der Siedehitze kaum auf. Ammoniakalische Silbernitratlösung scheidet nach Zusatz von wenig in Wasser gelöstem Hydrazid einen Silberspiegel ab, Fehlingsche Lösung wird in der Wärme gleichfalls reduziert.

Trihydrochlorid. Das Hydrazid wird in wenig Wasser gelöst, in Eis abgekühlt und mit wäßriger Salzsäure in geringem Überschuß versetzt. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fällt das Chlorhydrat aus und zwar meist als Sirup, der erst nach längerem Verweilen in der Kältemischung fest wird. Die Masse wird auf Ton abgepreßt und mit absolutem Alkohol

218 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Salz löst sich leicht in Wasser mit saurer Reaktion, nicht in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen bläht es sich gegen 100° auf.

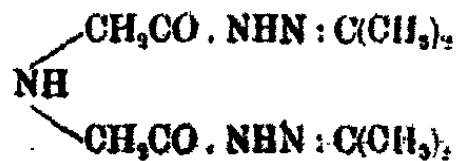
0,1467 g gaben 32,0 ccm N bei 10° und 750 mm.

0,2550 g gaben 0,4008 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2N_2 \cdot 3HCl$ (270,54): Gefunden:

N	25,89	25,97 %
Cl	89,82	28,88 „

Bis-aceton-imino-diessigsäure-dihydrazid,



2 g Hydrazid werden mit 10 g reinem Aceton am Rückflußkühler erhitzt und so lange tropfenweise Wasser zugefügt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen mit Eis scheidet sich die Acetonverbindung als weiße Krystallmasse (trocken 2,6 g) ab vom Schmp. 175°. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 176°. Die Substanz bildet kurze, spitze Stäbchen und ist in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion leicht löslich, ebenso in warmem Alkohol, unlöslich in Äther.

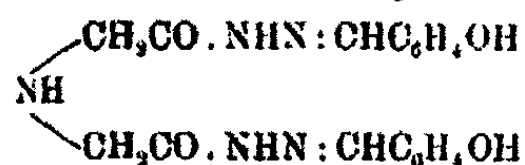
0,1842 g gaben 0,3383 g CO_2 und 0,1411 g H_2O .

0,1266 g gaben 33,4 ccm N bei 18,5° und 730 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_2$ (241,34): Gefunden:

C	49,72	50,06 %
H	7,93	8,57 „
N	29,09	29,42 „

Bis-o-oxybenzal-imino-diessigsäure-dihydrazid,



Die berechnete Menge Salicylaldehyd wird in Wasser gelöst und zur Lösung des Hydrazids unter Schütteln in Portionen zugefügt, nachdem jeweils der Aldehydgeruch verschwunden. Erst nach mehreren Stunden setzt die trüb gewordene Lösung das Kondensationsprodukt in schwach gelblich gefärbten Flocken ab. Zur Reinigung wird es in heißem ab-

Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 219

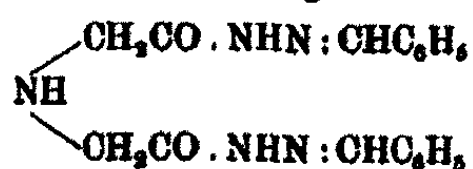
solu-tem Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern 201—202° unter Zersetzung. Löst sich etwas mit gelber Farbe in kochendem Wasser. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung krystallisieren kleine Stäbchen. 1,6 g Hydrazid gaben 3,1 g o-Oxybenzalverbindung.

0,1128 g gaben 0,2392 g CO₂ und 0,0520 g H₂O.

0,1689 g gaben 27,2 ccm N bei 12° und 787 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₄ N ₂ (369,20):		Gefunden:
C	58,50	58,98 %
H	5,19	5,22 „
N	18,97	19,01 „

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid,

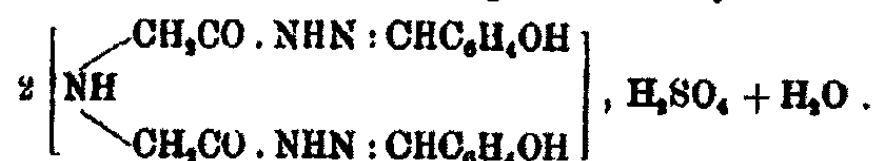


Entsteht in analoger Weise wie die o-Oxybenzalverbindung langsam als weißer, flockiger Niederschlag beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge in Wasser gelösten Benzaldehyds. Ausbeute fast quantitativ. Die aus absolut-alkoholischer Lösung mit Wasser umgefällte Substanz schmilzt merkwürdigerweise wie die o-Oxybenzalverbindung bei 201—202° nach vorherigem Sintern unter Zersetzung. Sie löst sich schwierig in kochendem Wasser, leichter in absolutem Alkohol. Beim Verdunsten der Lösung auf dem Objektträger krystallisieren Stäbchen.

0,1166 g gaben 21,0 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₄ N ₂ (367,20):		Gefunden:
N	20,77	20,86 %

Bis-o-oxybenzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-sulfat,



Versetzt man Iminodiessigsäuredihydrazid in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Salicylaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, so tritt eine plötzliche Fällung obigen Sulfats ein. Aus 1,5 g Hydrazid wurden

220 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

ca. 8 g Sulfat der o-Oxybenzalverbindung erhalten. Das Salz ist ganz schwach gelblich gefärbt, sintert bei 180° und schmilzt bei 190° unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Versucht man die Substanz aus wäßrigem Alkohol umzukristallisieren, so tritt beim Erwärmen deutlich der Geruch nach Salicylaldehyd auf, und der Schmelzpunkt der wieder ausgeschiedenen Substanz ist gesunken. Die gleiche Beobachtung macht man bei anderen Salzen der o-Oxybenzalverbindung: beim Kochen mit dem Lösungsmittel tritt Aldehydgeruch auf, und der Schmelzpunkt des umkristallisierten Körpers fällt. Deshalb wurde bei allen diesen Verbindungen das gut gewaschene Rohprodukt nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali bis zur Gewichtskonstanz zur Analyse verwandt.

Die Bestimmungen von C, H, N und S stimmen auf das normale Sulfat mit einem Molekül Wasser.

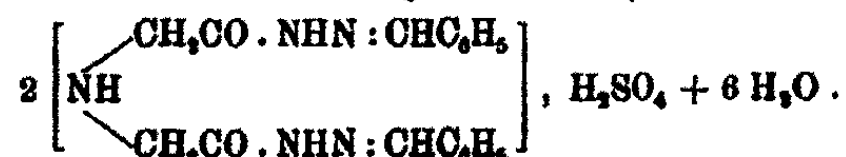
- I. 0,1750 g gaben 0,8220 g CO₂ und 0,0770 g H₂O.
 0,1648 g gaben 23,0 ccm N bei 12° und 756 mm.
 0,8016 g gaben nach Carius 0,0819 g BaSO₄.
 II. 0,1881 g gaben 0,2459 g CO₂ und 0,0595 g H₂O.
 0,1882 g gaben 25,7 ccm N bei 14° und 758 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₀ H ₆ O ₁₁ N ₁₀ S + H ₂ O (854,51):	I.	II.
C	50,55	50,18	50,89 %
H	4,96	4,92	5,00 „
N	16,40	16,46	16,38 „
S	3,75	3,73	— „

Das Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel, berechnet aus dem Mittel der Stickstoffbestimmungen zu der des Schwefels, ergab als N:S = 10,075:1 = abgerundet 10:1, entsprechend obiger Formel des Sulfats.

Das Salz löst sich etwas mit gelber Farbe in kochendem Wasser, besser bei Gegenwart von Alkohol. Die Lösung reagiert sauer.

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-sulfat,



Entsteht beim Schütteln des Hydrazids mit Benzaldehyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung. Ausbeute 3,4 g aus

Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 221

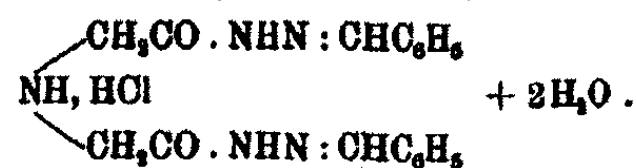
1,6 g Hydrazid. Bei 178—175° ist die Verbindung geschmolzen. Löst sich ziemlich in heißem alkoholischem Wasser mit saurer Reaktion.

Das analytisch gefundene Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel — $N:S = 9,941:1 = 10:1$ — entspricht obiger Formel. Stickstoff- und Schwefelbestimmungen ergaben einen Gehalt von 6 Molekülen Krystallwasser.

- I. 0,1918 g gaben 27,4 ccm N bei 30° und 749 mm.
0,3292 g gaben nach Carius 0,0887 g $BaSO_4$.
II. 0,2062 g gaben 29,6 ccm N bei 19° und 747 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{16}H_{10}O_8N_{10}S + 6H_2O$ (880,59):		I.	II.
N	15,95	16,07	16,08 %
S	8,64	8,70	— „

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-
hydrochlorid,



Das Hydrazid wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd bei Gegenwart verdünnter Salzsäure kondensiert. 1,6 g Hydrazid gaben 3,4 g salzsaure Benzalverbindung. Die gleiche Verbindung entsteht ohne Säurezusatz aus dem S. 217 beschriebenen Trihydrochlorid des Hydrazids beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd. Feine Nadeln vom Schmp. 249—250°. Mit saurer Reaktion löslich in viel heißem Wasser, leichter bei Gegenwart von Alkohol.

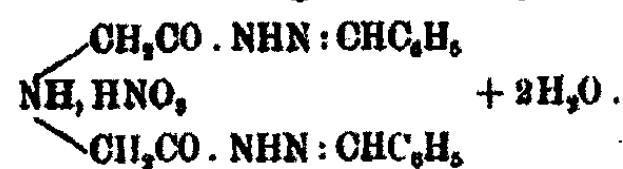
Das Verhältnis von $N:Cl$ wurde zu $5,091:1 = 5:1$ ermittelt, entsprechend obiger Formel. N- und Cl-Bestimmungen ergaben weiter einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser; letzteres entweicht im Toluolbad, auch bei stundenlangem Erwärmen, nicht.

- 0,1853 g gaben 28,0 ccm N bei 16° und 757 mm.
0,2866 g gaben nach Carius 0,1005 g $AgCl$.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_8N_5Cl + 2H_2O$ (409,70):		Gefunden:
N	17,10	17,45 %
Cl	8,66	8,68 „

222 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-nitrat,



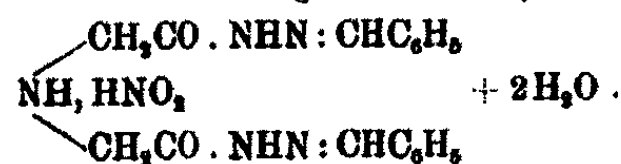
Löst man Diglykolamidsäurehydrazid in Wasser, setzt Kalisalpeter in Lösung zu und säuert mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht beim Schütteln mit der nötigen Menge Benzaldehyd das Nitrat der Benzalverbindung. Ausbeute 8,6 g aus 1,6 g Hydrazid. Die gleiche Substanz entsteht auch durch Kondensation des Hydrazids mit Benzaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure.

Schmp. 202—208° nach vorherigem Sintern. Schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion, leichter in Alkohol. Krystalle sind unter dem Mikroskop nicht zu erkennen.

- I. 0,2071 g gaben 35,4 ccm N bei 15° und 753 mm.
II. 0,2059 g gaben 34,9 ccm N bei 15° und 753 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (436,25):		I.	II.
N	19,27	19,70	19,56 %.

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-nitrit,



Entsteht analog obigem Nitrat aus dem Hydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd, Natriumnitrit und der erforderlichen Menge Salzsäure. Das Salz ist in Wasser äußerst schwer löslich; man erhält es darum auch aus der salzsauren Benzalverbindung beim Lösen in viel Wasser und Versetzen mit Natriumnitrit. Es zeigt die Liebermannsche Nitroso-reaktion. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei ca. 135°. Überraschenderweise löst sich das Nitrit leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform und hinterbleibt nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel als amorpher Rückstand.

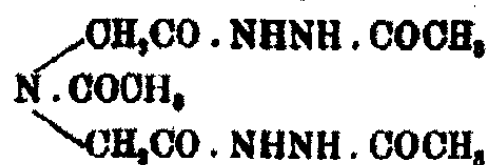
- I. 0,2080 g gaben 35,8 ccm N bei 16° und 757 mm.
II. 0,1688 g gaben 29,2 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (420,25):		I.	II.
N	20,00	20,86	20,20 %.

Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 223

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Nitrits mit ätherischer Salzsäure, so bildet sich das S. 221 beschriebene Hydrochlorid vom Schmp. 249—250°.

Triacetyl-imino-diessigsäure-dihydrazid,



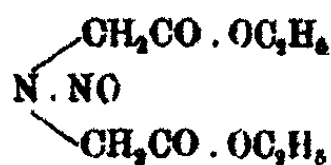
Übergießt man das Hydrazid mit Essigsäureanhydrid (etwa 3 Moleküle), so löst es sich unter heftiger Wärmesentwicklung auf. Essigsäure und unverändertes Anhydrid werden mit absolutem Alkohol entfernt. Der beim Eindunsten im Vakuum hinterbleibende Sirup liefert beim Anrühren mit absolutem Äther einen weißen Krystallbrei. Das Rohprodukt wird aus Alkohol unter Einengen im Exsiccator umkrystallisiert. Schmp. 204—205° unter Zersetzung. Ganz fein krystalline Körnchen; löslich auch in Eisessig und Wasser, in letzterem mit saurer Reaktion. Ausbeute fast quantitativ.

0,1240 g gaben 0,1875 g CO₂ und 0,0698 g H₂O.

0,1065 g gaben 22,4 ccm N bei 11° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₇ O ₅ N ₂ (287,19):	Gefunden:
C 41,78	41,24 %
H 5,97	6,80 "
N 24,89	24,62 " .

Nitroso-imino-diessigsäure-diäthylester
(Nitrosodiglykolamidsäureester),



1. Darstellung aus dem freien Iminoester.

20 g Iminoester werden mit nitrosen Gasen aus Arsenik und Salpetersäure unter Kühlen mit Eiswasser behandelt. Das anfangs farblose Öl färbt sich dabei zunächst gelb, zum Schluß tiefblau. Das Produkt wird nach einigem Stehen im Vakuumexsiccator, wonach die gelbe Farbe wieder auftritt, mit Äther aufgenommen. Aus der über Natriumsulfat getrockneten Lösung gingen nach dem Verdampfen des Äthers

224 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

bei 175° und 14 mm 23 g Nitrosoester als dickes, gelbes Öl unzersetzt über.

II. Darstellung aus dem Chlorhydrat des Iminoesters.

26,8 g Diglykolamidsäureesterchlorhydrat werden in wenig Eiswasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit nach und nach versetzt, das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen und wie in I behandelt. Erhalten 21 g Nitrosoester.

- I. 0,1886 g gaben 0,2921 g CO₂ und 0,1055 g H₂O.
0,1678 g gaben 20,0 cem N bei 19° und 747 mm.
II. 0,1867 g gaben 0,2192 g CO₂ und 0,0818 g H₂O.
0,1916 g gaben 22,0 cem N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₈ H ₁₄ O ₅ N ₂ (218,19):		I.	II.
C	44,00	43,39	43,73 %
H	6,47	6,43	6,69 "
N	13,87	13,88	13,12 "

Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer bei 15° zu 1,1768 gefunden. Nitrosodiglykolamidsäureäthylester ist in Wasser auch in der Wärme schwer löslich; seine wäßrige Emulsion ist indifferent gegen Lackmus und Curcuma. Alkohol und Äther lösen ihn leicht; mit Ätherdämpfen ist er etwas flüchtig. Er löst sich in starker Salzsäure auf. Zeigt die Liebermannsche Reaktion.

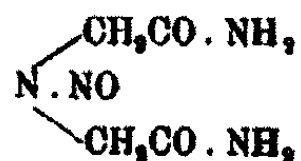
III. Versuch, den Nitrosoester aus dem Nitrosonitril zu bereiten.

Das S. 214 beschriebene Nitrosoiminodiacetonitril wurde in Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Unter Entwicklung von roten Dämpfen erstarrte die Lösung breiig. Das Produkt stellt wahrscheinlich das Chlorhydrat des Iminonitrils dar. Es wurde noch nicht weiter untersucht.

Eine Probe des Nitrosoesters wurde zur Verseifung mit Barytlauge gekocht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und das noch im Filtrat enthaltene Barium mit verdünnter Schwefelsäure genau gefällt. Das Filtrat vom Bariumsulfat hinterließ beim Eindunsten einen allmählich erstarrenden Sirup. Die so erhaltenen schwach gelben Tafeln gaben die Liebermannsche Reaktion, waren in Alkohol und heißem

Wasser mit saurer Lösung löslich und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften der schon von Heintz¹⁾ aus Diglykolamidsäure und salpetriger Säure dargestellten Nitrosodiglykolamidsäure.

Nitroso-imino-diessigsäure-diamid,



1,5 g Nitrosoester werden mit einem Überschuß einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung über Nacht stehen gelassen, wobei ein krystalliner Körper vom Schmp. 148° ausfällt. Durch Umlösen aus kochendem Methylalkohol entstehen schwach gelbe, tafelige Kryställchen vom Schmp. 153°. Erhalten 0,5 g. Das Nitrosoamid ist leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion sowie in warmem Äthyl- und Methylalkohol. Es zeigt die Liebermannsche Reaktion.

0,1005 g gaben 0,1114 g CO₂ und 0,0475 g H₂O.

0,1629 g gaben 49,8 ccm N bei 15° und 747 mm.

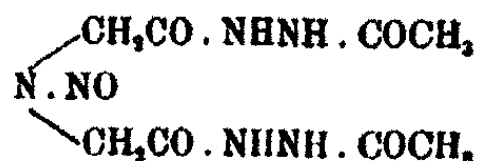
Berechnet für C₄H₆O₅N₂ (160,10):

C	29,96
H	5,03
N	35,05

Gefunden:

30,23 %
5,29 „
35,08 „

Diacetyl-nitroso-imino-diessigsäure-dihydrazid,



Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid, das aus dem Äthylester der Säure und Hydrazinhydrat in gleicher Weise, wie aus dem Methylester nach den Angaben von Curtius, Darapsky und Müller²⁾, leicht erhältlich ist, wird mit dem Doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Säureanhydrids mit absolutem Alkohol hinterbleibt ein festes, weißes Produkt. Zur Reinigung wird dasselbe mit absolutem Alkohol erhitzt und durch tropfen-

¹⁾ Ann. Chem. 138, 300 (1866); Dubsky u. Spritzmann, dies. Journ. [2] 96, 106 (1917).

²⁾ Ber. 41, 357 (1908).

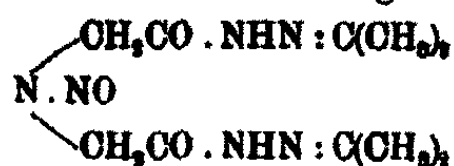
226 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

weise zugesetztes Wasser eben in Lösung gebracht. Beim teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator scheidet sich die Acetylverbindung mikrokristallinisch aus. Sie wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Schmp. 213—214° unter Schäumen nach vorheriger Bräunung. Zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion. 1 g Nitrosohydrazid gab so 0,75 g Acetylverbindung.

- I. 0,1046 g gaben 0,1851 g CO_2 und 0,0478 g H_2O .
 0,1792 g gaben 48,1 ccm N bei 20° und 760 mm.
 II. 0,1828 g gaben 85,4 ccm N bei 16° und 751 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$ (274,17):		I.	II.
C	85,01	85,23	— %
H	5,15	5,06	— "
N	80,66	80,79	80,65 "

Bis-aceton-nitroso-imino-diessigsäure-dihydrazid.

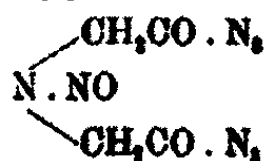


Entsteht beim Umkrystallisieren des Nitrosohydrazids aus Aceton, das bis zur Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt wird. Die Substanz muß zur Analyse mindestens dreimal aus Aceton umkrystallisiert werden, da sie sonst noch unverändertes Hydrazid enthält. Nadeln vom Schmp. 282° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und Wasser mit neutraler Reaktion. Gibt die Liebermannsche Reaktion.

- 0,0888 g gaben 0,1445 g CO_2 und 0,0540 g H_2O .
 0,1690 g gaben 47,1 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_6$ (270,20):		Gefunden:
C	44,41	44,38 %
H	6,71	6,81 "
N	31,11	31,42 "

Nitroso-imino-diessigsäure-diazid (Nitrosodiglykolamidsäureazid),

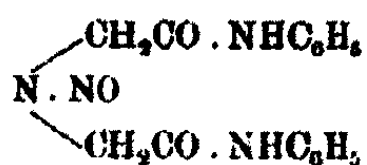


3,8 g Nitrosohydrazid und 3 g Natriumnitrit werden in wäßriger Lösung mit Äther überschichtet und unter guter

Kühlung die berechnete Menge verdünnte Salzsäure (7,2 g vom spezifischen Gewicht 1,12) zutropfen gelassen. Die Mischung wird mehrmals mit Äther im Scheidetrichter durchgeschüttelt und die gelb gefärbten ätherischen Auszüge mit Wasser gewaschen, dann kurz mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das Azid bleibt als gelbes Öl zurück, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Erhalten 4,2 g, berechnet 4,25 g. Nitrosodiglykolamidsäureazid besitzt einen scharfen Geruch und ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Äther und anderen indifferenten Mitteln. Beim Erhitzen verpufft es. Es gibt die Liebermannsche Reaktion. Durch Erwärmen mit verdünntem wässrigem Alkali wird es leicht verseift. Von einer Elementaranalyse wurde der explosiven Eigenschaften halber abgesehen.

Versetzt man Nitrosodiglykolamidsäureazid mit Hydrazinhydrat, so wird das Nitrosohydrazid vom Schmp. 174° zurück-erhalten.

Nitroso-imino-diessigsäure-dianilid,



Die getrocknete ätherische Azidlösung aus 1 g Nitrosohydrazid wird mit der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt. Es tritt Geruch nach Stickstoffwasserstoff auf, und beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibt eine feste, bräunliche Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton farblose, feine Nadeln vom Schmp. 224—225° bildet. Ausbeute 0,5 g reines Anilid. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und zeigt sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

0,1058 g gaben 0,2381 g CO₂ und 0,0481 g H₂O.

0,1822 g gaben 29,1 cem N bei 17° und 759 mm.

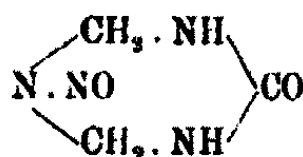
Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₄ (312,17):		Gefunden:
C	61,50	61,38%
H	5,17	5,09 „
N	17,95	18,18 „

Verhalten des Nitrosodiglykolamidsäureazids
gegen Wasser.

Nitrosodiglykolamidsäureazid wird durch heißes Wasser allmählich unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung gelöst. Bei einem solchen Versuche trat äußerst heftige Explosion ein unter völliger Zertrümmerung des Gefäßes. Wie bei allen Aziden ist die Zersetzung durch Wasser äußerst gefährvoll und eine Explosion niemals mit Sicherheit auszuschließen.¹⁾ Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die wäßrige braungelbe Lösung im Exsiccator zur Trockne verdunstet.

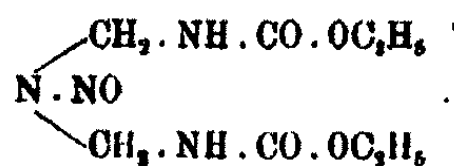
4,4 g Nitrosoazid gaben bei der Zersetzung mit Wasser 1080 ccm N gegen 1005 ccm der Theorie. Das entstandene Kohlendioxyd wurde durch Barytwasser absorbiert. Stickstoffwasserstoff trat bei der Zersetzung nur in Spuren auf. Die wäßrige Lösung hinterließ beim Eindunsten 2,5 g exsiccator-trockene Substanz.

Der so erhaltene Harnstoff



bildet eine glasige Masse. Er löst sich spielend in kaltem Wasser. Auf Zusatz von Alkohol scheidet er sich in festem, farblosem Zustande aus, verschmiert aber nach dem Absaugen auf Ton, selbst im Exsiccator, sehr schnell wieder. Die Verbindung zeigt noch die Liebermannsche Reaktion. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlensäure und Formaldehyd. Mit Salzsäure wurde Salmiak erhalten.

Urethan aus Nitrosodiglykolamidsäureazid:



4,4 g Nitrosoazid wurden mit 25 ccm wasserfreiem Alkohol am Rückflußkühler gekocht; dabei wurden 775 ccm Stickstoff erhalten (berechnet 985 ccm). Nach dem Eindampfen im

¹⁾ Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 87, 528 (1913).

Vakuumexsiccator hinterblieben 4,6 g eines dunklen Sirups, der beim Abkühlen fast völlig erstarrte. Durch Aufstreichen auf Ton erhält man ein fast farbloses, grobkristallines Produkt. Man löst dieses wiederholt in wenig kochendem Äther, filtriert Spuren einer braunen Verunreinigung ab und verdunstet im Exsiccator zur Trockne. Erhalten 2,75 g reine Substanz.

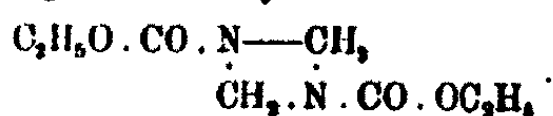
0,1227 g gaben 0,1753 g CO_2 und 0,0786 g H_2O .

0,1572 g gaben 30,0 ccm N bei 14° und 762 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ (248,17):		Gefunden:
C	38,68	38,96 %
H	6,50	6,62 "
N	22,58	22,40 "

Das Urethan bildet anisotrope, derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 70° . Es ist spielend löslich in Alkohol wie in Wasser, weniger in kaltem Äther, leicht in heißem. Auch in den anderen organischen Solventien ist es mehr oder weniger leicht löslich. Zeigt sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

Zersetzung des Urethans mit konzentrierter Salzsäure: Bildung von Anhydroformaldehydurethan,



4 g rohes Nitrosourethan wurden auf -7° abgekühlt und mit 6 g konzentrierter Salzsäure übergossen. Unter Aufbrausen entwichen 270 ccm rote Gase (Abspaltung der Nitrosogruppe). Beim Eindunsten der salzsauren Lösung im Exsiccator über Kali hinterblieben 3,8 g eines zähen, gelben Sirups. Er wurde zur völligen Entfernung anhaftender Salzsäure zweimal mit wenig Wasser gewaschen und endlich längere Zeit im Vakuum getrocknet. Das Produkt bildete danach eine amorphe, lackartige Masse. Erst nach vielen, vergeblichen Versuchen gelang es, daraus durch Lösen in viel heißem Wasser, Einengen und Impfen mit auf anderem Wege dargestelltem reinem Anhydroformaldehydurethan Krystalle zu erhalten, welche, wie angegeben, bei 102° schmolzen und auch bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigten.

I. 0,1454 g gaben 0,2544 g CO_2 und 0,0948 g H_2O .

0,1544 g gaben 20,4 ccm N bei 24° und 752 mm.

II. 0,1485 g gaben 18,5 ccm N bei 22° und 758 mm.

230 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_{14}O_4N_2$ (202,18):		I.	II.
C	41,50	41,71	— %
H	8,98	7,29	— "
N	18,86	14,58	14,65 "

Zum Vergleich wurde Anhydroformaldehydurethan nach Conrad und Hock¹⁾ durch Kondensation von Formaldehyd und Urethan dargestellt. Das dicke, ölige Rohprodukt blieb aber auch nach der vorgeschriebenen Behandlung mit Eisessig und Essigsäureanhydrid beim Eingießen in Wasser zunächst flüssig; erst durch Aufnehmen des Öles in viel heißem Wasser und Einengen der Lösung konnten farblose, harte, Krystalle von den angegebenen Eigenschaften erhalten werden.

Bei der Zersetzung des Nitrosourethans mit verdünnter Salzsäure in der Wärme unter Druck tritt völlige Hydrolyse ein:

0,1536 g Nitrosourethan wurden in einer Bombe mit 8 cm verdünnter Salzsäure übergossen. Die Substanz löste sich dabei unter starker Gasentwicklung klar auf; eine Entwicklung roter Dämpfe oder Geruch nach Formaldehyd war nicht wahrzunehmen. Die zugeschmolzene Bombe wurde nunmehr 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck vorhanden. Die gelbliche Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen auf dem Wasserbade 0,0841 g Salmiak; für die Abspaltung von 3 Mol. Ammoniak berechnen sich 0,0994 g Salmiak. Ein Teil des gebildeten Ammoniaks wird somit offenbar durch die salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

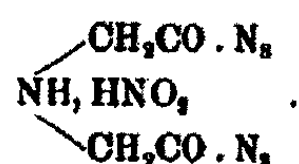
In analoger Weise wird das Nitrosourethan auch beim Kochen mit Barytlauge völlig gespalten:

1,25 g reines Nitrosourethan wurden mit einer filtrierten Lösung von 12,6 g Barythydrat in der 10 fachen Menge Wasser am absteigenden Kühler langsam erwärmt. Die Substanz löste sich zunächst auf, dann färbte sich die Flüssigkeit gelb, während zugleich Bariumcarbonat ausfiel und Ammoniakgas entwich. Die Lösung wurde bis fast zur Trockne destilliert, mit Wasser verdünnt und nochmals eingekocht. Das ent-

¹⁾ Ber. 38, 2207 (1903).

wickelte Ammoniak wurde durch überschüssige verdünnte Salzsäure absorbiert. Das salzsaure Destillat gab beim Eindampfen 0,44 g Salmiak (berechnet 0,8 g). Das in der rückständigen Flüssigkeit abgeschiedene Bariumcarbonat wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet; erhalten 1,7 g (berechnet für die Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd 1,97 g). Das Filtrat vom Bariumcarbonat wurde zur Trockne eingedampft; in dem Rückstand konnte Nitrit durch die üblichen Reaktionen nicht nachgewiesen werden.

Imino-diessigsäure-diazid-nitrit
(Nitrit des Diglykolamidsäureazids),



Das Trihydrochlorid des Diglykolamidsäurehydrazids (S. 217) wird in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter starkem Abkühlen die berechnete Menge Natriumnitritlösung zutropfen gelassen. Jeder Tropfen erzeugt unerwarteterweise eine lebhaft Stickstoffentwicklung. Nach dem Durchschütteln mit Äther wird im Scheidetrichter getrennt und die mit Chlorcalcium etwas getrocknete Schicht im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali schnell eingedunstet. Es hinterbleibt ein im Gegensatz zu dem flüssigen, gelben Nitrosoazid in schönen Nadeln krystallisierendes farbloses Salz. Ausbeute nur 0,8 g aus 2,7 g Hydrazidchlorid. Da der Körper beim Erhitzen verpufft, wurde von einer Kohlenwasserstoffbestimmung abgesehen.

0,0978 g gaben 41,6 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_6$ (280,18):	Gefunden:
N 48,70	48,48 %.

Dieses Azidnitrit verändert sich im Exsiccator nach einigen Tagen unter Verschmieren. Ob dasselbe beim Kochen mit Alkohol in das S. 228 beschriebene Nitrosourethan übergeht, konnte noch nicht festgestellt werden. Dunstet man die ätherische Lösung der Substanz mit etwas Anilin im Exsiccator ein, so hinterbleibt ein gefärbtes Produkt, das nicht ganz ein-

232 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

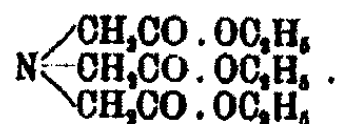
heitlich ist. Aus heißer Acetonlösung fällt beim Abkühlen Nitrosodiglykolamidsäureanilid vom Schmp. 224—225° aus.

Nitrilo-triaceto-nitril (Triglykolamidsäurenitril),



Das Nitril wurde nach den Angaben von Eschweiler¹⁾ dargestellt. Hält man dabei, wie wir nach vielen Versuchen fanden, das Gemisch von Blausäure, Hexamethylentetramin und Salzsäure eine Zeitlang auf 42°, so ist das Nitril in ca. 1/2 Stunde nahezu vollständig auskrystallisiert. Man läßt am besten noch über Nacht stehen und erhält so nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser aus 150 g Blausäure 120 g reines Nitril von den angegebenen Eigenschaften.

Nitrilo-triessigsäure-triäthylester
(Triglykolamidsäureester),



Zunächst wurde versucht, das Nitrolotriacetonitril in ganz analoger Weise wie das Iminodiacetonitril durch direkte Veresterung mit Alkohol und Salzsäure in den entsprechenden Ester überzuführen. 50 g Nitril lieferten auf diesem Wege aber nur 7 g rektifizierten Ester. Mit besserem Erfolg wurde aus dem Nitril zuerst Triglykolamidsäure dargestellt und diese sodann mit alkoholischer Salzsäure esterifiziert.

90 g Nitril werden mit 350 g Barythydrat und 2 Liter Wasser 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Auf Zusatz von 208 g 39 prozent. Salzsäure fällt die Säure aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden über 90 g erhalten.

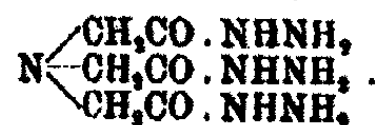
20 g Triglykolamidsäure werden mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und unter Wasserkühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Abdestillieren der alkoholischen Salzsäure im Vakuum auf dem Wasserbade wird der zurückbleibende Sirup mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und der

¹⁾ Ann. Chem. 278, 233 (1894).

Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 233

Ester mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des letzteren gingen 16 g Ester bei 182—183° und 14—15 mm als klares Öl über.

Nitrilo-triessigsäure-trihydrazid
(Triglykolamidsäurehydrazid),



Triglykolamidsäureester wird mit Hydrazinhydrat (geringer Überschuß) mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Aus der entstandenen homogenen Lösung wird das überschüssige Hydrazin und der Alkohol im Vakuum abdestilliert, worauf das Hydrazid als zäher Sirup hinterbleibt. Letzterer wird im Vakuumexsiccator glasig hart. Der hygroskopische Körper löst sich spielend in Wasser; in Äther und absolutem Alkohol ist er unlöslich. Beim Umfällen aus verdünntem heißem Alkohol erhält man die Substanz regelmäßig als Sirup zurück.

Durch Erhitzen von Triglykolamidsäureester mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° wird das gleiche Trihydrazid erhalten.

Tetrahydrochlorid. Rührt man das sirupöse Hydrazid mit alkoholischer oder ätherischer Salzsäure an, so fällt das Chlorhydrat sofort als weißer, fester Körper aus. Das Salz ist stark hygroskopisch und in Wasser unter Aufquellen löslich, in Alkohol und Äther unlöslich. Es schmilzt ganz unscharf unter starker Gasentwicklung.

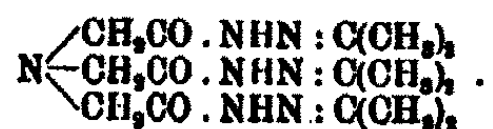
0,1842 g gaben 29,7 ccm N bei 18° und 759 mm.

0,2019 g gaben 0,3145 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_7 \cdot 4\text{HCl}$ (379,06): Gefunden:

N	25,87	26,00 %
Cl	37,42	38,53 „

Tri-aceton-nitrilo-triessigsäure-trihydrazid, .



Entsteht unter Wärmeentwicklung beim Anrühren des sirupösen Hydrazids mit Aceton als fester, weißer Körper.

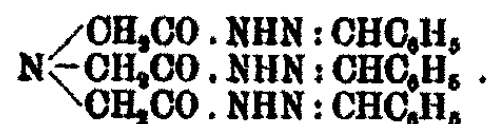
234 Curtius: Hydrazide u. Azide organischer Säuren.

Aus Aceton unter vorsichtigem Zusatz von Wasser krystallisiert die Substanz in farblosen Stäbchen, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, nicht in Äther. Aus 4 g sirupösem Hydrazid wurden 1,5 g umkrystallisierte Acetonverbindung erhalten.

0,1785 g gaben 0,8841 g CO_2 und 0,1240 g H_2O .
0,1338 g gaben 33,2 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_7$ (353,29):		Gefunden:
C	50,95	51,05 %
H	7,70	7,77 "
N	27,76	28,05 "

Tri-benzal-nitrilo-triessigsäure-trihydrazid,

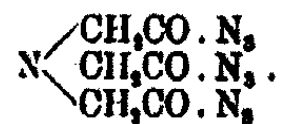


Der rohe Hydrazidsirup wird in reichlich Wasser gelöst und mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Ein harziges, halb festes Produkt scheidet sich ab, das noch mit Benzaldazin durchsetzt ist. Zur Trennung von letzterem wird die Masse längere Zeit im Soxhlet mit Äther extrahiert und das zurückbleibende Pulver mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Schmp. 206° unter Zersetzung. Da die amorphe Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, wurde sie in dieser Form analysiert. Ausbeute aus 5 g Sirup 1,5 g Benzalverbindung.

I. 0,1916 g gaben 32,0 ccm N bei 15° und 754 mm.
II. 0,1450 g gaben 24,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_7$ (497,29):		I.	II.
N	19,72	19,80	19,34 %

Nitrilo-triessigsäure-triazid,



5 g salzsaures Triglykolamidsäurehydrazid wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung und Umschütteln eine wäßrige Lösung von 4,5 g Natriumnitrit langsam zutropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen

rief starke Gasentwicklung hervor. Gegen Ende der Reaktion schieden sich aus der wäßrigen Flüssigkeit weiße Flocken aus.

Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieb obiges Triazid in Form kleiner, sehr explosiver Blättchen. Diese gaben, in Äther gelöst, auf Zusatz von Anilin das entsprechende Trianilid, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 237—238° unter vorherigem Sintern und Braunfärbung schmolz.

Die aus der wäßrigen Flüssigkeit abgeschiedenen weißen Flocken wurden beim Absaugen klebrig, beim Liegen an der Luft aber wieder fest. Das Produkt war nicht explosiv, zeigte aber beim Kochen mit Wasser Gasentwicklung und spaltete bei der Verseifung mit Natronlauge noch Spuren von Stickstoffwasserstoff ab. Schmelzpunkt ganz unscharf bei 180 bis 210° unter Braunfärbung und Zersetzung. Die Substanz bedarf noch der näheren Untersuchung.

Mitteilung aus dem chem. Laborator. der Universität
Frankfurt; Institut des physikalischen Vereins.

Beitrag zur Kenntnis des Cevadins;

von

Martin Freund und Adolf Schwarz.

Dritte Mitteilung.¹⁾

Auf der Hauptversammlung deutscher Chemiker im Jahre 1909 in Frankfurt a/M. habe ich in einem Vortrage über neuere Forschungen auf dem Gebiete der Alkaloide zum Schluß das Cevadin kurz erwähnt. Auf Grund von Versuchen, welche mein Privatassistent Herr Dr. E. Wassermann ausgeführt hatte, habe ich als deren Resultat mitgeteilt, daß Cevin bei erschöpfender Methylierung neben Trimethylamin zwei stickstofffreie Körper und zwar Chinasäure und ein krystallisiertes Produkt vom Schmp. 93—94° und der Zusammensetzung $C_{25}H_{31}O_6$ liefere. Ferner wurde, nach Versuchen von E. Wassermann, angegeben, daß sich Cevin beim Erhitzen mit Barytwasser unter Druck aufspalte, wobei eine gut krystallisierende Aminosäure von der Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_2$ entstünde, die sich leicht esterifizieren lasse.

Diese Angaben sind in Referaten in der Chemiker-Zeitung 1909, S. 1042 und in der Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker 22, 2472 (1909) zum Abdruck gelangt. Sie sind auch in das Werk von Winterstein und Trier, „Die Alkaloide“ (Berlin, Bornträger Verlag 1910, S. 232) übergegangen.

Ich habe nun die betreffenden Versuche im Laufe der letzten Jahre gemäß den Vorschriften von E. Wassermann von verschiedenen Seiten, insbesondere durch Herrn Dr. Cesare Finzi und Herrn cand. chem. Adolf Schwarz wiederholen

¹⁾ Erste Mitteilung von M. Freund und Heinrich P. Schwarz, Ber. 32, 800 (1899); zweite Mitteilung von M. Freund, Ber. 37, 1946 (1904).

Freund u. Schwarz: Beitr. z. Kenntn. d. Cevadins. 237

lassen. Da es dabei niemals gelungen ist, die oben erwähnten Resultate wieder zu erhalten, so sind die diesbezüglichen Angaben aus der Literatur zu streichen.

Was den Abbau des Cevins bei der Alkylierung betrifft, so möchte ich folgendes feststellen.

(Nach Versuchen von Herrn Adolf Schwarz.)

Cevinjodmethylat.

Dasselbe ist bereits von M. Freund und Heinrich P. Schwarz¹⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine ätherische Cevinlösung und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther dargestellt worden. Dabei kam es wasserfrei heraus von der Zusammensetzung $C_{27}H_{43}NO_8 \cdot CH_3J$ und zeigte den Zersetzungspunkt $240-250^\circ$. Bei der Darstellung in etwas größerem Maßstabe wurden 10 g Cevin und 20 g Jodmethyl auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt (40 Minuten), wobei Lösung eintrat. Der krystallinische Verdunstungsrückstand, in wenig heißem Wasser gelöst, lieferte beim Erkalten Krystalle (10,2 g gleich 98% der Theorie) vom Zersetzungspunkt 257° , welche die Zusammensetzung $C_{27}H_{43}NO_8 \cdot CH_3J + 2H_2O$ haben.

Zur Analyse wurde mehrere Male aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

0,1467 g gaben 0,2615 g CO_2 und 0,0996 g H_2O .

0,1693 g gaben 3,15 ccm N bei 10° und 748 mm.

0,2176 g gaben 0,0783 g AgJ.

0,2324 g verloren bei 180° 0,0125 g H_2O .

Ber. für $C_{27}H_{43}NO_8 \cdot CH_3J + 2H_2O$ (687,38):			Gefunden:
C	48,88		48,61 %
H	7,88		7,60 „
N	2,04		2,20 „
J	18,47		18,20 „
$2H_2O$	5,24		5,38 „

Des-N-Methylcevin.

Bei dem Entjoden des Cevinjodmethylats ist darauf zu achten, daß eine genaue äquivalente Menge von Silberoxyd in der Kälte angewandt und die Lösung der Ammoniumbase mit

¹⁾ Ber. 28, 804 (1899).

einer bestimmten Menge Ätzkali verkocht wird. Die Des-Base krystallisiert bei Siedehitze aus. Wird zum Entjoden mehr Silberoxyd und zum Verkochen mehr Alkali angewandt, so erhält man ein braunes, zähes Öl, das beim Erkalten zu einer braunen, festen Masse erstarrt.

Folgende Vorschrift ergab zur Darstellung der krystallisierenden Des-Base die besten Resultate:

10 g Cevinjodmethylat, das aus Wasser umkrystallisiert worden war, wurden mit 30 ccm Wasser in der Kälte in einem Mörtel verrieben und hierin Silberoxyd eingetragen, das durch Fällen von 2,5 g Silbernitrat mit 10 prozent. Natronlauge und folgendem Auswaschen hergestellt war. Das Jodmethylat ging in Lösung, während sich das Silberoxyd in gelbes Jodsilber verwandelte. Es wurde vom Jodsilber abgesaugt und das Filtrat mit 10 g festem Ätzkali gekocht. In der Hitze schieden sich Blättchen ab, die noch heiß abgesaugt und auf Ton im Exsiccator getrocknet wurden. Ausbeute: 4,5 g gleich 57,2% der Theorie. Wird das alkalische Filtrat nach Zusatz von mehr Stangenalkali gekocht, so scheidet sich ein braunes, zähes Öl ab, das in der Kälte rasch erstarrt.

Die krystallisierte Des-N-Methylcevinbase ist in Alkohol, Chloroform und Ligroin unlöslich. Jeder Versuch, dieselbe umzukrystallisieren, mißlang. Löst man sie in Essigsäure und gibt Ätznatron zu, so scheidet sich beim Erwärmen die Base in glänzenden Schuppen ab vom Zersetzungspunkt 277° , vorher bei 270° erweichend. An der Luft zieht die Base begierig Kohlensäure an und geht dabei in das Bicarbonat über.

Zu den folgenden Analysen diente ein auf Ton an der Luft getrocknetes Präparat.

0,1249 g gaben 0,2740 g CO_2 und 0,0923 g H_2O .

0,1786 g gaben 3,7 ccm N bei 16° und 754 mm.

0,1292 g gaben 2,84 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ (585,39):		Gefunden:
C	59,45	59,93 %
H	8,09	8,27 „
N	2,39	2,50 2,54 %

Trocknet man die Substanz auf Ton im Exsiccator über Ätzkali, so erhält man die freie Base in reinem Zustande, welche folgende Werte lieferte:

0,1149 g gaben 0,2620 g CO₂ und 0,0884 g H₂O.

0,2014 g gaben 4,4 ccm N bei 18° und 755 mm.

0,8274 g, im U-Rohre im Schwefelsäurebade auf 180° erwärmt, während durch die Röhre ein langsamer Luftstrom, der sorgfältig von Kohlensäure befreit war, gesaugt wurde, verloren 0,0265 g H₂O.

Berechnet für C₁₈H₁₅NO₆·H₂O (541,89): Gefunden:

C	62,07	62,19 %
H	8,75	8,61 "
N	2,59	2,55 "
H ₂ O	3,88	3,20 "

Die Base liefert gut krystallisierende Salze, deren wäßrige Lösung durch Ammoniak oder Soda auch beim Erwärmen nicht gefällt wird. Auch bei Zusatz von Alkali bleibt die Lösung in der Kälte klar und scheidet erst beim Aufkochen die freie Base ab. Wenn man die methylalkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Silberoxyd behandelt, so erhält man ein alkalisch reagierendes Filtrat, das beim Verdunsten eine ölige Masse hinterläßt, die auf Zusatz von Alkali beim Erhitzen die krystallisierte Base abscheidet, ein Verhalten, welches auf das Vorliegen zweier tautomerer Formen, einer wahren Ammoniumbase und einer Pseudobase, hinweist.

Jodhydrat des Des-N-Methylcevins.

Die Des-Base wurde in wenig 50 prozent. Essigsäure gelöst und in der Kälte mit festem Jodnatrium versetzt. Beim gelinden Erwärmen krystallisiert das Jodhydrat aus, das sich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren läßt. Zersetzungspunkt: 256°.

Zur Analyse wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und die krystallwasserhaltige Substanz im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

0,1566 g gaben 0,2873 g CO₂ und 0,1030 g H₂O.

0,2819 g gaben 3,82 ccm N bei 19° und 751 mm.

0,1521 g gaben 0,0527 g AgJ.

0,8128 g verloren bei 120° 0,0239 g H₂O.

0,7151 g verloren bei 125° 0,0201 g H₂O.

Berechnet für C₁₈H₁₅NO₆·HJ·H₂O (669,82): Gefunden:

C	50,20	50,04 %
H	7,23	7,36 "
N	2,08	1,90 "
J	18,97	18,73 "
H ₂ O	2,69	2,94 2,81 %.

240 Freund u. Schwarz: Beitr. z. Kenntn. d. Cevadins.

Analyse der krystallwasserfreien Substanz (ca. 3 Stunden bei 130° getrocknet):

0,1942 g gaben 0,8641 g CO₂ und 0,1289 g H₂O.

0,2052 g gaben 8,8 ccm N bei 17° und 758 mm.

0,1272 g gaben 0,0460 g AgJ.

Berechnet für C₂₃H₂₅NO₆ · HJ (651,80): Gefunden:

C	51,59	51,18 %
H	7,12	7,42 „
N	2,20	2,18 „
J	19,49	19,54 „

Bromhydrat des Des-N-Methylcevincs.

Die Des-Base wurde in wenig 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Bromkaliumlösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen krystallisiert beim Stehen und Reiben das Bromhydrat aus, das sich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren läßt. Zersetzungspunkt 271—273°

Zur Krystallwasserbestimmung wurde ein aus verdünntem Methylalkohol erhaltenes und im Vakuum zur Konstanz getrocknetes Präparat auf 135° erhitzt.

0,8659 g (vakuumtr.) verloren bei 135° 0,0981 g H₂O.

Ber. für C₂₃H₂₅NO₆ · HBr · H₂O (624,81): Gefunden:
H₂O 2,89 2,68 %.

Das Brom der krystallwasserfreien Substanz wurde auf titrimetrischem Wege nach Volhard¹⁾ mit n/10-Silbernitrat- und n/10-Ammonrhodanidlösung bestimmt.

0,0599 g verbrauchten 0,98 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C₂₃H₂₅NO₆ · HBr (606,29): Gefunden:
Br 13,18 13,23 %.

Chlorhydrat des Des-N-Methylcevincs.

Die Des-Base wurde in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und alkoholische Salzsäure zugegeben. Hierbei trat Lösung ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade krystallisiert das Chlorhydrat aus. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, zer-
setzt es sich im Röhrchen bei 258—261°.

¹⁾ Nach Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. II, Leipzig und Wien 1918 (6. Aufl.), S. 608.

0,1683 g (vakuumtr.) 0,8716 g gaben CO_2 und 0,1286 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_8 \cdot \text{HCl}$ (559,84):		Gefunden:
C	60,02	60,22 %
H	8,28	8,21 „

Pikrat des Des-N-Methylcevin.

Die Des-Base wurde in wäßriger, methylalkoholischer Pikrinsäurelösung unter Erwärmen gelöst. Nach längerem Stehen scheidet sich das Pikrat aus, das aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert werden kann.

Zur Krystallwasserbestimmung wurde die umkrystallisierte, im Vakuum zur Konstanz getrocknete Substanz auf 180° erwärmt.

0,0886 g (vakuumtr.) verloren bei 180° 0,0052 g H_2O .

Ber. f. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{O}$ (806,47):		Gef.:
$3\text{H}_2\text{O}$	6,70	6,22 %

0,0786 g, getrocknet bei 180° , gaben 5,0 ccm N bei 18° u. 758 mm.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ (752,42):		Gefunden:
N	7,45	7,44 %

Einwirkung von Jodmethyl auf das Des-N-Methylcevin.

1 g Des-Base wurden mit 8 g Jodmethyl 4 Stunden in der Bombe auf $60-70^\circ$ erhitzt. Das Reaktionsprodukt, in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, erwies sich durch den Schmp. 255° und die sonstigen Eigenschaften als das Jodhydrat der angewandten Des-Base.

Auch bei Abänderung der Versuchsanordnung konnte immer nur die Bildung des Jodhydrats nachgewiesen werden. In der Bombe trat bei 100° vollständige Zersetzung ein.

Versuche mit Toluolsulfosäuremethylester oder Dimethylsulfat, Anlagerung von Methyl am Stickstoff zu erzielen, verliefen ergebnislos.

Da bei dem Übergang eines quaternären Ammoniumjodids in eine Des-Base gewöhnlich Bildung einer Doppelbindung eintritt, so wurde die Substanz nach den verschiedensten Methoden zu hydrieren versucht, ohne daß eine Veränderung der Des-Base konstatiert werden konnte.

Auch die Hydrierung des Des-N-Methylcevin nach Paal ergab keine Wasserstoffaufnahme.

Bei der Einwirkung von Bromcyan auf das Des-N-Methylcevin in Chloroformlösung bei Siedetemperatur entstand eine Substanz, die sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als das Bromhydrat der Des-Base erwies.

Die Prüfung des Des-N-Methylcevins auf das Vorhandensein von Ketogruppen durch Erhitzen mit Phenylhydrazin zum Sieden fiel negativ aus; der Rückstand erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Eine weitere Probe der Des-Base wurde mit Hydroxylaminchlorhydratlösung gekocht, die Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht, wobei kein Niederschlag auftrat. Beim Kochen, nach Zusatz von etwas festem Ätzkali, fiel die unveränderte Des-Base aus.

Auch Semicarbazid und Thiosemicarbazid ergaben keine Einwirkung.

Versuche zur Oxydation des Des-N-Methylcevins verliefen sämtlich ergebnislos: Perhydrol griff nicht an, während Chromsäure eine vollständige Zersetzung bewirkte.

Öliges Des-N-Methylcevin.

Wird die bei der Darstellung der krystallisierten Des-Base gewonnene, abfiltrierte Lauge mit viel Alkali versetzt und stark gekocht, so scheidet sich ein zähes, hellgelbes Öl ab, das bald erstarrt. Versuche, es umzukrystallisieren, mißlingen. Beim Digerieren dieser Substanz mit Jodmethyl auf dem Wasserbade trat keinerlei Einwirkung ein.

Im Anschluß hieran seien einige Notizen über die Untersuchung des Cevadins und Cevins kurz mitgeteilt.

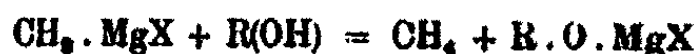
Cevadin konnte weder mit kolloidaler Palladiumlösung und Wasserstoff nach Paal noch elektrolytisch nach Tafel reduziert werden. Bromcyan blieb auf Acetylcevin ohne Einwirkung.

Bei der Oxydation des Cevins in acetonischer Lösung mit fein verriebenem Kaliumpermanganat wurde ein Sirup erhalten, der in keine analysierbare Form zu bringen war; ebenso wenig ergab Chromsäure ein faßbares Produkt. Beim Erwärmen des Cevins mit konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure, sowie bei der Oxalsäureschmelze trat vollständige Zersetzung ein. Nach Paal ließ sich das Cevin ebenfalls nicht

reduzieren; Bromlauge bildet nur das Natriumsalz; mit Phosphorpentachlorid trat Zersetzung ein. Bromcyan blieb auf Dibenzoylcevin ohne Einwirkung.

Eine Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen im Cevadin, Cevin und Dibenzoylcevin nach Th. Zerewitinoff¹⁾ hatte folgendes Ergebnis:

Die Substanz wurde in wasserfreiem Pyridin gelöst und eine aus iso-Amylätber, Magnesium und Jodmethyl bereitete Grignard-Lösung zugegeben. Das nach der allgemeinen Gleichung



entwickelte Methan wurde über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Es entsprechen nun 16 g Methan 17 g Hydroxyl. $V \cdot 0,000719$ g Methan, wobei V das gemessene Gasvolumen (reduziert auf 0° und 760 mm Druck) und 0,000719 g das Gewicht eines Kubikzentimeter Methans von 0° und 760 mm ist, entsprechen dann $\frac{17 \cdot V \cdot 0,000719}{16}$ g Hydroxyl. Ist S die angewandte Substanzmenge, so ist der Prozentgehalt an Hydroxyl x :

$$S : \frac{17 \cdot V \cdot 0,000719}{16} = 100 : x, \quad x = \frac{17 \cdot 0,000719 \cdot 100}{16} \cdot \frac{V}{S},$$

$$x = 0,0764 \cdot \frac{V}{S}.$$

Bei der Korrektur des Barometerstandes zieht man nun 16 mm ab, da dies die Dampfspannung des Pyridins bei etwa 20° ist.

Nach einer Prüfung des Verfahrens an Salicylsäure, bei der 25,18 % Hydroxyl gleich 2,04 Hydroxylgruppen im Molekül gefunden wurden, während die Theorie für zwei Hydroxylgruppen 24,64 % (OH) verlangt, wurden Cevadin, Cevin und Dibenzoylcevin auf vorhandene Hydroxylgruppen untersucht.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Cevadin wurde mehrere Male mit Wasser gekocht, um den Krystallalkohol zu entfernen, abgesaugt und bei 180° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Cevadin $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{NO}_6$ schmolz bei 205°.

Das Cevin $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_6$ wurde mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert und bei 110°

¹⁾ Ber. 40, 2028 (1907).

244 Freund u. Schwarz: Beitr. z. Kenntn. d. Cevadins.

zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmp. nach vorhergehendem Sintern 197°.

Das Dibenzoylcevin $C_{41}H_{61}NO_{10}$ war Analysensubstanz vom Schmp. 195°.

Substanz	Gewicht der Substanz	Gemessenes Gasvolumen			Reduziert auf 0° und 760 mm	Prozentgeb. an Hydroxyl		Hydroxylzahl im Molekül	
		ccm CH_4	Temp.	Druck		gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
Cevadin, $C_{22}H_{49}NO_9$ (591,65)	0,2020	84,0	18°	755	31,03	11,70	11,5	4,07	4
	0,2240	87,8	22	749	33,74	11,51		4,00	
	0,1920	80,9	22	749	27,58	11,58		4,08	
	0,3182	51,6	22	749	46,08	11,10		3,87	
					Mittel:	11,47	11,5	3,99	4
Cevin, $C_{21}H_{43}NO_9$ (509,35)	0,2200	63,4	20°	753	57,29	19,90	20,08	5,96	6
	0,2204	61,4	17	760	56,59	19,61		5,88	
	0,1974	58,8	17	750	53,46	20,22		6,05	
	0,1668	49,0	20	753	44,09	20,19		6,05	
					Mittel:	19,98	20,08	5,99	6
Dibenzoyl- cevin, $C_{41}H_{61}NO_{10}$ (717,42)	0,0894	27,0	23°	750	24,2	30,7	19,78	5,72	6
	0,2236	68,0	31	750	56,6	19,3		6,18	
	0,1240	36,8	23	749	32,8	20,2		5,86	
	0,1166	38,0	23	754	30,0	19,7		6,01	
					Mittel:	20,0	19,78	5,98	6

Hiernach enthält das Cevadin vier, das Cevin sechs Hydroxylgruppen, während sich durch Acetylierung bzw. Benzoylierung nur eine bzw. zwei Hydroxylgruppen nachweisen lassen. Statt der erwarteten vier Hydroxylgruppen im Dibenzoylcevin ergab die Bestimmung die Anwesenheit von sechs Gruppen, was vorläufig nicht zu erklären ist.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co.
in Miltitz bei Leipzig.

Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls;

von

Heinrich Walbaum.

Das japanische Pfefferminzöl, welches bereits mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen ist¹⁾, enthält in seinen hochsiedenden Fraktionen Bestandteile unbekannter Zusammensetzung von starkem, anhaftendem Geruch.

Um diese kennen zu lernen, wurde der Nachlauf, welcher beim Fraktionieren einer größeren Menge dieses Öles im Fabrikbetriebe zurückgeblieben war, untersucht. Er ist ein bräunliches, etwas dickflüssiges Öl von folgenden Konstanten: Siedeverhalten: 250–310° bei mittlerem Atmosphärendruck; d_{15}^0 0,9490; α_D^{20} $-6^0 10'$; S.Z. 5,4; E.Z. 100; E.Z. nach der Acetylierung 158.

Da die Verseifungszahl einen ziemlich hohen Estergehalt anzeigte, wurden 10 kg des Nachlauföles mit alkoholischem Kali verseift und mit Wasserdampf destilliert.

Während das unverseifte Öl sehr schwer flüchtig war, verdampfte jetzt mit dem Wasser in reichlicher Menge ein Öl, welches sich beim Abkühlen der Dämpfe teils auf dem Wasser abschied, teils darin auflöste und durch Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde.

Nachdem man aus dem verseiften Produkt auf diese Weise 900 g Öl abgetrennt hatte, wurde die Destillation abgebrochen und das Öl untersucht.

Hexylalkohol, β, γ -Hexenol.

Im luftverdünnten Raum mehrmals fraktioniert destillierte der größte Teil des Öles zwischen 50–56° bei 9 mm und lieferte schließlich eine einheitliche Verbindung von folgenden

¹⁾ E. Gildemeister, Die ätherischen Öle. 1916, Bd. III, S. 573.

246 Walbaum: Beitr. z. Kenntn. d. japan. Pfefferminzöls.

Eigenschaften: Siedepunkt $55-56^\circ$ bei 9 mm; $156-157^\circ$ bei mittlerem Atmosphärendruck; d_{15}° 0,8508; α_D $-0^\circ 10'$; n_{D20}° 1,48030; E.Z. nach der Acetylierung 386,2. Eine Lösung der Substanz in Chlorkohlenstoff absorbierte lebhaft Brom ohne Bildung von Bromwasserstoff; 1,48 g Substanz addierten 1,6 g Brom, 2 Atome Brom berechnet auf $C_8H_{12}O$.¹⁾

Die Elementaranalyse gab ebenfalls auf $C_8H_{12}O$ stimmende Werte.

0,1478 gaben 0,3892 g CO_2 und 0,1612 g H_2O .

Berechnet für $C_8H_{12}O$:		Gefunden:
C	71,94	71,83 %
H	12,08	12,11 "

Der durch Verseifung des im japanischen Pfefferminzöl vorkommenden hochsiedenden Esters erhaltene alkoholische Bestandteil hat somit die Zusammensetzung eines Hexylenalkohols. Er ist ein farbloses Öl von ziemlich starkem Geruch, der in großer Verdünnung an Gras und frisches Laub erinnert.

Die Lage der Doppelbindung im Molekül des Alkohols konnte durch Oxydation mit Kaliumpermanganat festgestellt werden. 100 g des Alkohols im Rührwerk mit 20 Litern Wasser unter Beigabe von 150 g Pottasche vermischt, wurden in der Kälte langsam mit 64 Litern einer einprozentigen Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert. Aus der abfiltrierten und eingedampften Lösung ließen sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Äther 25 g einer flüssigen Säure gewinnen, die zum größten Teil bei $140-145^\circ$ siedete und wie Propionsäure roch. In den um 100° siedenden Anteilen war etwas Ameisensäure nachweisbar. 11,5 g der durch wiederholtes Destillieren gereinigten Hauptfraktion zeigten folgende Konstanten: Siedep. $140-145^\circ$; d_{15}° 1,0019; α_D $\pm 0^\circ$; n_{D20}° 1,38667. Bei der reinen Propionsäure des Handels wurde gefunden: d_{15}° 1,0020; α_D $\pm 0^\circ$; n_{D20}° 1,38667. Die Titration der Säure mit $n/2$ KOH ergab die Säurezahl S.Z. 755,1, entsprechend 99,78% Propionsäure.

¹⁾ Das Bromid ist flüssig und nicht ohne Zersetzung destillierbar; beim Erwärmen mit alkoholischem Kali bildet sich daraus ein neuer, bromfreier Alkohol, wahrscheinlich $C_8H_{16}O$, von folgenden Konstanten: Siedep. $72-73^\circ$ bei 15 mm; $167-168^\circ$ bei 760 mm; d_{15}° 0,8686; α_D $\pm 0^\circ$; n_{D20}° 1,45112; sein α -Naphthylurethan schmilzt bei $105-106^\circ$.

Das aus Wasser umkrystallisierte Silbersalz enthielt die für Propionsäure berechnete Silbermenge.

- I. 0,2766 g gaben 0,1650 g Ag.
- II. 0,3081 g gaben 0,1206 g Ag.
- III. 0,1994 g gaben 0,1184 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_3H_5O_2Ag$		I.	II.	III.
Ag	59,66	59,72	59,87	59,38 %.

Ein Teil der Propionsäure wurde durch Erhitzen des Ammoniaksalzes im geschlossenen Rohr auf 240° in das Propionamid übergeführt, welches in Übereinstimmung mit dem aus der reinen Propionsäure des Handels dargestellten Amid bei $78-79^\circ$ (aus Benzol) schmolz. Eine Mischprobe zeigte denselben Schmelzpunkt.

Bei der Oxydation des Hexylenalkohols mittels Chromsäure wurde in geringer Ausbeute Hexylenaldehyd und Hexylensäure erhalten. Der aus 50 g Hexylenalkohol beim Schütteln mit einer Lösung von Natriumbichromat und Schwefelsäure entstandene Hexylenaldehyd destillierte von $140-155^\circ$, gab mit fuchsin-schwelliger Säure eine Rotfärbung und bildete ein Semicarbazon, welches, aus Benzol umkrystallisiert, bei 163° schmolz, aber bisher noch nicht ganz rein erhalten werden konnte.

Bei dieser Oxydation bildet sich als Nebenprodukt Hexylensäurehexylester, aus welchem durch Verseifen mit alkoholischem Kali und nachfolgende Zerlegung der Verseifungslauge mit Schwefelsäure die Hexylensäure abgeschieden wurde.

Die als Öl ausfallende Säure destillierte bei mittlerem Atmosphärendruck von $215-218^\circ$, erstarrte im Kältegemisch, wurde jedoch bei Zimmertemperatur wieder flüssig. Das Silbersalz ließ sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und bildete weiße, kleine Krystalle.

- I. 0,1882 g gaben 0,0916 g Ag.
- II. 0,1634 g gaben 0,0794 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_{11}O_2Ag$		I.	II.
Ag	48,87	48,67	48,59 %.

Da nach Fittig¹⁾ die γ, β -Hexylensäure beim Kochen mit Alkalien sich in die α, β -Hexylensäure umlagert, so ist an-

¹⁾ Ann. Chem. 283, 56, 117, 118 (1894).

248 Walbaum: Beitr. z. Kenntn. d. japan. Pfefferminzöls.

zunehmen, daß die hier erhaltene Säure, wofür auch das Verhalten im Kältgemisch spricht, zum größten Teil aus der α, β -Säure besteht, für welche Fittig den Siedep. $216-217^\circ$ und den Schmp. 33° gefunden hat. Aus der Bildung der Propionsäure und Hexylensäure bei der Oxydation ergibt sich, daß der aus japanischem Pfefferminzöl gewonnene Hexylalkohol β, γ -Hexenol ist, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

Phenyllessigsäure.

Um zu ermitteln, mit welcher Säure das β, γ -Hexenol gebunden im japanischen Pfefferminzöl sich vorfindet, wurde die Verseifungslauge nach dem Abdestillieren des Hexenols mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein alsbald erstarrendes Öl abschied. Die abfiltrierte, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigte Substanz hatte den bekannten Geruch der Phenyllessigsäure und schmolz wie diese bei 76° . Eine Mischprobe mit synthetischer Phenyllessigsäure zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes an. Die Titration mit $n/2$ -KOH ergab die Säurezahl S.Z. 411,5, entsprechend 99,9% Phenyllessigsäure.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde die Säure durch Erhitzen ihres Ammoniaksalzes im geschlossenen Rohr auf 240° in das Amid übergeführt. Der Schmelzpunkt des aus heißem Wasser umkristallisierten Phenylacetamids lag bei 155° . Neben der Phenyllessigsäure wurden noch kleinere Mengen flüssiger Säuren und bockig riechender Stoffe beobachtet, die noch nicht untersucht worden sind.

Phenyllessigsäure-hexylenester.

Das β, γ -Hexenol findet sich somit im japanischen Pfefferminzöl an Phenyllessigsäure gebunden vor.

Obwohl einige Ester der Phenyllessigsäure wegen ihres Geruchs Verwendung finden, so sind in der Natur bisher noch keine Ester dieser Säure aufgefunden worden. Da anzunehmen war, daß der Phenyllessigester des Hexenols für den Geruch des japanischen Pfefferminzöls von Bedeutung ist, so wurde versucht, diesen Ester aus β, γ -Hexenol und Phenyllessigsäure synthetisch herzustellen.

Der Ester entstand in guter Ausbeute beim langsamen Vermischen von 150 g Phenyllessigsäurechlorid mit einer Lösung von 114 g des aus japanischem Pfefferminzöl gewonnenen Hexenols und 80 g Pyridin in 300 g Benzol. Das Reaktionsprodukt, wiederholt mit Wasser, Soda und verdünnter Essigsäure ausgewaschen, destillierte fast vollständig bei 135—136° unter 4 mm. Ausbeute: 175 g. Geruch: anhaftend, zwiebelig, krautig. Konstanten: Siedep. 135—136° bei 4 mm; 299° bei 760 mm, d_{15}° 1,000; $\alpha_D \pm 0^{\circ}$; n_{D20}° 1,49810; E.Z. 256,6, entsprechend 99,9% $C_{14}H_{18}O_2$.

Elementaranalyse:

- I. 0,2645 g gaben 0,7489 g CO_2 und 0,2004 g H_2O .
 II. 0,1898 g gaben 0,5340 g CO_2 und 0,1444 g H_2O .

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{14}H_{18}O_2$:		I.	II.
C	77,04	76,89	76,78 %
H	8,81	8,42	8,45 „

Es wurden noch folgende Ester des β, γ -Hexenols dargestellt:

Benzoessäure-hexenylester.

β, γ -Hexenol, 50 g, mit Benzoessäureanhydrid, 113 g, auf dem Wasserbade erhitzt, lieferte in fast quantitativer Ausbeute den bei 134—135° bei 6 mm siedenden Benzoëster. Er ist ein farbloses Öl von schwachem, nicht so auffallendem Geruch wie der des Phenyllessigesters. Konstanten: Siedep. 134—135° bei 6 mm; d_{15}° 1,0083; $\alpha_D \pm 0^{\circ}$; n_{D20}° 1,50560; E.Z. 275,8, entsprechend 100,1% $C_{13}H_{16}O_2$.

Hexenylacetat.

Entsteht beim Kochen des β, γ -Hexenols mit Essigsäureanhydrid. Der Ester siedet bei 75—76° bei 23 mm und hat einen angenehmen Rettiggeruch. Konstanten: Siedep. 75—76° bei 23 mm; d_{15}° 0,9077; $\alpha_D \pm 0^{\circ}$; n_{D20}° 1,42355; E.Z. 386,2, entsprechend 97,9% $C_8H_{14}O_2$.

Hexenylformiat.

Wurde hergestellt durch Kochen von β, γ -Hexenol mit 100 prozent. Ameisensäure. Der bei 66° unter 35 mm siedende Ester riecht ähnlich wie das Acetat, aber schärfer. Konstanten: Siedep. 66° (35 mm); d_{15}° 0,9149; $\alpha_D \pm 0^{\circ}$; n_{D20}° 1,42685; E.Z. 411,9, entsprechend 95,1% $C_7H_{12}O_2$.

250 Walbaum: Beitr. z. Kenntn. d. japan. Pfefferminzöls.

Zum Nachweis des β, γ -Hexenols eignet sich das leicht darstellbare α -Naphtylurethan oder die Phtalestersäure.

Hexylen- α -naphtylurethan.

Mit Phenylisocyanat wurde aus dem β, γ -Hexenol kein festes Urethan erhalten, dagegen bildete sich ein gut krystallisierendes Naphtylurethan beim Vermischen des Alkohols mit α -Naphtylisocyanat; Schmp. 70–71° aus Alkohol und Petroläther.

0,1168 g gaben 0,3222 g CO₂ und 0,0770 g H₂O.

Berechnet für C₁₇H₁₉O₂N:

C 75,80

H 7,11

Gefunden:

75,24 %

7,92 %

Hexylenphtalestersäure.

3 g des Alkohols wurden mit 3 g Benzol und 5 g Phtalsäureanhydrid 6 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt in Soda gelöst. Die Lösung durch Ausschütteln mit Äther gereinigt und dann mit Schwefelsäure versetzt, lieferte eine ölige Phtalestersäure, die auch nach langer Zeit nicht erstarrte. Das Silbersalz der Säure bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne, glänzende Prismen vom Schmp. 126°.

0,4252 g gaben 0,1282 g Ag.

Berechnet für C₁₄H₁₆O₄Ag:

Ag 30,42

Gefunden:

30,15 %

Das Vorkommen von Hexylenalkohol in der Natur wurde zuerst von van Romburgh¹⁾ beobachtet, welcher denselben beim Destillieren von fermentierten Teeblättern mit Wasserdampf erhielt. Nach den Ergebnissen der von van Romburgh mit seinem Alkohol vorgenommenen Oxydation scheint der in den Teeblättern aufgefundene Alkohol α, β -Hexenol zu sein.

Später fanden Curtius und Franzen²⁾, daß α, β -Hexenol sowie besonders der α, β -Hexylenaldehyd Bestandteile der grünen Blätter zahlreicher Pflanzen sind.

Das im japanischen Pfefferminzöl an Phenyllessigsäure gebundene β, γ -Hexenol ist in der Literatur noch unbekannt. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß auch das freie β, γ -Hexenol in riechenden Pflanzenteilen sich vorfindet.

¹⁾ 'S Lands Plantentuin 1895, S. 119.

²⁾ Ann. Chem. 390, 89 (1912); 404, 93 (1914).

Mitteilung aus den chemischen Instituten der
Universität Heidelberg und der städtischen Handels-
Hochschule Cöln.

Über Hydrazinosäuren;

von

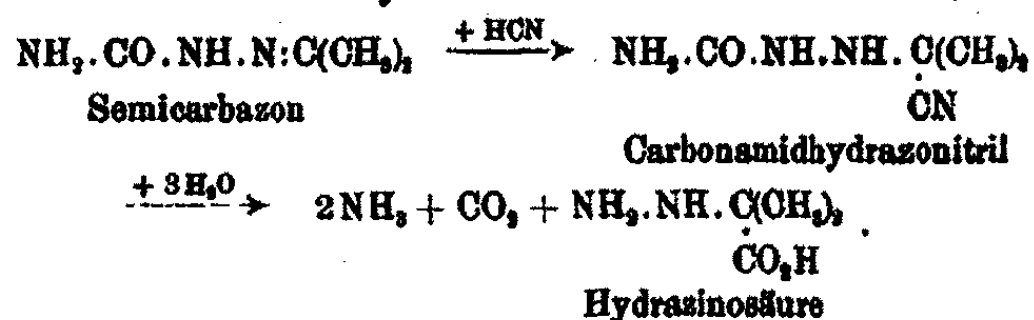
August Darapsky.

Erste Abhandlung.

Phenylderivate von Hydrazinosäuren sind schon sehr lange bekannt. So haben Emil Fischer und Jourdan¹⁾ bereits 1883 durch Reduktion von Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit Natriumamalgam Phenylhydrazinpropionsäure dargestellt:



Von Hydrazinosäuren selbst wurde zuerst α -Hydrazinoisobuttersäure 1894 von Thiele und Stange²⁾ erhalten und später von Thiele und Heuser³⁾ näher untersucht; sie gingen dabei von dem Semicarbazon des Acetons aus, dieses gab durch Anlagerung von Blausäure zunächst Carbonamidhydrazoisobutyronitril, das durch Verseifung und Abspaltung des Harnstoffrestes schließlich Hydrazinoisobuttersäure lieferte:



In analoger Weise haben dann Thiele und Bailey⁴⁾ das Semicarbazon des Acetaldehyds in α -Hydrazinopropionsäure übergeführt.

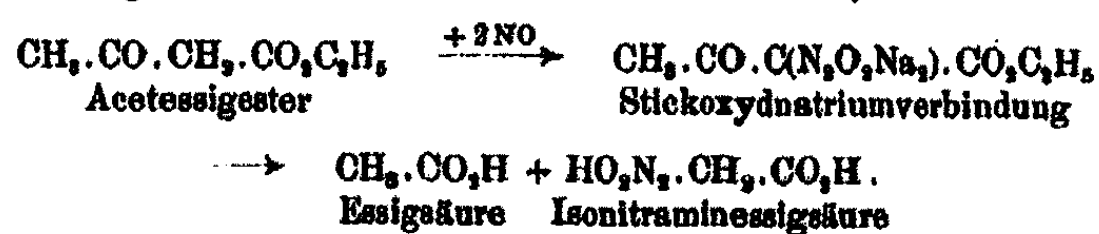
¹⁾ Ber. 16, 2244 (1883).

²⁾ Ann. Chem. 290, 1 (1896).

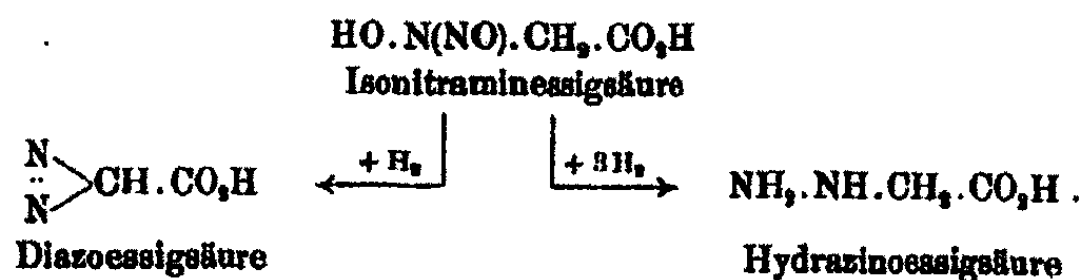
³⁾ Ann. Chem. 283, 37 (1894).

⁴⁾ Ann. Chem. 303, 75 (1898).

Gleichzeitig mit Thiele, aber auf ganz anderem Wege war auch Wilhelm Traube zu Hydrazinosäuren gelangt. Wie dieser Forscher¹⁾ in einer Reihe interessanter Arbeiten gezeigt hat, tritt Stickoxyd mit Acetessigester und dessen Monoalkylderivaten bei Gegenwart von Natriumäthylat leicht zu Verbindungen zusammen, die sich mit Alkalien zu den stickstoffhaltigen Isonitraminsäuren verseifen lassen, z. B.:



Die Isonitraminsäuren sind als N-Nitrosoderivate von Hydroxylaminsäuren zu betrachten und liefern bei der Reduktion in saurer Lösung Aminosäuren, bei alkalischer Reduktion dagegen mit Natriumamalgam neben Diazosäuren, welche das Hauptprodukt der Reaktion bilden, in untergeordneter Menge Hydrazinosäuren, z. B.:



Auf diesem Wege haben Traube und Hoffa²⁾ das Anfangsglied in der Reihe der Hydrazinofettsäuren, die Hydrazinoessigsäure, zuerst dargestellt und Traube und Longinescu³⁾ in analoger Weise α -Hydrazino-propionsäure, -buttersäure, -valeriansäure und -benzyleessigsäure gewonnen.

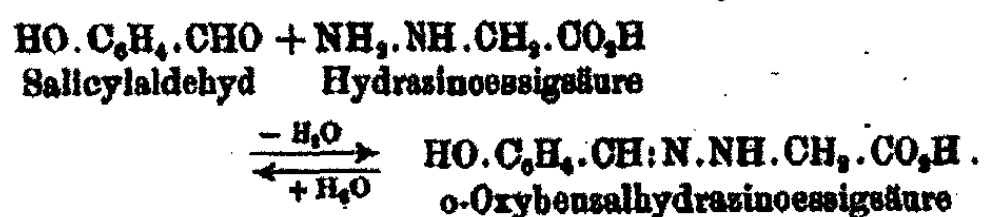
Die Hydrazinosäuren sind in Wasser löslich mit schwach saurer Reaktion, in Alkohol und Äther fast unlöslich. Mit Säuren bilden sie gut krystallisierende Salze, mit Basen scheinen solche nur in wäßriger Lösung bestehen zu können. Als primäre Derivate des Hydrazins besitzen sie kräftiges Reduktionsvermögen. Zur Isolierung kann man sie in schwach saurer Lösung mit Benzaldehyd (oder Salicylaldehyd) zu Aldehydderivaten kondensieren, die sich dann beim Erwärmen mit

¹⁾ Ber. 27, 1507 (1894); 28, 1785, 2297 (1895).

²⁾ Ber. 29, 2729 (1896).

³⁾ Ebenda, S. 670.

verdünnten Mineralsäuren — zum Teil schon beim Behandeln mit heißem Wasser — wieder rückwärts spalten lassen, z. B.:

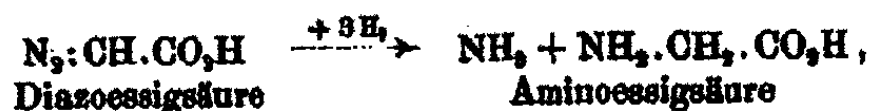


Mit alkoholischer Salzsäure liefern die Hydrazinosäuren kristallinische Esterchlorhydrate, z. B. salzsauren Hydrazinoessigsäureäthylester,



Nach Traube¹⁾ entstehen bei der Reduktion der Isodiazaminessigsäure über 50% Diazoessigsäure, während an Hydrazinoessigsäure nur bis zu 5% erhalten werden.²⁾ Wie Prabhakar und ich³⁾ gezeigt haben, läßt sich unter anderen Versuchsbedingungen — energische Reduktion mit Natriumamalgam in dauernd alkalischer Lösung unter Erwärmen — die Ausbeute an Hydrazinoessigsäure bis auf 65% steigern. Man mußte danach die Diazoessigsäure als Zwischenprodukt bei der Reduktion betrachten. In der Tat gelang es uns⁴⁾, auch fertigen Diazoessigester in alkalischer Lösung mittels Natriumamalgam in einer Ausbeute von über 90% — weniger gut auch mit Zinkstaub und Natronlauge — zu Hydrazinoessigsäure zu reduzieren. Zur Isolierung fanden wir dabei, wie auch in anderen Fällen, den so leicht entstehenden, in kaltem Alkohol schwer löslichen salzsauren Äthylester besonders geeignet.

Über das Verhalten des Diazoessigesters gegen reduzierende Mittel lagen bereits verschiedene, ältere Beobachtungen von Curtius⁵⁾, sowie von Curtius und Jay⁶⁾ vor. Bei energischer Reduktion in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig liefert Diazoessigester Ammoniak und Aminoessigsäure,



¹⁾ Ber. 29, 669 (1896).

²⁾ Traube u. Longinescu, Ber. 29, 672 (1896).

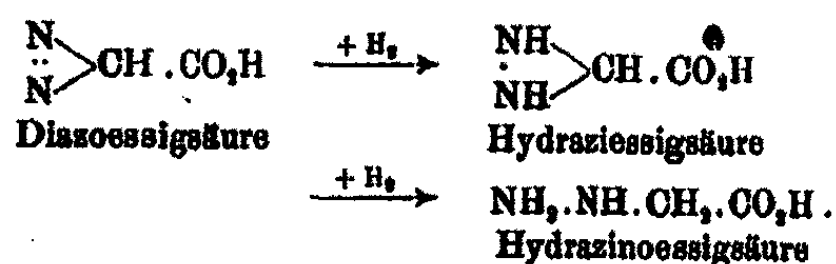
³⁾ Ber. 45, 2617 (1912).

⁴⁾ Ebenda, S. 1654.

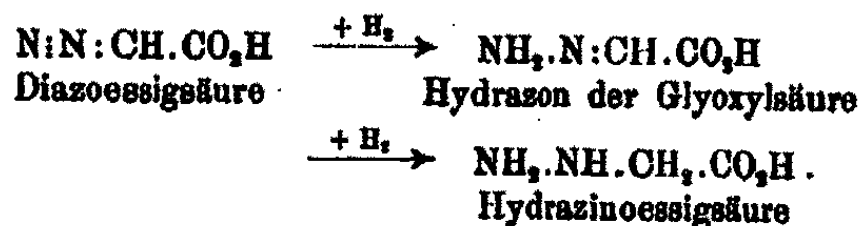
⁵⁾ Ber. 17, 956 (1884); dies. Journ. [2] 38, 440 (1888); 39, 128 (1889).

⁶⁾ Dies. Journ. [2] 39, 81 (1889); Ber. 27, 775 (1894).

bei gelinder Einwirkung aber entstehen Hydrazinverbindungen, welche mit Säuren leicht Hydrazinsalz abspalten; auf diesem Wege wurde von Curtius¹⁾ zuerst Hydrazinbichlorhydrat erhalten. Eine wesentlich bessere Ausbeute an Hydrazin ergab die Reduktion in verdünnter, alkalischer Lösung mittels Zinkstaub, Aluminiumfeile oder am besten mit Eisenvitriol; dabei bildet sich zunächst die nur in Form ihrer Salze beständige Hydraziessigsäure, welche mit Säuren schon in der Kälte in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt. Jay und Curtius²⁾ wiesen aber auch bereits auf die hierbei weiter mögliche Entstehung der damals noch unbekannten Hydrazinoessigsäure hin:



Zur Erklärung dieser so überaus glatt verlaufenden Reduktion der Diazoessigsäure zu Hydrazinoessigsäure erscheint die für fette Diazoverbindungen von Angeli³⁾ und Thiele⁴⁾ vorgeschlagene offene Diazoniumformel besonders geeignet: Die Hydraziessigsäure wäre danach als normales Hydrazon der Glyoxylsäure zu betrachten, das bei weiterer Reduktion in das zugehörige Hydrazin übergeht:



Aber auch nach der alten Curtiusschen Ringformel, die zufolge neuerer Untersuchungen von Hantzsch⁵⁾ und Staudinger⁶⁾ den Vorzug verdient, ist diese Bildung der Hydrazinoessigsäure unschwer verständlich. Die danach bei der Reduktion

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 82 (1889).

²⁾ Ber. 27, 777 (1894).

³⁾ Rend. Acad. Linc. 16, II, 790 (1907); 20, I, 626 (1911).

⁴⁾ Ber. 44, 2522, 8886 (1911).

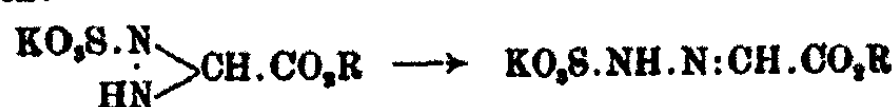
⁵⁾ Hantzsch u. Lifschitz, Ber. 45, 8011 (1912).

⁶⁾ Ber. 49, 1891 (1916).

der Diazoessigsäure wohl zunächst entstehende echte Hydrazoessigsäure dürfte sich nämlich sofort in das Hydrazon der Glyoxylsäure umlagern, da nach den Beobachtungen von Staudinger und Gaule¹⁾ unsubstituierte Hydrazikörper, $R_2C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$, wahrscheinlich keinen Bestand haben:



Wir haben weiter auch aus dem von v. Pechmann²⁾ beschriebenen Anlagerungsprodukt von Kaliumsulfid an Diazoessigester, dem Kaliumsalz eines am Stickstoff sulfonierten Hydrazimethylencarbonesters, durch Reduktion mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfo-Gruppe Hydrazinoessigsäure erhalten. Die Hydraziverbindung dürfte sich dabei, wie oben, zunächst in das isomere Hydrazon umlagern; vielleicht tritt aber auch schon bei der Bildung des Kaliumsalzes aus Diazoessigester und Sulfid Umlagerung zu einem am Stickstoff sulfonierten Hydrazon des Glyoxylsäureesters ein:



Die Reaktion bildet eine interessante Parallele zu der bekannten Darstellung des Phenylhydrazins aus benzoldiazosulfonsaurem Kalium nach dem Vorgang von Emil Fischer.³⁾

Besonders bemerkenswert verläuft die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazinoessigester. Traube und Hoffa⁴⁾ haben bereits diese Reaktion untersucht, in der Erwartung zu einem Derivate des Stickstoffwasserstoffs zu gelangen, erhielten aber statt dessen beim Behandeln des salzsauren Esters mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung und Ansäuern mit Mineralsäuren Diazoessigester. Nach unseren Beobachtungen entsteht beim Zusammenbringen von salzsaurem

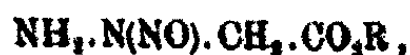
¹⁾ Ber. 49, 1964 (1916); vgl. auch Ernst Müller, Ber. 47, 3001 (1914).

²⁾ Ber. 28, 1848 (1895).

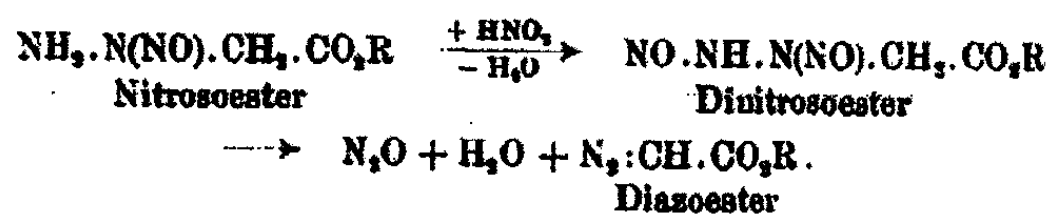
³⁾ Ann. Chem. 190, 71 (1877).

⁴⁾ Ber. 31, 164 (1898).

Hydrazinoessigester und Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zunächst der in Wasser leicht lösliche Nitrosohydrazinoessigester,



der der wäßrigen Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen werden kann. Die Mischung enthält aber auch noch unverändertes Nitrit; dieses gibt beim Ansäuern salpetrige Säure, die mit dem Nitrosoester vielleicht zunächst eine unbeständige Dinisrosoverbindung liefert, welche letztere dann sofort in Stickoxydul, Wasser und Diazoessigester zerfällt:¹⁾



Eine ganz analoge Entstehung von Diazoverbindungen aus Hydrazinen hat in der aromatischen Reihe schon vor längerer Zeit Altschul²⁾ beobachtet: So liefert Phenylhydrazin mit Natriumnitrit in saurer Lösung neben Nitrosophenylhydrazin bzw. Diazobenzolimid stets auch geringe Mengen Phenyldiazoniumsalz, bei genügendem Überschuß an salpetriger Säure kann letztere Reaktion sogar zur Hauptreaktion werden; daß daneben auch Stickoxydul gebildet wird, hat Thiele³⁾ vor einigen Jahren gezeigt.

Analog Nitrosophenylhydrazin⁴⁾ zerfällt Nitrosohydrazinoessigester beim Erhitzen für sich in Stickoxydul und Aminoessigester, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure dagegen in Wasser und Azidoessigester.

Durch die Reduktion des Diazoessigesters zu Hydrazinoessigester und die Umwandlungen dieses in Nitrosohydrazino-, Azido- und Aminoessigester wird das so vielgestaltige Bild, das der Diazoessigester in seinen Reaktionen darbietet⁵⁾, um einige weitere Züge bereichert. So erhält man z. B. nach

¹⁾ Vgl. dazu Thiele, Ber. 41, 2808 (1908).

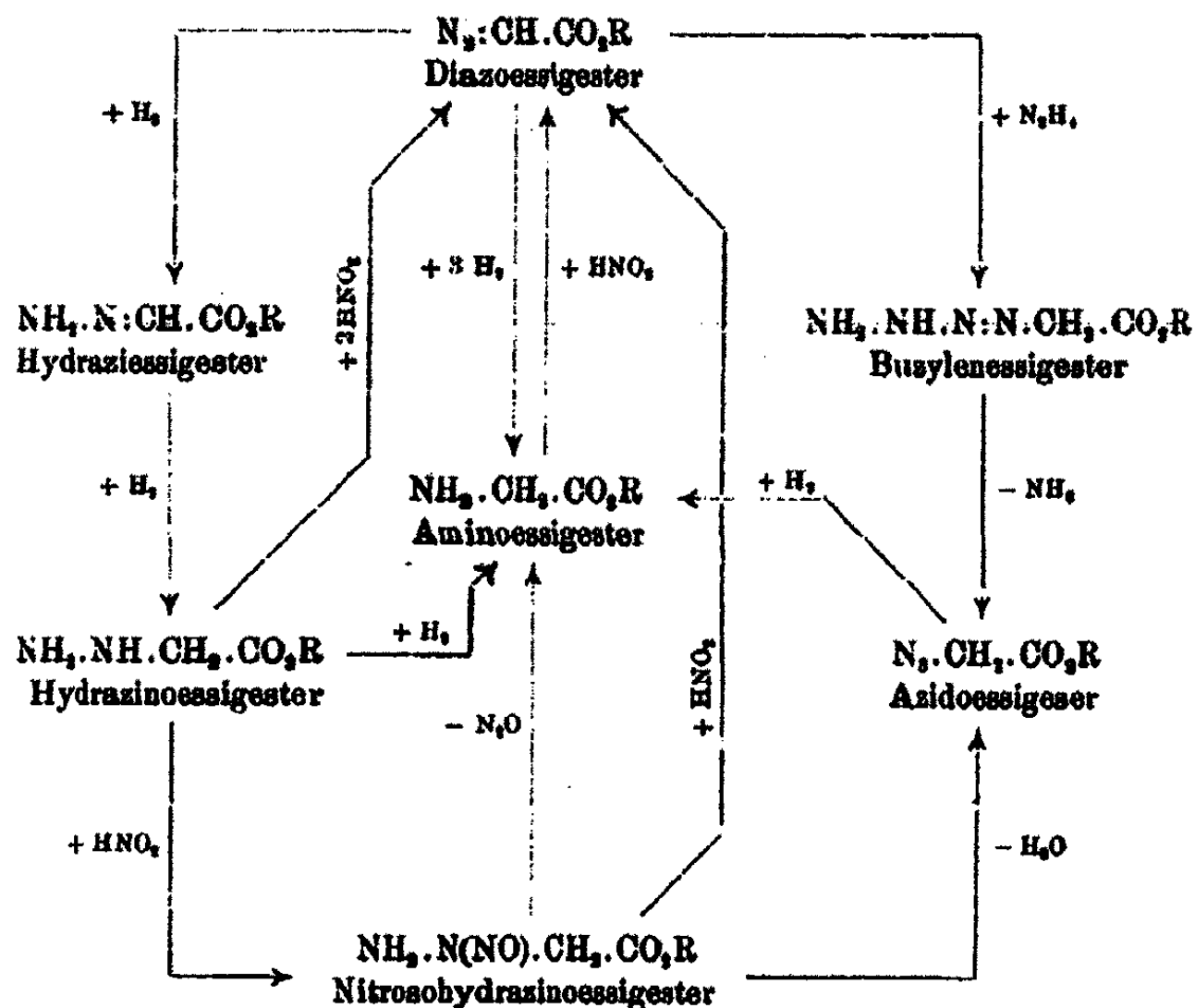
²⁾ Dies. Journ. [2] 54, 496 (1896).

³⁾ Ber. 41, 2807 (1908).

⁴⁾ Thiele, Ber. 41, 2809 (1908); E. Fischer, Ann. Chem. 190, 92 (1877).

⁵⁾ Vgl. dazu Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 41, 3170 bis 3171 (1908).

früheren Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Bockmühl¹⁾ Azidoessigsäure — in Form ihres Hydrazids — auch durch Behandlung von Diazoessigester mit Hydrazin. Zur Erläuterung dieser mannigfachen Beziehungen diene nachstehende Tabelle:



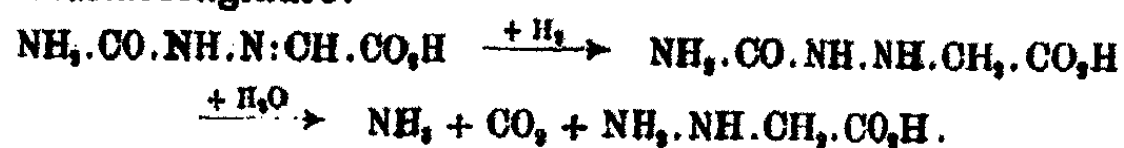
Wie S. 254 gezeigt, verläuft die Reduktion der Diazoessigsäure zu Hydrazinoessigsäure unter Zwischenbildung der sogenannten Hydrazidessigsäure oder des Hydrazons der Glyoxylsäure. Versuche, dieses Hydrazon aus Hydrazinhydrat und Glyoxylsäure darzustellen und in alkalischer Lösung zu Hydrazinoessigsäure zu reduzieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen konnten Prabhakar und ich²⁾ die Carbonamidverbindung des Glyoxylsäurehydrazons, das Glyoxylsäuresemicarbazon, so leicht in Hydrazinoessigsäure überzuführen; als Zwischenprodukt entsteht die später von

¹⁾ Ber. 41, 344 (1908).

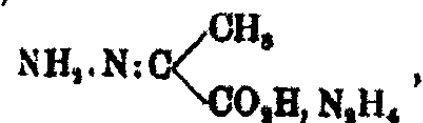
²⁾ Ber. 45, 2620 (1912).

258 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

Bailey und Read¹⁾ dabei auch als solche isolierte Semi-carbazinoessigsäure:



Auch unsubstituierte Hydrazone von α -Ketonsäuren lassen sich, wie ich neuerdings fand, mittels Natriumamalgam glatt zu den entsprechenden α -Hydrazinosäuren reduzieren. So lieferte das Hydrazon der Brenztraubensäure bzw. dessen Hydrazinsalz,



das schon von Curtius und Lang²⁾ als Diammoniumsalz der „Methylhydrazimethylencarbonsäure“ beschrieben wurde, α -Hydrazinopropionsäure,

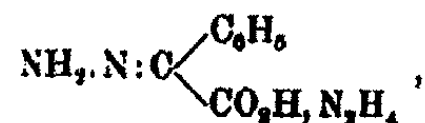


die, gleich der Hydrazinoessigsäure, am besten als salzsaurer Äthylester aus der Reduktionsflüssigkeit isoliert wird.

In analoger Weise wurde aus dem Diammoniumsalz des Hydrazons der Phenylglyoxylsäure die erwartete Hydrazinophenylessigsäure erhalten,



und in Form ihrer Benzalverbindung abgeschieden. Das Diammoniumsalz des Phenylglyoxylsäurehydrazons,



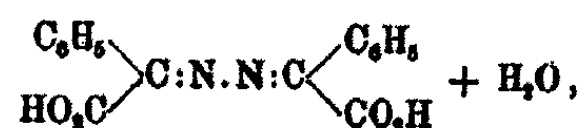
entsteht leicht als weißer, krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 160—161° aus Phenylglyoxylsäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung beim Stehen in der Kälte. Ein gleich zusammengesetztes Salz, aber von niedrigerem Schmp. 118 bis 120° haben Curtius und Lang³⁾ aus dem Ester und Hydrazin-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1751 (1914).

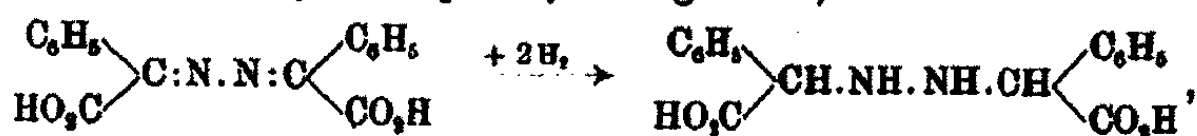
²⁾ Dies. Journ. [2] 44, 555 (1891).

³⁾ Ebenda, S. 567.

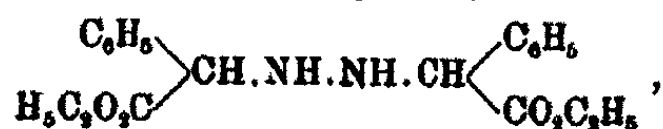
hydrat unter gleichzeitiger Verseifung erhalten und als Diammoniumsalz der „Phenylhydrazimethylencarbonsäure“ beschrieben. Vielleicht leiten sich die beiden Salze, im Falle wirklicher Verschiedenheit, von zwei stereoisomeren Hydrazonen ab. Säuert man die wäßrige Lösung des Hydrazondiammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure an, so zerfällt das zunächst entstehende freie Hydrazon zum Teil sofort weiter in Hydrazinchlorid und Phenylglyoxylsäure, wofür letztere mit unverändertem Hydrazon zu dem schwer löslichen Azin,



zusammentritt; dieses entsteht auch unmittelbar als gelber, flockiger Niederschlag beim Zusammenbringen von Phenylglyoxylsäure und Hydrazinsulfat in wäßriger Lösung und wurde ähnlich bereits von Bouveault¹⁾ dargestellt. Gleich dem Hydrazon läßt sich auch das Azin mittels Natriumamalgam glatt reduzieren; die so unter Anlagerung von vier Wasserstoffatomen entstehende Hydrazophenyllessigsäure,



wurde zur Charakterisierung mittels alkoholischer Salzsäure in den gut krystallisierenden Diäthylester,

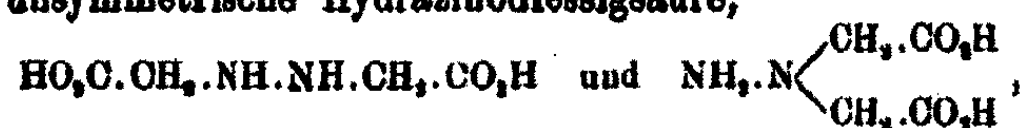


übergeführt.

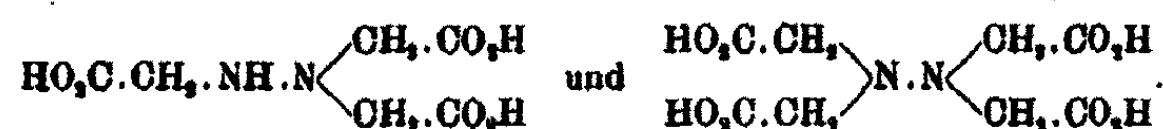
Die Hydrazinosäuren leiten sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen den einwertigen Hydrazinrest ($\text{NH}_2\text{.NH}$) ab. Man kann dieselben aber auch als Substitutionsprodukte des Hydrazins betrachten; nach dieser Auffassung stellt die Hydrazinoessigsäure ein Hydrazin dar, in welchem ein Wasserstoffatom durch den einwertigen Essigsäurerest ($\text{CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$) ersetzt ist, und bildet das Anfangsglied einer Anzahl höher substituierter Verbindungen, die in der Reihe des Ammoniaks der Di- und Triglykolamidsäure entsprechen. Durch Eintritt von zwei Essigsäureresten entstehen

¹⁾ Bull. soc. chim. [8] 17, 366 (1897).

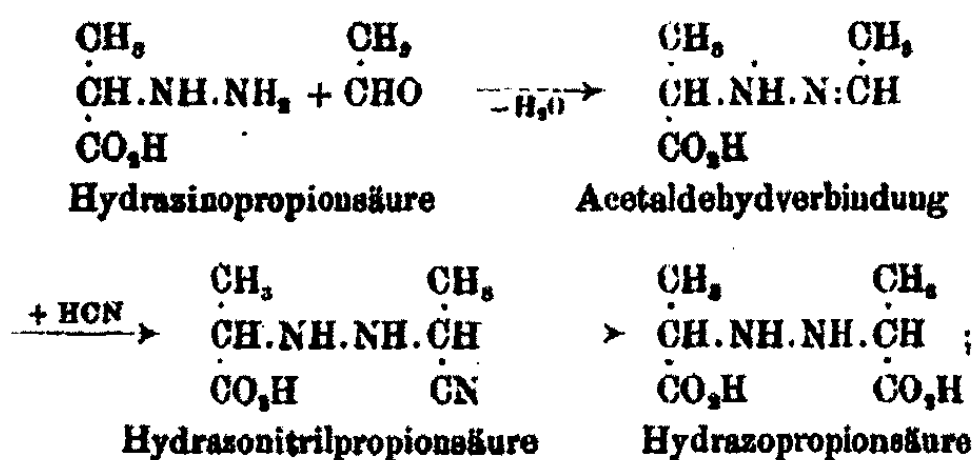
so zwei isomere zweibasische Säuren, die symmetrische und die unsymmetrische Hydrazinodiessigsäure,



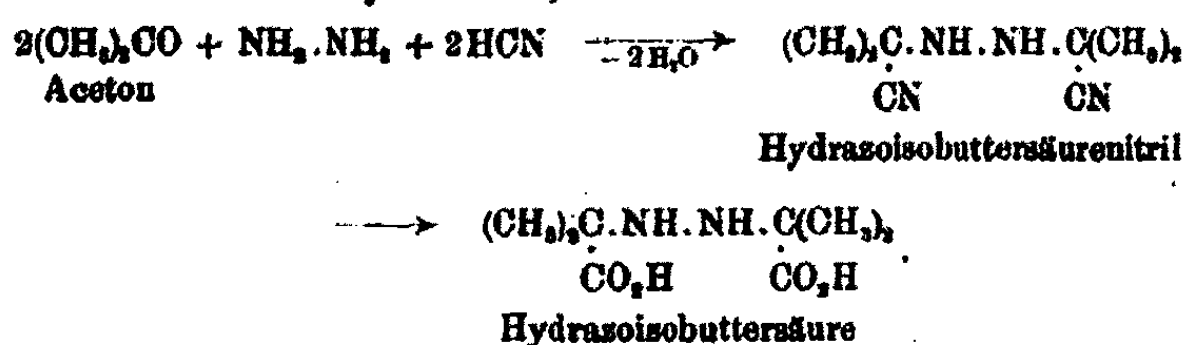
und durch Eintritt von drei und vier Essigsäureresten läßt sich weiter auch die Existenz von drei- und vierbasischen Säuren voraussehen:



Von derartigen Verbindungen sind zuerst symmetrisch disubstituierte Derivate des Hydrazins bekannt geworden. Da diese gleich dem Hydrazobenzol eine Hydrazogruppe $(\text{NH}.\text{NH})'$ enthalten, so werden dieselben Hydrazosäuren genannt. Nach den Untersuchungen von Thiele lassen sich die einbasischen Hydrazinosäuren durch Anlagerung von Blausäure an ihre Kondensationsprodukte mit Aldehyden oder Ketonen und nachfolgende Verseifung in die zweibasischen Hydrazosäuren überführen, z. B.:



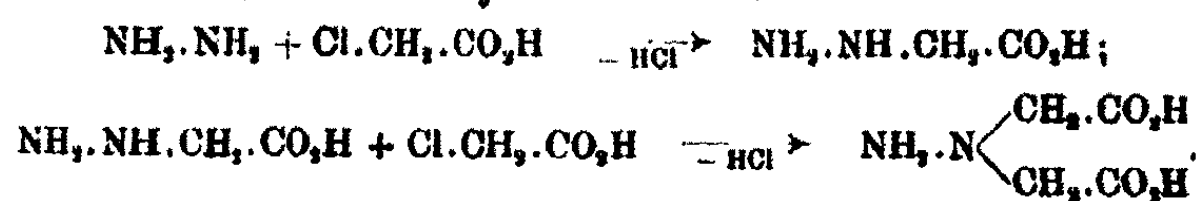
diese entstehen in Form ihrer Dinitrile auch unmittelbar aus Carbonylverbindungen durch gleichzeitige Einwirkung von Hydrazinsulfat und Cyankalium, z. B.:



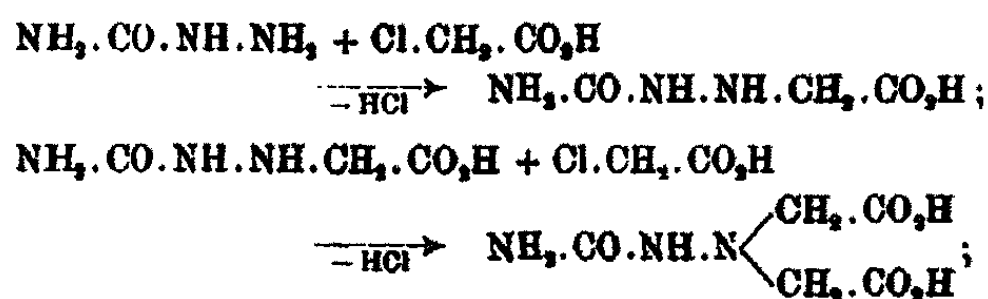
Thiele und seine Mitarbeiter¹⁾ haben so α -Hydrazo-propionsäure und -isobuttersäure dargestellt.

Eine weitere Hydrazosäure, die Hydrazophenylelessigsäure, habe ich selbst auf anderem Wege gewonnen, nämlich durch Reduktion des Azins der entsprechenden Ketonensäure, wie bereits S. 259 erwähnt.

Die der bisher noch nicht beschriebenen Hydrazoessigsäure isomere asymmetrische Hydrazinodiessigsäure wurde zuerst von Curtius und Hussong²⁾ erhalten durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Monochloressigsäure in alkoholischer Lösung, während unter anderen Bedingungen, bei Anwendung von Monochloressigester, auch Hydrazinoessigsäure in Form ihres Hydrazids entstand:



Bailey und Read³⁾ haben so Hydrazinodiessigsäure neben Hydrazinoessigsäure aus Monochloressigsäure und Hydrazinhydrat auch in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat dargestellt und in analoger Weise unter Anwendung von Semicarbazid Semicarbazinodi- neben -monoessigsäure gewonnen:



Semicarbazinodiessigsäure gab beim Erhitzen mit Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure gleichfalls Hydrazinodiessigsäure.

Noch auf einem dritten Wege sind Bailey und Snyder⁴⁾ zu dieser Säure gelangt: Diglykolamidsäure wurde in ihren

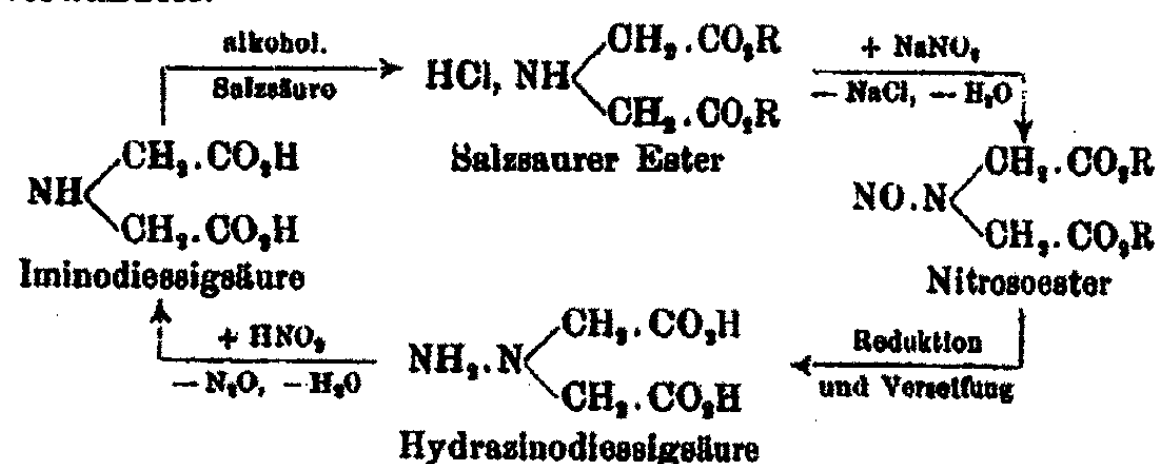
¹⁾ Thiele u. Heuser, Ann. Chem. 290, 3, 21 (1896); Thiele u. Bailey, Ann. Chem. 303, 73, 87 (1898).

²⁾ Dies. Journ. [2] 83, 249 (1911).

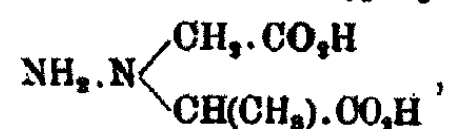
³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1747 (1914).

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 935 (1915).

salzsauren Methylester übergeführt, dieser lieferte mit Natriumnitrit Nitrosoiminodiessigester und dieser endlich durch Reduktion und Verseifung Hydrazinodiessigsäure; letztere ward umgekehrt durch salpetrige Säure in Iminodiessigsäure zurückverwandelt:

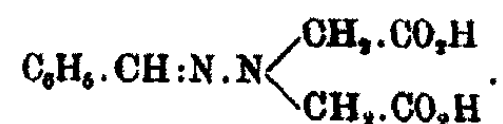


In analoger Weise haben Bailey und Mikeska¹⁾, von gemischten Iminosäuren ausgehend, auch gemischte zweibasische Hydrazinosäuren, z. B. Hydrazinoessigpropionsäure,



dargestellt; diese konnten weiter auch durch Umsetzung einbasischer Hydrazinosäuren mit den entsprechenden α -Halogen-säuren erhalten werden.

Hydrazinodiessigsäure ist im Gegensatz zu Hydrazinoessigsäure eine ausgesprochene zweibasische Säure. Die wäßrige Lösung wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur stark reduzierend. Als asymmetrisches sekundäres Hydrazin kondensiert sich die Säure mit Benzaldehyd unter geeigneten Bedingungen in normaler Weise zu Benzalhydrazinodiessigsäure²⁾,



Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten³⁾; daneben entstehen in eigentümlicher Reaktion Glykokoll und Triglykolamidsäure.⁴⁾

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1771 (1916).

²⁾ Bailey u. Mikeska, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1771 (1916).

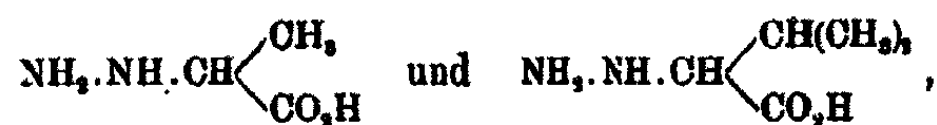
³⁾ Curtius u. Hussong, dies. Journ. [2] 83, 256 (1911).

⁴⁾ Bailey u. Read, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1750 (1914).

Zur Gewinnung der Hydrazinodiessigsäure ließen Curtius und Hussong¹⁾ in eine alkoholische Lösung von Monochloressigsäure (2 Mol) unter Kühlung Hydrazinhydrat (ungefähr 5 Mol) eintropfen. Läßt man dagegen umgekehrt zu einer zum Sieden erhitzten alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat (4 Mol) langsam eine alkoholische Lösung von Monochloressigsäure (1 Mol) zufließen, so entsteht, wie Prabhakar und ich²⁾ bereits an anderer Stelle beschrieben haben, in einer Ausbeute von 41% Hydrazinoessigsäure. An Stelle von Chloressigsäure kann man mit gleichem Erfolg auch von Bromessigsäure ausgehen.

Diese bequeme Darstellung der Hydrazinoessigsäure durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Chlor- oder Bromessigsäure in alkoholischer Lösung veranlaßte mich, auch andere Hydrazinofettsäuren in analoger Weise zu gewinnen.

In Gemeinschaft mit Herrn M. Prabhakar konnte ich so zunächst α -Brompropionsäure und α -Bromisovaleriansäure leicht in α -Hydrazinopropionsäure und α -Hydrazinoisovaleriansäure,



überführen. α -Hydrazinopropionsäure war nach S. 251 u. 252 auf anderen Wegen bereits von Thiele und Traube dargestellt worden, während ich selbst nach S. 258 die Säure weiter durch Reduktion des Hydrazons der Brenztraubensäure erhielt. Die bisher noch nicht beschriebene α -Hydrazinoisovaleriansäure ist in Wasser schwer löslich und liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine gut krystallisierende Diacetylverbindung,



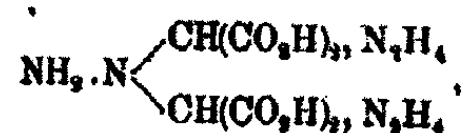
Aus Hydrazinhydrat und Brommalonsäure sollte analog Hydrazinomalonsäure entstehen, welche beim Erhitzen vermutlich leicht Kohlendioxyd abspalten und in Hydrazinoessigsäure übergehen dürfte:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 83, 271 (1911).

²⁾ Ber. 45, 1660 (1912).

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Hydrazinhydrat und Monobrommalonsäure unter Kühlung scheidet sich sofort ein bräunlicher, dicker, in Wasser leicht löslicher Sirup ab; versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung des Sirups bis zur Kongoreaktion mit verdünnter Salzsäure, so fällt das Bis-Diammoniumsalz der Hydrazinodimalonsäure,



als krystallinischer Niederschlag aus. Das Salz läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Beim Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd entsteht neben der berechneten Menge Benzaldazin (2 Mol) die in Wasser spielend lösliche, freie Hydrazinodimalonsäure (1 Mol), die beim Eindunsten des Filtrats vom Benzaldazin im Vakuum als weiße, amorphe, äußerst hygroskopische Masse hinterbleibt und mit Hydrazinhydrat (2 Mol) obiges schwer lösliches Bis-Diammoniumsalz wieder zurückliefert. Mit mehr Hydrazinhydrat (4 Mol) erhält man das leicht lösliche neutrale Salz, das zweifellos auch in dem ursprünglichen Sirup enthalten ist. Die bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Brommalonsäure wohl zunächst entstehende Hydrazinommalonsäure ließ sich nicht fassen.

Phenylbromessigsäure dagegen gab mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung wieder die erwartete Hydrazinophenylessigsäure,



die dabei zusammen mit Hydrazinbromid direkt krystallinisch ausfällt und von letzterem durch Umlösen aus heißem Wasser leicht getrennt werden kann. Wir haben größere Mengen Hydrazinophenylessigsäure auf diesem Wege dargestellt und die Säure nach verschiedenen Richtungen hin eingehend untersucht.

Zur Charakterisierung wurden zunächst mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd Benzal- und o-Oxybenzalhydrazinophenylessigsäure,



und

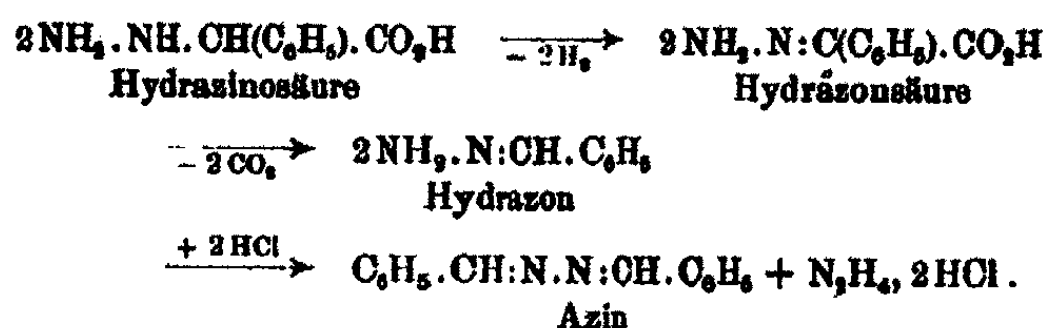


sowie weiter mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung Dibenzoylhydrazinophenylelessigsäure,



bereitet.

Einen eigentümlichen Verlauf nimmt die Oxydation der Hydrazinophenylelessigsäure mit Eisenchlorid in kalter wässriger Lösung. Beim Zusammenbringen entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Benzaldazin; das Filtrat von diesem enthält Hydrazinsalz. Vielleicht ist die Reaktion so zu erklären, daß die Hydrazinosäure zunächst zur zugehörigen Hydrazonsäure oxydiert wird, welche letztere sodann unter Abspaltung von Kohlendioxyd Benzalhydrazon liefert, das durch die gleichzeitig entstandene Salzsäure in bekannter Weise¹⁾ sofort weiter in Benzaldazin und Hydrazinsalz übergeführt wird:

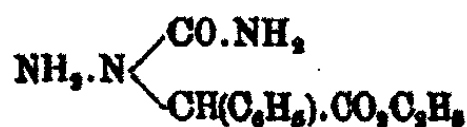


Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure löst sich Hydrazinophenylelessigsäure leicht auf unter Bildung des gut krystallisierenden salzsauren Äthylesters,



unter Anwendung von Methylalkohol entsteht analog der entsprechende salzsaure Methylester. Die zugehörigen freien Ester bilden ölige Flüssigkeiten, die sich beim Aufbewahren unter Gasentwicklung zersetzen und auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar sind.

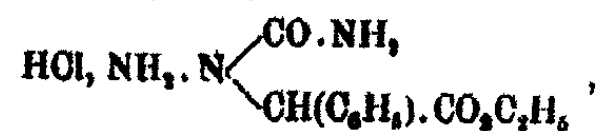
Durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf salzsauren Hydrazinophenylelessigsäureäthylester wurde eine Verbindung erhalten, welche den Carbonamidrest sehr wahrscheinlich an den Iminostickstoff gebunden enthält, entsprechend der Formel



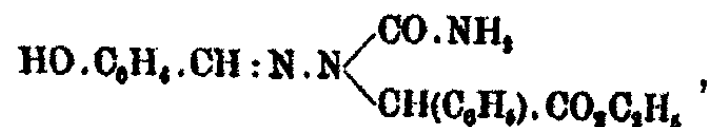
¹⁾ Vgl. Curtius u. Pflug, dies. Journ. [3] 44, 589 (1891).

266 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

Dies geht daraus hervor, daß das erhaltene Produkt mit Salzsäure zu einem Chlorhydrat,

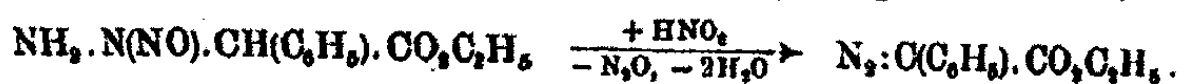


zusammentritt, das in Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich ist und sich in wäßriger Lösung mit Salicylaldehyd zu einer in Wasser unlöslichen o-Oxybenzalverbindung,

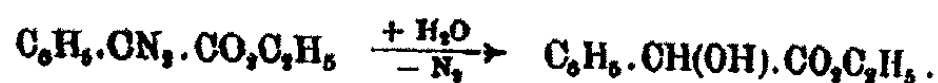


kondensiert.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazinophenylessigester verläuft ganz analog wie beim Hydrazinophenylessigester. Wie dort, so entsteht auch hier in neutraler Lösung zunächst eine feste Nitrosoverbindung, die aber im Gegensatz zu dem leicht löslichen Nitrosohydrazinophenylessigester in Wasser schwer löslich ist und sich darum beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von salzsaurem Ester und Nitrit unmittelbar abscheidet. Der so zuerst gebildete Nitrosohydrazinophenylessigester sollte durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure unter Stickoxydulentwicklung Diazophenylessigester liefern:



In der Tat wurde beim Versetzen einer Suspension von feingepulvertem Nitrosoester in Wasser mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure und sofortigem Ausschütteln mit Äther eine gelbe ätherische Lösung erhalten, welche mit Jod schwache Gasentwicklung zeigte und sonach den erwarteten Phenylidazoessigester enthalten mußte. Dagegen gelang es nicht, letzteren in reinem Zustande zu gewinnen, vielmehr ließ sich dabei nur sein Zersetzungsprodukt, Phenylglykolsäureester oder Mandelsäureester, fassen:

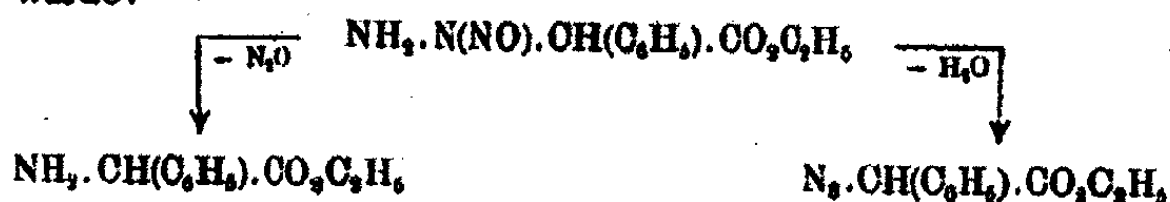


Die gleiche Beobachtung machte Andreas Kossel¹⁾ bei der Einwirkung von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure auf salzsauren Phenylaminoessigester, und auch Curtius und

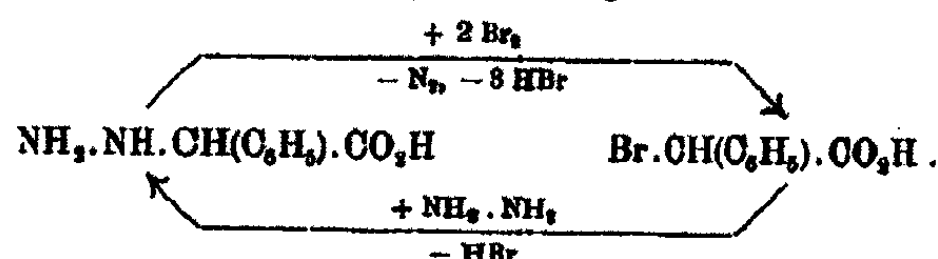
¹⁾ Ber. 24, 4154 (1891).

Müller¹⁾ konnten so den Diazoester nur in sehr unreinem Zustande isolieren.

Beim Erhitzen für sich ging Nitrosohydrazinophenylessigester unter Stickoxydulentwicklung in Aminophenylessigester²⁾ über, während beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure³⁾ unter Austritt von Wasser Azidophenylessigester erhalten wurde:



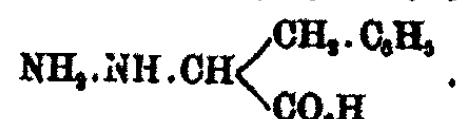
Läßt man auf Hydrazinophenylessigsäure in bromwasserstoffsaurer Lösung Brom einwirken, so wird dieselbe unter Stickstoffentwicklung in Phenylbromessigsäure zurückverwandelt:



In analoger Weise liefert Chlor mit einer salzsauren Lösung der Hydrazinosäure bzw. ihres Esterchlorhydrats Phenylchlor-essigsäure bzw. deren Ester. Versetzt man endlich die schwefelsaure Lösung der Hydrazinosäure mit Natriumnitrit, so entsteht unter Stickstoffentwicklung Mandelsäure.

Nach den zuletzt geschilderten Reaktionen kann somit in der Hydrazinophenylessigsäure die Hydrazinogruppe leicht gegen die Amino- und Azidogruppe sowie gegen Halogene und Hydroxyl ausgetauscht werden.

In Gemeinschaft mit Herrn H. Berger habe ich sodann die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α - und β -Brom- β -phenylpropionsäure näher untersucht. α -Brom- β -phenylpropionsäure gab so leicht in normaler Weise die prächtig krystallisierende α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure,



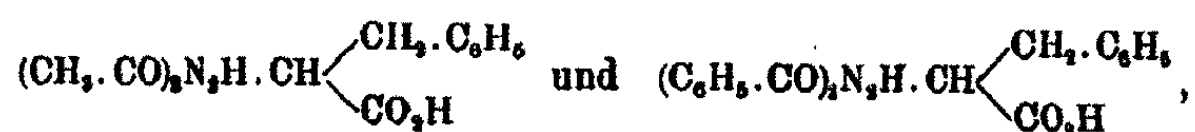
¹⁾ Ber. 37, 1266 (1904).

²⁾ Andreas Kossel, Ber. 24, 4148 (1891).

³⁾ Forster u. Müller, Journ. Chem. Soc. 97, 138 (1910).

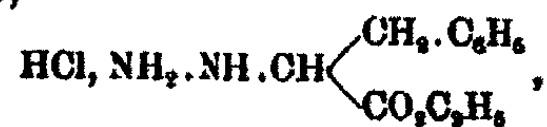
Diese erwies sich als identisch mit der von W. Traube und Longinescu¹⁾ aus Isonitraminbenzylelessigsäure durch Reduktion dargestellten Hydrazinobenzylelessigsäure. Auch die Kondensationsprodukte beider Säuren mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd zeigten die gleichen Eigenschaften. α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure besitzt, gleich den übrigen Hydrazinosäuren, amphoteren Charakter und ist sowohl in Alkalien wie auch in Säuren leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Mit Salzsäure liefert sie ein beständiges salzsaures Salz, während das Ammonsalz, das durch Lösen der Hydrazinosäure in Ammoniak erhalten wird, nur in wäßriger Lösung existenzfähig zu sein scheint, da diese beim Verdampfen im Vakuum die reine Hydrazinosäure zurückliefert. Andererseits läßt sich jedoch α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure völlig exakt titrieren, indem man sie in überschüssiger $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge löst und mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure in Gegenwart von Phenolphthalein zurücktitriert.

Beim Erhitzen der α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid sowie beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid erhält man Diacetyl- und Dibenzoyl- α -hydrazino- β -phenylpropionsäure,



gut krystallisierende Körper von stark saurem Charakter. Während die Diacetylverbindung schon durch zweistündiges Kochen mit 10 prozentiger Salzsäure völlig in Essigsäure und Hydrazinosäure gespalten wird, wird die Dibenzoylverbindung unter diesen Bedingungen überhaupt nicht angegriffen; auch bei beträchtlich längerem Erhitzen (14 Stunden) und Anwendung stärkerer Salzsäure wird letztere Verbindung nur zu einem geringen Teile verseift.

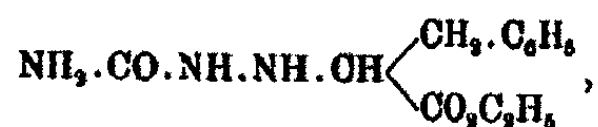
Durch alkoholische Salzsäure wird α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure in der Wärme in den gut krystallisierenden salzsauren Äthylester,



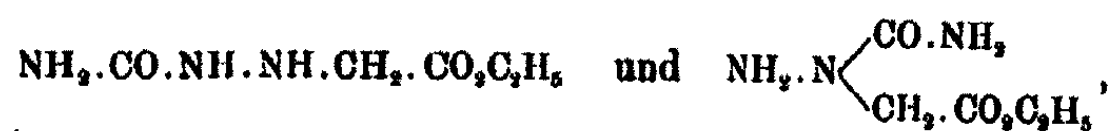
¹⁾ Ber. 29, 675 (1896).

übergeführt; der aus diesem in wäßriger Lösung mit Pottasche abgeschiedene freie Ester bildet ein gelbes Öl, das sich beim Aufbewahren langsam zersetzt und bei dem Versuch, es durch Destillation im Vakuum zu reinigen, unter Stickstoffentwicklung Phenylpropionsäureester lieferte.

Mit Kaliumcyanat gibt der salzsaure Hydrazinoester in wäßriger Lösung Carbonamid- α -hydrazo- β -phenylpropionsäure-äthylester,



Der Carbonamidrest ist dabei wahrscheinlich in die Amino-
gruppe des Hydrazinrestes eingetreten, da der Körper im
Gegensatz zum salzsauren Hydrazinoester mit Aldehyden sich
nicht mehr kondensiert. Die Verbindung besitzt schwach
basische Eigenschaften; sie löst sich in Salzsäure auf, fällt
aber auf Zusatz von viel Wasser unverändert wieder aus der
Lösung aus. Bei dem analogen aus dem Hydrazinophenyl-
essigester entstehenden Körper (vgl. S. 265) tritt die Carbon-
amidgruppe umgekehrt in die Iminogruppe ein, während
beim Hydrazinoessigester nach früheren Beobachtungen von
W. Traube und Hoffa¹⁾ die beiden möglichen Verbindungen,
Carbonamidhydrazoessigester und Aminohydantoinsäureester,



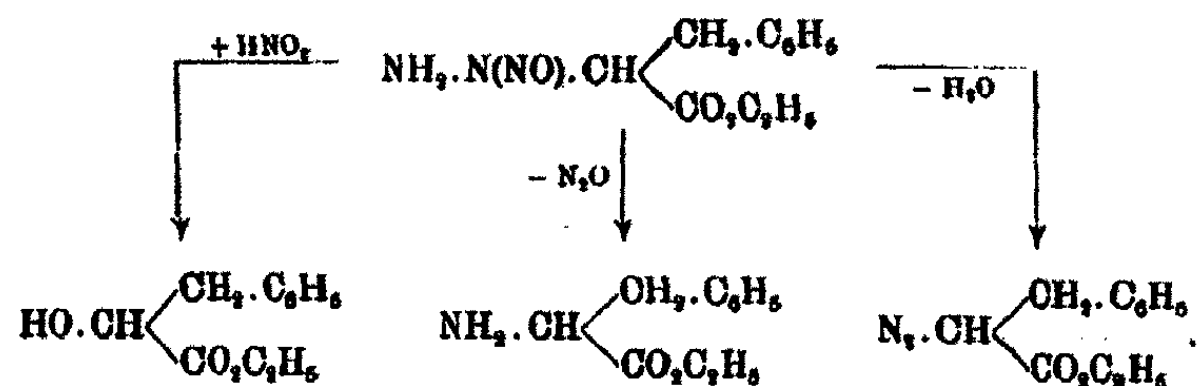
sowie weiter das um 1 Mol. Alkohol ärmere Aminohydantoin
nebeneinander erhalten werden.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Hydrazinoesters
mit der äquimolekularen Menge Natriumnitritlösung, so scheidet
sich Nitroso- α -hydrazino- β -phenylpropionsäureäthylester kry-
stallinisch ab. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von über-
schüssigem Nitrit beim Stehen ein gelbliches Öl aus; dieses
stellt wahrscheinlich α -Oxy- β -phenylpropionsäureester dar, der
aus dem zunächst gebildeten, leicht zersetzlichen β -Phenyl-
 α -diazopropionsäureester²⁾ unter Stickstoffentwicklung entstan-
den ist. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 120—125° zerfällt der

¹⁾ Ber. 31, 162 (1898).

²⁾ Vgl. Curtius u. Müller, Ber. 37, 1268 (1904).

Nitrosoester glatt in Stickoxydul und α -Amino- β -phenylpropionsäureester (Phenylalaninester)¹⁾, während er andererseits beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser in den bisher noch nicht beschriebenen α -Azido- β -phenylpropionsäureäthylester übergeht:



Letzterer lieferte bei der Verseifung mit kalter Natronlauge die niedrig schmelzende krystallinische α -Azido- β -phenylpropionsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die freie Hydrazinosäure entsteht unmittelbar unter Stickstoffentwicklung α -Oxy- β -phenylpropionsäure.²⁾ Endlich haben wir noch das analog dem salzsauren Ester mittels alkoholischer Bromwasserstoffsäure leicht erhältliche Esterbromhydrat durch Behandeln mit Brom in wässriger Lösung in α -Brom- β -phenylpropionsäureester übergeführt.

Es gelingt somit leicht, auch in der α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure den Hydrazinrest gegen die Amino-, Azido- und Hydroxylgruppe sowie gegen Brom auszutauschen.

Einen unerwarteten Verlauf nahm die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β -Brom- β -phenylpropionsäure. Beim Kochen in alkoholischer Lösung entstand als Hauptprodukt neben Hydrazinbromid ein weißer, krystallisierter Körper, der zwar die Zusammensetzung der erwarteten Hydrazinosäure besaß, der aber selbst wie seine Benzalverbindung in Alkalien unlöslich war; an Nebenprodukten wurden erhalten zimtsaures Hydrazin und Styrol. Die nähere Untersuchung ergab, daß statt der erwarteten β -Hydrazino- β -phenylpropionsäure,



¹⁾ E. Fischer, Ber. 34, 450 (1901).

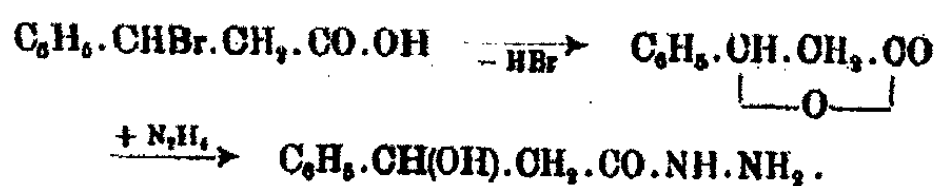
²⁾ E. Fischer u. Zemplén, Ber. 42, 4891 (1909).

das isomere Hydrazid der β -Oxy- β -phenylpropionsäure,

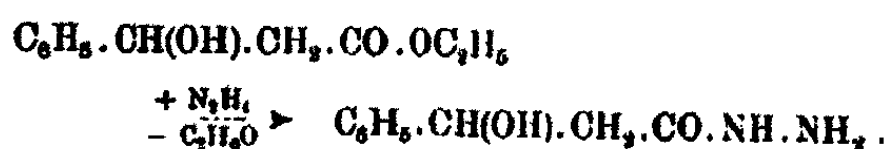


entstanden war.

Die Bildung dieser Verbindung ist wohl durch Annahme der Zwischenbildung eines unbeständigen β -Lactons zu erklären, welches aus β -Brom- β -phenylpropionsäure unter Austritt von Bromwasserstoff hervorgeht, und das sodann durch Hydrazin unter Wanderung des einen Sauerstoffatoms zum β -Kohlenstoff zu β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid aufgespalten wird:



In der Tat wurde die gleiche Verbindung als normales Hydrazid auch aus β -Oxy- β -phenylpropionsäureäthylester¹⁾ und Hydrazinhydrat erhalten:



Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β -Brom- β -phenylpropionsäure verläuft somit ganz analog der Einwirkung von Ammoniak. Zwar will Posen²⁾ auf diesem Wege β -Amino- β -phenylpropionsäure erhalten haben, aber schon die Beschreibung, die Posen von seiner Aminosäure gibt — die Substanz ist weder in verdünnten Alkalien noch Säuren löslich und liefert keine Metallsalze und nur schwierig Säuresalze —, läßt vermuten, daß die Verbindung Posens weder Aminobase, noch Carbonsäure ist. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde von Posner³⁾ bewiesen, der gezeigt hat, daß die Aminosäure Posens in Wirklichkeit Phenyl- β -milchsäureamid darstellt und von der wahren, auf anderem Wege erhältlichen β -Amino- β -phenylpropionsäure völlig verschieden ist. Ähnliche Fälle von Sauerstoffwanderung innerhalb des Moleküls wurden

¹⁾ Findlay u. Hickmanns, Journ. Chem. Soc. 95, 1009 (1909).

²) Ann. Chem. 195, 144 (1879); 200, 97 (1880).

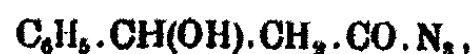
²⁾ Ber. 38, 2318 (1905).

272 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

von Lutz¹⁾ auch bei der Einwirkung von Ammoniak und anderen Basen auf Halogenbernsteinsäuren beobachtet.

Im Gegensatz zu der beständigen, isomeren Hydrazinosäure wird β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure leicht hydrolysiert; die so neben Hydrazinsalz zunächst entstehende β -Oxy- β -phenylpropionsäure geht aber dabei weiter unter Wasserabspaltung in Zimtsäure über.

Mit salpetriger Säure liefert das Hydrazid das ölige β -Oxy- β -phenylpropionsäureazid,



das sich beim Stehen rasch zersetzt und zur Charakterisierung mittels Anilin in ätherischer Lösung in das zugehörige feste Anilid übergeführt wurde.

In der nachfolgenden Tabelle ist das Verhalten der α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure und des isomeren β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazids übersichtlich zusammengestellt:

Einwirkung von	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid
Alkalien	löslich	unlöslich
Salzsäure	beständig	spaltet beim Kochen Hydrazin ab
Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Benzal- α -hydrazino- β -phenylpropionsäure; in Alkalien löslich	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Benzal- β -oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid; in Alkalien unlöslich
Salpetrige Säure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, α -Oxy- β -phenylpropionsäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, β -Oxy- β -phenylpropionsäureazid

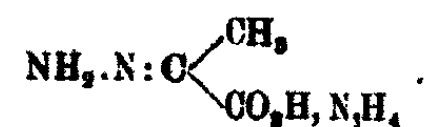
¹⁾ Chem. Centr. 1900, II, S. 1009; Ber. 35, 2460, 4369 (1902); 41, 841 (1908); Chem. Centr. 1910, I, S. 907; vgl. auch E. Fischer u. Raske, Ber. 40, 1051 (1907).

Experimenteller Teil.

I. Reduktion des Hydrazons der Brenztraubensäure sowie des Hydrazons und Azins der Phenylglyoxylsäure.

[Bearbeitet von Moreschwar Prabhakar.]

Diammoniumsalz des Brenztraubensäure-hydrazons,



Dieses Salz wurde bereits von Curtius und Lang¹⁾ aus Brenztraubensäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhalten und als Diammoniumsalz der Methylhydrazimethylen-carbonsäure beschrieben. Wir verfahren zu seiner Darstellung folgendermaßen:

Eine Lösung von 17,6 g Brenztraubensäure [200 M.-M.²⁾] in 50 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer solchen von 22,5 g Hydrazinhydrat (450 M.-M.) in 50 ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung obigen Diammoniumsalzes in Form farbloser Krystalle. Diese wurden nach 12 stündigem Stehen abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum-exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 28 g, entsprechend 85,8% der Theorie. Schmp. 113—115°; Curtius und Lang fanden 115—117°.

Salzsaurer α -Hydrazino-propionsäure-äthylester,

6,7 g Diammoniumsalz des Brenztraubensäurehydrazons (50 M.-M.) wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 300 g 2,8 prozent. Natriumamalgam (entsprechend 150 M.-M. Wasserstoff) hinzugefügt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 16 Stunden

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 555 (1891).

²⁾ M.-M.: Abkürzung für Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol; vgl. Ernst Mohr, Anleitung zum zweckmäßigen Rechnen bei chemischen präparativen Arbeiten. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1909.

lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde mit dem Amalgam noch 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, dann vom Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und völlig zur Trockne eingedampft. Der weiße, krystallinische Rückstand wurde zerrieben, mit einer Mischung von 50 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure und dem gleichen Volumen Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und heiß von dem ungelöst bleibenden Chlornatrium abgesaugt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten der bisher noch nicht beschriebene salzsaure Hydrazinopropionsäureäthylester in weißen Blättchen aus. Er wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug 4,2 g, entsprechend einer Ausbeute von 49,8%. Das Rohprodukt schmolz bei 108°. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert; 1 g erforderte in der Wärme etwa 25 ccm absoluten Alkohol zur Lösung. Schmp. der reinen Verbindung 108—110° unter Zersetzung.

0,2295 g gaben 33,3 ccm N bei 19° und 762 mm.

0,2271 g gaben 0,1946 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2N_2Cl$ (168,57):		Gefunden:
N	16,62	16,65 %
Cl	21,03	21,19 „

Zur Identifizierung wurde der salzsaure Ester zunächst in die bereits von W. Traube und Longinescu¹⁾ sowie von Thiele und Bailey²⁾ dargestellte Benzalverbindung der α -Hydrazinopropionsäure und weiter in diese selbst übergeführt.

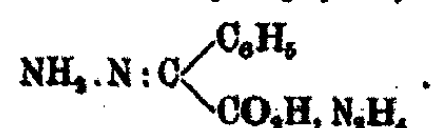
5,05 g salzsaurer Ester (30 M-M.) wurden zur Verseifung mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd (75 M-M.) in 100 ccm Wasser eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, mit 3,1 g Benzaldehyd (30 M-M.) versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Dabei fiel Benzalhydrazinopropionsäure als weißer Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (5 g) gab beim Umlösen aus 15 ccm warmem Benzol 3,5 g der reinen Substanz vom angegebenen Schmp. 106°.

¹⁾ Ber. 29, 672 (1896).

²⁾ Ann. Chem. 303, 85 (1898).

Zur Spaltung wurde die umkrystallisierte Benzalverbindung mit heißem Wasser übergossen und durch das Gemisch Wasserdampf bis zur völligen Verjagung des Benzaldehyds durchgeleitet. Aus der entstandenen Lösung der freien Hydrazinopropionsäure fiel diese nach starkem Einengen auf Zusatz von Alkohol krystallinisch aus und schmolz nach nochmaligem Umfallen aus wäßriger Lösung mit Alkohol, wie angegeben, bei 180—181°.

Diammoniumsalz des Phenyl-glyoxylsäure-hydrazons,



Die erforderliche Phenylglyoxylsäure wurde aus Mandelsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat folgendermaßen gewonnen:

45,6 g Mandelsäure (300 M.-M.) wurden in 480 ccm Wasser unter Zusatz von 20 g Kaliumhydroxyd gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren eine Lösung von 31,6 g Kaliumpermanganat (200 M.-M.) in 2 Liter Wasser tropfenweise zufließen gelassen. Nach beendiger Oxydation wurde die entfärbte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Die konzentrierte Lösung des phenylglyoxylsauren Kaliums wurde sodann zur Überführung in die freie Säure mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator hinterblieb ein weißes, krystallinisches Produkt. Dieses wurde zur Befreiung von gleichzeitig gebildeter Benzoesäure in wenig Wasser gelöst und mehrmals mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen.¹⁾ Die wäßrige Flüssigkeit bildete beim Eindunsten im Exsiccator zunächst einen dicken Sirup, der aber allmählich zu einer farblosen, strahlig-krystallinischen Masse reiner Phenylglyoxylsäure erstarrte. Ausbeute: 35 g, entsprechend 77,8% der Theorie. Schmp. 65—66°.

Daß Phenylglyoxylsäure aus Mandelsäure durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht, haben schon vor längerer Zeit

¹⁾ Vgl. Glücksmann, Mon. 11, 249 (1890).

Hunäus und Zincke¹⁾ beobachtet. Zur praktischen Darstellung scheint die Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung besonders bequem und diese von der Mandelsäure ausgehende Methode einfacher als die übrigen bekannten Verfahren.

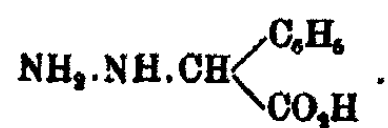
Zur Überführung der Säure in das Diammoniumsalz des Hydrazons wurden 15 g Phenylglyoxylsäure (100 M.-M.) und 15 g Hydrazinhydrat (300 M.-M.) in je 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und das Gemisch der beiden Lösungen über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen langen, radialstrahlig angeordneten Nadeln wurden abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ihre Menge betrug 13 g oder 66,3% der Theorie. Das Salz ist in Wasser spielend, in Alkohol schwer löslich. Zur Analyse wurden 2 g aus 100 ccm siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten fielen 1,2 g in langen, prachtvollen Nadeln wieder aus, die gleich dem ursprünglichen Produkt bei 160—161° schmolzen.

0,1422 g gaben 35,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}O_2N_4$ (196,13):		Gefunden:
N	28,57	28,71 %.

Curtius und Lang²⁾ erhielten aus dem Ester der Phenylglyoxylsäure und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung ein Diammoniumsalz gleicher Zusammensetzung — der Ester ward also dabei verseift —, fanden aber den Schmelzpunkt bedeutend niedriger, bei 118—120°. Worauf dieser Unterschied beruht, muß dahingestellt bleiben (vgl. S. 259).

Hydrazino-phenyl-essigsäure,



4,9 g Diammoniumsalz des Phenylglyoxylsäurehydrazons (25 M.-M.) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 150 g 2,3 prozent. Natriumamalgam (75 M.-M. Wasserstoff) 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen

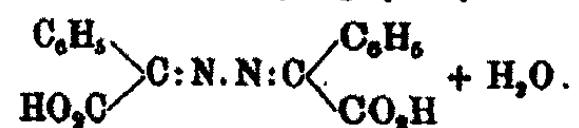
¹⁾ Ber. 10, 1489 (1877).

²⁾ Dies. Journ. [2] 44, 566 (1891).

gelassen. Die alkalische, vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier versetzt, 8 g Benzaldehyd (75 M.-M.) zugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Der so erhaltene gelbliche, flockige Niederschlag, ein Gemenge von Benzalhydrazinoessigsäure und von Benzaldazin, wurde nach 24 Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Trennung wurde das Produkt in einer Reibschale mit überschüssiger verdünnter Natronlauge angerieben; hierbei löst sich die Benzalverbindung der Hydrazinosäure als Natriumsalz auf, während das Benzaldazin ungelöst bleibt. Letzteres ward abfiltriert und aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure die Benzalhydrazinophenyllessigsäure wieder abgeschieden. 10,8 g des ursprünglichen Gemenges gaben so neben 4,8 g Benzaldazin 5,4 g Benzalhydrazinophenyllessigsäure, entsprechend 85,0 %. Diese schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 150°.

Zur Spaltung der Benzalverbindung wurden 2,54 g (10 M.-M.) mit 20 ccm 2 n-Salzsäure versetzt und so lange mit Wasserdampf destilliert, als noch Benzaldehyd überging. Zu der sauren Lösung wurde sodann vorsichtig Soda bis zur neutralen Reaktion auf Kongopapier hinzugefügt. Dabei schied sich freie Hydrazinophenyllessigsäure in weißen Blättchen aus. Ausbeute: 0,8 g, entsprechend 48,2 %. Schmp. 190°. Die so erhaltene Substanz war völlig identisch mit der von uns auf ganz anderem Wege — Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Phenylbromessigsäure — dargestellten und S. 286 näher beschriebenen Hydrazinosäure; auch das Kondensationsprodukt der letzteren mit Benzaldehyd zeigte die gleichen Eigenschaften, wie obige Benzalverbindung.

Azin der Phenyl-glyoxylsäure,



1. Aus dem Diammoniumsalz des Phenylglyoxylsäurehydrazons.

Eine Lösung von 9,8 g Diammoniumsalz (50 M.-M.) in 150 ccm Wasser wurde mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Dabei fiel das Azin als gelber Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im

278 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

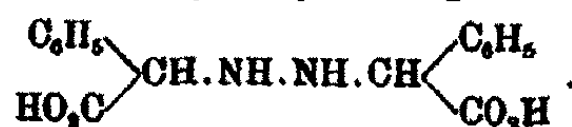
Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 7,7 g oder 98,1% der Theorie. Aus einer Lösung von 2,2 g in 50 ccm heißem Wasser fielen beim Erkalten 2 g in feinen, gelben Nadelchen wieder aus; die Substanz ist also in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Sie reagiert auch auf Kongopapier stark sauer. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt zwischen 160—170° Zersetzung ein.

2. Aus Hydrazinsulfat und Phenylglyoxylsäure.

21 g Phenylglyoxylsäure (140 M-M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 18 g Hydrazinsulfat (100 M-M.) in 100 ccm warmem Wasser vermischt. Nach öfterem Umschütteln und 24 stündigem Stehen wurde der gebildete gelbe, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 20 g Azin, entsprechend 91% der Theorie.

Die Verbindung wurde bereits von Bouveault¹⁾ auf eine etwas umständliche Weise dargestellt: Zusatz von Soda (3 Mol) zu einer wäßrigen Lösung von Phenylglyoxylsäure (2 Mol), kurzes Aufkochen mit Hydrazinsulfat (1 Mol) und Ansäuern der wieder erkalteten Flüssigkeit mit Salzsäure. Das Azin enthält nach den Beobachtungen von Bouveault 1 Mol Wasser und geht bei 150—180° unter Abspaltung von Kohlendioxyd (2 Mol) in Benzaldazin über.

Hydrazo-phenyl-essigsäure,



6,28 g Phenylglyoxylsäureazin (20 M-M.) wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, 240 g 2,3 prozent. Natriumamalgam (entsprechend 120 M-M. Wasserstoff) hinzugefügt und das Gemisch unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die klare, alkalische Lösung wurde sodann vom Quecksilber und unverbrauchten Amalgam getrennt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier versetzt. Dabei schied sich die gebildete Hydrazo-

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 17, 366 (1897).

phenylessigsäure als weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4 g oder 66,7% der Theorie. Schmp. 156—157° unter Zersetzung. Die Substanz ist in Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in Alkohol. Sowohl von Alkalien, auch Sodalösung, als auch von Mineralsäuren wird die Verbindung leicht aufgenommen. Zur Reinigung wurde 1 g Rohprodukt in Soda gelöst und mit Salzsäure vorsichtig wieder ausgefällt; zurückerhalten wurden 0,9 g, die nunmehr bei 160—161° schmolzen. Bei nochmaligem Umfällen blieb der Schmelzpunkt unverändert.

0,1292 g gaben 0,8088 g CO₂ und 0,0640 g H₂O.

0,2111 g gaben 17,1 ccm N bei 19° und 759 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₄ N ₂ (300,14):	Gefunden:
C 68,97	64,18 %
H 5,87	5,54 „
N 9,84	9,26 „

Bei dem Versuch, eine Benzoylverbindung durch Schütteln der Hydrazinosäure mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung darzustellen, entstand beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure ein weißer Niederschlag; dieser hinterließ beim Ausziehen mit Äther unveränderte Hydrazophenylessigsäure, während aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten nur Benzoesäure erhalten wurde.

Hydrazo-phenyl-essigsäure-äthylester,



3,0 g Hydrazophenylessigsäure (10 M.-M.) wurden mit 60 g 25 prozent. alkoholischer Salzsäure eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz ging dabei völlig in Lösung. Die klare Flüssigkeit wurde im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet, der teilweise kristallinisch erstarrte Rückstand mit Alkohol aufgenommen und verdünnte Sodalösung hinzugefügt. Dabei schied sich der Ester als weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 2,2 g, entsprechend einer Ausbeute von 61,8%. Die Substanz ist in

280 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

Wasser unlöslich, in warmem Alkohol sehr leicht löslich. Aus einer Lösung von 1,5 g in 5 ccm siedendem Alkohol schieden sich beim Erkalten 1 g in feinen Nadeln wieder aus. Schmp. 88—89°.

0,1471 g gaben 0,3640 g CO₂ und 0,0909 g H₂O.
0,2712 g gaben 18,8 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₄ N ₂ (356,20):		Gefunden:
C	67,88	67,49 %
H	6,79	6,91 „
N	7,87	8,08 „

II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Bromisovaleriansäure, Brommalonsäure und Phenylbromessigsäure.

[Bearbeitet von Moreschwar Prabhakar.¹⁾]

Hydrazino-essigsäure, NH₂.NH.CH₂.CO₂H.
(Aus Hydrazinhydrat und Bromessigsäure.)

15 g Hydrazinhydrat (300 M-M.) wurden in 90 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und alsdann eine Lösung von 13,9 g Bromessigsäure (100 M-M.) in 90 ccm Alkohol tropfenweise hinzugegeben. Die anfangs klare Mischung trübte sich plötzlich unter Abscheidung eines farblosen Sirups. Nachdem alle Bromessigsäure eingetragen, wurde noch eine halbe Stunde lang gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und alsdann nochmals eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nunmehr wurde das krystallinisch abgeschiedene Hydrazinbichlorid und -bromid abgesaugt; aus dem Filtrat fiel beim Einengen und Erkalten salzsaurer Hydrazinoessigsäureäthylester in glänzenden Blättchen aus. Erhalten wurden 5,1 g, entsprechend 33,1 %. Schmp. 152°: W. Traube und Hoffa²⁾ geben 153° an.

¹⁾ Moreschwar Prabhakar, „Über Hydrazino-essigsäure und Hydrazino-phenyl-essigsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg, 1912. Druck von Th. Berkenbusch.

²⁾ Ber. 31, 165 (1898).

Bei Anwendung von Chloressigsäure (1 Mol) und Hydrazinhydrat (4 Mol) betrug, wie wir bereits an anderer Stelle beschrieben¹⁾, die Ausbeute an salzsaurem Hydrazinoessigester 41,4%, während unter den gleichen Bedingungen wie oben (8 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Halogensäure) nur 38,7% erhalten wurden; vermutlich dürfte auch Bromessigsäure mit mehr Hydrazinhydrat eine bessere Ausbeute liefern.

α -Hydrazino-propionsäure, $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$.
(Aus Hydrazinhydrat und α -Brompropionsäure.)

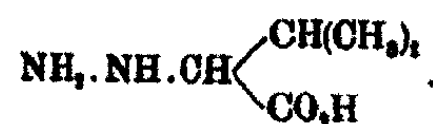
Eine Lösung von 20 g Hydrazinhydrat (400 M.-M.) in 120 ccm absolutem Alkohol wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, eine Lösung von 15,8 g α -Brompropionsäure (100 M.-M.) in 158 ccm absolutem Alkohol zutropfen gelassen und die Mischung genau, wie oben bei der Darstellung des salzsauren Hydrazinoessigesters aus Bromessigsäure, weiter behandelt. Die Ausbeute an salzsaurem α -Hydrazinopropionsäureäthylester betrug 6,7 g, entsprechend 40,0% der Theorie. Der Schmp. 108—110° und die übrigen Eigenschaften stimmten genau überein mit der von uns durch Reduktion des Diammoniumsalzes des Brenztraubensäurehydrazons nach S. 273 u. 274 dargestellten Substanz.

Zur Verseifung wurde der salzsaure Ester in wenig Wasser gelöst, Pottasche hinzugefügt, der ölig abgeschiedene freie Ester mit Äther aufgenommen und das beim Abdestillieren der ätherischen Lösung zurückbleibende Öl einige Zeit mit Barytlauge am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure in der Siedehitze entfernt und das Filtrat heiß so lange mit Ammoniumcarbonatlösung versetzt, als noch Bariumcarbonat ausfiel. Die erneut filtrierte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen zur Trockne freie α -Hydrazinopropionsäure als krystallinische Masse. Das Rohprodukt wurde aus wäßriger Lösung mittels Alkohol umgefällt. Schmp. 180—181°, wie auch W. Traube und Longinescu²⁾ sowie Thiele und Bailey³⁾ fanden.

¹⁾ Darapsky u. Prabhakar, Ber. 45, 1660 (1912).

²⁾ Ber. 29, 678 (1896).

³⁾ Ann. Chem. 303, 85 (1896).

α -Hydrazino-isovaleriansäure,

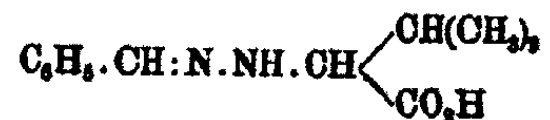
18,1 g α -Bromisovaleriansäure (100 M-M.), die von Kahlbaum bezogen war, wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung in eine solche von 15 g Hydrazinhydrat (800 M-M.) in 80 ccm absolutem Alkohol eingetragen und das Gemisch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dabei fiel ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Produkt (16 g) wurde aus 240 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen Blättchen der reinen α -Hydrazinoisovaleriansäure schmolzen bei 230—235° unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt blieb beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Wasser unverändert. Die Ausbeute betrug 5,5 g, entsprechend 41,6% der Theorie. α -Hydrazinoisovaleriansäure ist im Gegensatz zu Hydrazinoessigsäure und α -Hydrazinopropionsäure in Wasser schwer löslich. Aus einer Lösung von 2 g in 140 ccm heißem Wasser fielen beim Erkalten 1,5 g wieder aus.

0,1286 g gaben 0,2142 g CO_2 und 0,1053 g H_2O .

0,1889 g gaben 25,5 ccm N bei 18° und 768 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ (182,11):		Gefunden:
C	45,42	45,48 %
H	9,15	9,16 „
N	21,21	21,20 „

Die isomere α -Hydrazino-n-valeriansäure haben bereits W. Traube und Longinescu¹⁾ beschrieben.

[Benzal- α -hydrazino]-isovaleriansäure,

Schied sich beim Schütteln einer Lösung von 0,4 g der Hydrazinosäure (3 M-M.) in 80 ccm Wasser mit 0,5 g Benzaldehyd (4,7 g M-M.) als weißer Niederschlag aus. Er wurde

¹⁾ Ber. 29, 674 (1896).

nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (0,6 g) wurde aus viel heißem Ligroin (150 ccm) umkrystallisiert. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. Schmp. 121°.

0,1756 g gaben 19,6 ccm N bei 17° und 755 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4N_2$ (220,14):		Gefunden:
N	12,78	12,81 %.

[Diacetyl- α -hydrazino]-isovaleriansäure,



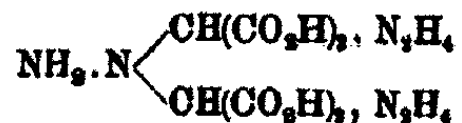
5,3 g α -Hydrazinoisovaleriansäure (40 M.-M.) wurden in einem Fraktionskölbchen mit 10,2 g Essigsäureanhydrid (100 M.-M.) eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der entstandenen gelben Lösung wurde sodann die gebildete Essigsäure und das überschüssige Anhydrid im Vakuum abdestilliert und der feste, krystallinische Rückstand in 12 ccm warmem 95 prozent. Alkohol gelöst. Beim Erkalten fiel die Diacetylverbindung in weißen Krystallen aus. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 2 g, entsprechend 23,2% der Theorie. Der Schmp. 205° blieb bei nochmaligem Umlösen aus Alkohol unverändert.

0,1633 g gaben 0,2991 g CO_2 und 0,1103 g H_2O .

0,1856 g gaben 21,2 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$ (216,14):		Gefunden:
C	49,97	49,95 %
H	7,46	7,56 „
N	12,96	13,10 „

Bis-Diammoniumsalz der Hydrazinodimalonsäure,



18,3 g Monobrommalonsäure (100 M.-M.), die nach den Angaben von Conrad und Reinbach¹⁾ durch Bromierung von Malonsäure in ätherischer Lösung dargestellt war, wurden in

¹⁾ Ber. 35, 1816 (1902).

75 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit in eine Lösung von 15 g Hydrazinhydrat (800 M.-M.) in 80 ccm absolutem Alkohol unter Eiskühlung tropfenweise eingetragen. Es trat lebhafte Reaktion ein; unter Gasentwicklung schied sich ein bräunlicher, zähflüssiger Sirup aus. Dieser wurde von der alkoholischen Mutterlauge getrennt, konnte aber auch bei längerem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure nicht zum Erstarren gebracht werden. Das Produkt wurde nunmehr in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure bis zur Kongopapierreaktion angesäuert; dabei schied sich das Bis-Diammoniumsalz der Hydrazinodimalonsäure als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Ausbeute 18 g, entsprechend 86,7%. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden prachtvolle, lange, schwach gelbliche Nadeln erhalten. Schmp. 209° unter Zersetzung.

- I. 0,1896 g gaben 0,1664 g CO₂ und 0,0904 g H₂O.
 0,1416 g gaben 34,9 ccm N bei 16° und 748 mm.
 II. 0,2084 g gaben 0,1788 g CO₂ und 0,0998 g H₂O.
 0,1618 g gaben 32,6 ccm N bei 18° 761 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₆ H ₁₀ O ₅ N ₂ (800,19):		I.	II.
C	28,99	28,94	28,91 %
H	5,88	5,85	5,49 „
N	28,00	28,17	28,18 „

Hydrazinodimalonsäure. 3 g Diammoniumsalz (10 M.-M.) wurden in 300 ccm Wasser gelöst, mit 4,24 g Benzaldehyd (40 M.-M.) versetzt und unter Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Es schied sich ein gelber Körper aus, der aus reinem Benzaldazin bestand; seine Menge betrug 4 g (berechnet für 20 M.-M. 4,16 g). Das Filtrat vom Benzaldazin wurde zur Entfernung von Spuren vorhandener Benzoesäure ausgeäthert und darauf im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft. Es blieb ein zähflüssiges Produkt zurück, das erst nach längerem Stehen im Vakuum fest wurde, aber an der Luft sofort wieder zerfloß. Die Substanz war in Wasser mit stark saurer Reaktion spielend löslich, in den übrigen Medien dagegen unlöslich; ein geeignetes Krystallisationsmittel konnte nicht gefunden werden. Es wurde darum von einer Analyse, auch in Anbetracht der stark hygroskopischen Eigenschaften, Abstand genommen.

Daß das erhaltene Produkt aber in der Tat aus Hydrazinodimalonsäure bestand, ging daraus hervor, daß dasselbe in konzentrierter wäßriger Lösung mit 2 Mol Hydrazinhydrat einen weißen, krystallinen Niederschlag lieferte, der sich aus Wasser in schönen Nadeln umkrystallisieren ließ, genau bei der gleichen Temperatur (209°) schmolz, wie das ursprüngliche Diammoniumsalz und sich mit letzterem als in jeder Weise identisch erwies.

Eine wäßrige Lösung der freien Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und im Vakuum eingedunstet. Dabei hinterblieb das Ammoniumsalz als fester, farbloser Körper, der in Wasser sehr leicht löslich war. Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes gab mit Silbernitrat und Bariumchlorid weiße, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Hydrazino-phenyl-essigsäure,
 $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

(Aus Hydrazinhydrat und Phenylbromessigsäure.)

Die Phenylbromessigsäure wurde nach den Angaben von Glaser und Radziszewski¹⁾ aus Mandelsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure folgendermaßen dargestellt:

60,8 g Mandelsäure (400 M.-M.) wurden in einer Volhardschen Bombe mit 80 g = 45 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 2 Stunden lang auf $115\text{--}120^{\circ}$ erhitzt. Der Inhalt der Bombe, der aus einem dicken, gelben Öl und einer wäßrigen Flüssigkeit bestand, wurde unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Dabei wurde das Öl fest; die weißlichgraue erstarrte Masse wurde abgesaugt, mehrere Male mit Eiswasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 71 g, entsprechend 82,5%. Man erhält ebenso gute Resultate, wenn man die Bombe statt 2 Stunden auf $115\text{--}120^{\circ}$ 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die rohe Säure ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Andererseits kann man dieselbe leicht aus wenig Schwefelkohlenstoff oder aus viel Petroläther umkrystallisieren; aus einer Lösung von 5 g der rohen Säure in 100 ccm Petroläther schieden sich beim Abkühlen 4,5 g oder 90% in schönen, farblosen Prismen wieder ab.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 11, 142 (1868).

Zur Überführung in Hydrazinophenyllessigsäure wurde eine Lösung von 21,5 g Phenylbromessigsäure (100 M-M.) in 65 ccm absolutem Alkohol in eine solche von 15 g Hydrazinhydrat (800 M-M.) in 80 ccm absolutem Alkohol eingegossen. Die anfangs klare Mischung wurde nach einigen Minuten unter starker Wärmeentwicklung trübe; alsdann schied sich ein weißer, dicker Niederschlag aus. Nach 12 stündigem Stehen wurde der aus Hydrazinbromid und Hydrazinophenyllessigsäure bestehende Niederschlag abgesaugt, mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Dabei bleibt ein Teil der Säure als Diammoniumsalz neben Hydrazinbromid in der Mutterlauge gelöst und kann daraus am vorteilhaftesten durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur beginnenden Trübung gefällt werden. Die so erhaltene und auch die direkt ausgeschiedene Hydrazinosäure enthält immer noch Spuren von Brom, die aber meist durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser entfernt werden. Die Ausbeute betrug nach einmaliger Krystallisation 7 g, entsprechend 42,2% der Theorie. Die wäßrigen Mutterlaugen wurden vereinigt und so lange mit Benzaldehyd versetzt, bis keine Kondensation mehr stattfand. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in einer Reibschale mit überschüssiger verdünnter Natronlauge angerieben; hierbei ging die gebildete Benzalverbindung der Hydrazinosäure als Natriumsalz in Lösung, während alles vorhandene Benzaldazin ungelöst zurückblieb. Dieses wurde durch Absaugen von der alkalischen Lösung getrennt und aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure die Benzalverbindung wieder abgeschieden. Die Ausbeute an Benzalhydrazinophenyllessigsäure betrug 11,5 g, entsprechend 7,5 g der Säure oder 45,3% der Theorie. Die Gesamtausbeute an Hydrazinosäure war somit $42,2\% + 45,3\% = 87,5\%$. Bei mehreren Versuchen schwankte die Ausbeute zwischen 85—88%.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; aus einer Lösung von 20 g in 450 ccm siedendem Wasser schieden sich beim Erkalten 14 g, d. h. 70% der angewandten Menge, in glänzenden, weißen Blättchen wieder aus. Schmp. 189 bis 190° unter Zersetzung.

- I. 0,1441 g gaben 0,8061 g CO_2 und 0,0798 g H_2O .
 0,1928 g gaben 28,8 ccm N bei 21° und 761 mm.
 II. 0,1567 g gaben 0,3818 g CO_2 und 0,0861 g H_2O .
 0,2055 g gaben 80,7 ccm N bei 21° und 768 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (166,1):		I.	II.
C	57,80	57,98	57,75 %
H	6,07	6,16	6,15 „
N	16,87	17,00	17,00 „

Hydrazinophenylessigsäure und die unten beschriebene Benzalverbindung wurden von uns noch auf anderem Wege (s. S. 276) dargestellt. Die verschiedenen Präparate waren miteinander völlig identisch.

[Benzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

4,98 g der Hydrazinosäure (30 M-M.) wurden in 300 ccm Wasser gelöst, 8,18 g Benzaldehyd (30 M-M.) hinzugefügt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 12 Stunden lang stehen gelassen. Es schied sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 7,5 g, also fast theoretisch. Das Rohprodukt wurde aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltenen feinen Nadeln schmolzen bei 150° .

0,2506 g gaben 24,0 ccm N bei 19° und 769 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (254,18):		Gefunden:
N	11,08	11,10 %

[o-Oxybenzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure,
 $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Wurde analog der Benzalverbindung durch Schütteln einer wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit der entsprechenden Menge Salicylaldehyd als weißer Niederschlag erhalten und bildete, aus der siebenfachen Menge heißen Alkohols umkrystallisiert, feine, weiße Nadelchen vom Schmp. $158-154^\circ$.

0,2284 g gaben 20,3 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (270,18):		Gefunden:
N	10,87	10,27 %

[Dibenzoyl-hydrazino]-phenyl-essigsäure,
 $(C_6H_5.CO)_2.N_2H.OH(C_6H_5).CO_2H.$

4,98 g Hydrazinosäure (80 M.-M.) wurden in einer Lösung von 4,8 g Ätznatron (120 M.-M.) in 120 ccm Wasser gelöst und die alkalische Flüssigkeit mit 10,5 g Benzoylchlorid (75 M.-M.) kräftig geschüttelt, wobei Wärmeentwicklung eintrat. Die Flüssigkeit wurde darauf allmählich nochmals mit der gleichen Menge Ätznatron in 120 ccm Wasser versetzt und so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert; es schied sich ein weißer, klebriger Körper ab, der, von der Flüssigkeit getrennt, nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator fest wurde. Um die beim Ansäuern mitabgeschiedene Benzoesäure zu entfernen, wurde das fein pulverisierte Produkt mit kaltem Äther ausgezogen, worin Benzoesäure leicht, die Dibenzoylverbindung dagegen sehr schwer löslich ist. Zum Umkrystallisieren ist heißer Eisessig besonders geeignet; 1 g Rohprodukt lieferte, in 2,5 ccm heißem Eisessig gelöst, beim Erkalten 0,8 g der reinen Verbindung. Schmp. 169,5—170°.

0,1800 g gaben 11,5 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{19}O_4N_2$ (874,16):		Gefunden:
N	7,48	7,40 %.

Oxydation der Hydrazino-phenyl-essigsäure mit
Eisenchlorid:

Bildung von Benzaldazin.

3,3 g Hydrazinophenylessigsäure (20 M.-M.) wurden in 170 ccm warmem Wasser gelöst und die wieder erkaltete Flüssigkeit mit einer Lösung von 21,6 g wasserhaltigem Eisenchlorid (80 M.-M. $FeCl_3 + 6H_2O$) in der doppelten Gewichtsmenge Wasser versetzt. Dabei schied sich sofort ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute: 2 g. Die Substanz erwies sich als identisch mit Benzaldazin. Das Rohprodukt schmolz zwischen 85—90°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 93°. Eine Mischung der Substanz mit auf anderem Wege dargestelltem

Benzaldazin zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Verbindung besaß auch alle übrigen Eigenschaften des Benzaldazins.

Das Filtrat vom Benzaldazin gab mit mehr Eisenchloridlösung keinen weiteren Niederschlag. Beim Schütteln mit Benzaldehyd dagegen fiel von neuem Benzaldazin aus. Die Flüssigkeit wurde nunmehr so lange mit Benzaldehyd versetzt, als noch Fällung eintrat, das so erhaltene Benzaldazin abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Seine Menge betrug 1,5 g.

Hydrazinophenylelessigsäure liefert somit bei der Oxydation mit Eisenchlorid Benzaldazin und Hydrazinsalz, und zwar entstehen aus 2 Mol. der Hydrazinosäure 1 Mol. Benzaldazin und 1 Mol. Hydrazinsalz (vgl. dazu S. 265).

Berechnet für 2 Mol. Hydrazinophenylelessigsäure:		Gefunden:
1 Mol. Benzaldazin: Direkt abgeschieden	2,08	2,0 g
1 Mol. Benzaldazin: Aus Filtrat und Benzaldehyd	2,08	1,5 g.

Chlor und Hydrazino-phenyl-essigsäure:
Bildung von Phenylchloroessigsäure,
 $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$.

4,98 g Hydrazinosäure (30 M.-M.) wurden in 125 ccm 20-prozent. Salzsäure gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei schied sich unter Stickstoffentwicklung Phenylchloroessigsäure als weißer, fester Körper aus. Er wurde abgesaugt, mehrere Male mit Eiswasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 3,2 g, entsprechend 62,6 %. Bei Anwendung kleinerer Mengen Salzsäure waren die Ausbeuten weit schlechter. Aus Ligroin umkrystallisiert, zeigte die Verbindung den in der Literatur angegebenen Schmp. 77°. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz nach dem Verfahren von Kekulé¹⁾ mehrere Stunden mit Wasser und überschüssigem Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt und das Filtrat vom Quecksilber nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

0,2507 g gaben 0,2091 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_5O_2Cl$ (170,51):		Gefunden:
Cl	20,80	20,68 %.

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 1, 340 (1861).

290 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

Brom und Hydrazino-phenyl-essigsäure:
Bildung von Phenylbromessigsäure,
 $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

4,98 g Hydrazinosäure (80 M-M.) wurden in 50 ccm 20-prozent. Bromwasserstoffsäure gelöst und zu der Lösung unter Eiskühlung so lange Brom zutropfen gelassen, bis die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt blieb. Das unter Stickstoffentwicklung ausgeschiedene feste Produkt wurde abgesaugt, gut mit Eiswasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten wurden 3,9 g oder 60,5 % der Theorie. Aus Petroläther krystallisierte die Substanz in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 83–84°; auch die Mischung einer Probe mit auf anderem Wege dargestellter Phenylbromessigsäure schmolz bei der gleichen Temperatur. Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0,8597 g gaben 0,8146 g AgBr (nach Kekulé).		
Berechnet für $C_6H_5O_2Br$ (214,97):		Gefunden:
Br	87,18	87,22 %.

Salpetrige Säure und Hydrazino-phenyl-essigsäure:
Bildung von Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Eine Lösung von 4,98 g Hydrazinophenylessigsäure (80 M-M.) in 50 ccm 10-prozent. Schwefelsäure wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 4,14 g Natriumnitrit (60 M-M.) in 50 ccm Wasser versetzt. Jeder einfallende Tropfen rief eine heftige Gasentwicklung hervor. Nach einiger Zeit schied sich eine geringe Menge eines gelben Öls ab, das nach Beendigung der Reaktion von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde; dieses Nebenprodukt wurde nicht näher untersucht. Die wässrige Flüssigkeit wurde nunmehr wiederholt ausgeäthert und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb die gebildete Mandelsäure als feste, weiße Masse zurück; ihre Menge betrug 2 g, entsprechend 43,9 %. Schmp. 115°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 118°; auch der Mischschmelzpunkt mit käuflicher Mandelsäure lag bei 118°.

0,1898 g gaben 0,8940 g CO_2 und 0,0820 g H_2O .		
Berechnet für $C_6H_5O_2$ (152,06):		Gefunden:
C	68,14	68,28 %
H	5,80	5,40 „

Salzsaurer Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester,
 $\text{HCl}, \text{NH}_2\text{NH}.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$

8,3 g Hydrazinophenylessigsäure (50 M-M.) wurden mit einer Mischung von 45 ccm absolut-alkoholischer Salzsäure und 45 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Die Hauptmenge des Alkohols wurde darauf im Vakuum bei 30—40° abdestilliert und der Rest sowie die überschüssige Salzsäure durch Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk entfernt. Dabei hinterblieb salzsaurer Hydrazinophenylessigsäure-äthylester als krystallinische, weiße Masse in berechneter Menge. Der Körper läßt sich aus wenig warmem absolutem Alkohol umkrystallisieren; aus einer Lösung von 2,2 g des salzsauren Esters in 5 ccm siedendem absolutem Alkohol fielen beim Erkalten 1,5 g, entsprechend 68,2%, in feinen Nadeln wieder aus. Vorteilhafter wird die Substanz zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und mit viel Äther ausgefällt; aus einer Lösung von 1,2 g in 3,5 ccm absolutem Alkohol wurden so durch Fällung mit Äther 1,1 g oder 91,7% zurückgehalten. Die reine Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 138°.

0,2484 g gaben 26,3 ccm N bei 19° und 755 mm.

0,1821 g gaben 0,1188 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (230,60):			Gefunden:
N	12,15		12,28 %
Cl	15,88		15,46 „

Verseifung. 1,15 g salzsaurer Ester (5 M-M.) wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,84 g Ätzkali (15 M-M.) in 10 ccm Wasser eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die gebildete Hydrazinophenylessigsäure durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Ausbeute: 0,7 g, entsprechend 84,8%. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildete die Substanz schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 189—190°.

Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester,
 $\text{NH}_2\text{NH}.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$

Eine Lösung von 2,3 g des salzsauren Esters (10 M-M.) in 46 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer kalten Lösung

von 0,23 g Natrium (10 M-M.) in 10 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die Mischung trübte sich sofort und beim Verdünnen mit Äther fiel das gebildete Chlornatrium aus. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsiccator eingedunstet. Nach der Entfernung des Alkohols und Äthers hinterblieb der freie Äthylester als gelbes, in Wasser unlösliches Öl, das sich beim Aufbewahren unter Gasentwicklung zersetzte. Auch beim Versuch, das Öl im Vakuum zu destillieren, fand Zersetzung statt.

Die ätherische Lösung des frisch dargestellten freien Esters wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt; der so erhaltene weiße, krystallinische Niederschlag schmolz bei 138° und erwies sich hierdurch und durch die Analyse als salzsaurer Hydrazinophenylessigsäureäthylester.

0,1442 g gaben 0,0899 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ (230,80):		Gefunden:
Cl	15,88	15,48%

Salzsaurer Hydrazino-phenyl-essigsäure-methylester,
 $HCl, NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2CH_3$.

4,98 g Hydrazinophenylessigsäure (30 M-M.) wurden mit einer Mischung von 25 ccm gesättigter absolut-methylalkoholischer Salzsäure und 25 ccm absolutem Methylalkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht und der gebildete salzsaure Methylester, wie auf S. 291 beim salzsauren Äthylester näher beschrieben wurde, isoliert. Die Substanz ist in Wasser und Methylalkohol leicht löslich und wurde zur Analyse durch Umfällung ihrer Lösung in absolutem Methylalkohol mittels Äther gereinigt. Schmp. 148—148,5°.

0,2149 g gaben 24,8 ccm N bei 19° und 757 mm.

0,1801 g gaben 0,1202 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_2Cl$ (216,58):		Gefunden:
N	12,93	18,05%
Cl	16,37	16,51 „

Hydrazino-phenyl-essigsäure-methylester,
 $NH_2.NH.CH(C_6H_5).CO_2CH_3$.

2,16 g salzsaurer Methylester (10 M-M.) wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm gesättigter Pottaschelösung ge-

schüttelt. Der ölig abgeschiedene Ester wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende gelbe, esterartig riechende Öl war unlöslich in Wasser, aber auch in Äther nicht mehr völlig löslich. Da bei einem Versuche, den Ester durch Destillation im Vakuum zu reinigen, Zersetzung eintrat, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen.

0,2490 g gaben 26,8 ccm N bei 13° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_2$ (180,12):		Gefunden:
N	15,56	12,82 %.

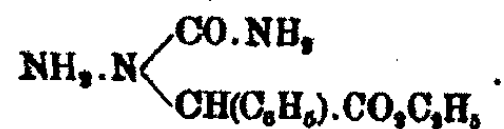
[o-Oxybenzal-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$.

Ein Lösung von 2,3 g des salzsauren Äthylesters (10 M.-M.) in 100 ccm Wasser wurde mit 1,22 g Salicylaldehyd (10 M.-M.) geschüttelt. Nach 12 stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene blaßgelbe Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildete feine, gelbliche Nadeln und verschmierte bei längerem Aufbewahren. Schmp. 107°.

0,2822 g gaben 19,5 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N_2$ (298,16):		Gefunden:
N	9,40	9,45 %.

[Carbonamid-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester,



1,15 g salzsaurer Hydrazinophenyllessigsäureäthylester (5 M.-M.) wurden in 5 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 0,405 g cyansaurem Kalium (5 M.-M.) in wenig Wasser hinzugegeben. Nach wenigen Minuten trübte sich die Mischung zunächst, darauf schied sich ein fast farbloses Öl aus, das nach längerem Stehen und beim Reiben erstarrte. Aus 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz kleine, weiße Krystalle vom Schmp. 102,5—103°.

0,2110 g gaben 23,8 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (237,14):		Gefunden:
N	17,72	17,89 %.

Salzsaurer [Carbonamid-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester,

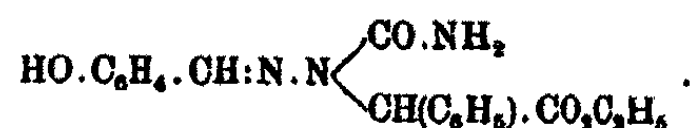


Carbonamidhydrazinophenylessigsäureäthylester wurde in absolutem Alkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich das Chlorhydrat als weißer, krystallinischer Niederschlag abschied; durch Zusatz von Äther wurde die Fällung noch vervollständigt. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und beinahe unlöslich in Äther. Schmp. 153°.

0,1874 g gaben 0,0715 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (278,82):	Gefunden:
Cl 12,96	12,87 %.

[o-Oxybenzal-carbonamid-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester,

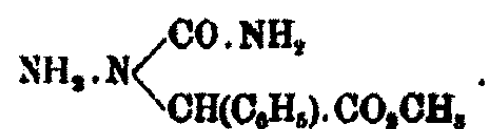


Scheidet sich bei 12 stündigem Stehen und öfterem Umschütteln einer wäßrigen Lösung des obigen salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Salicylaldehyd in weißen Nadeln ab. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Äther; beim Erwärmen mit Alkohol geht sie unter teilweiser Zersetzung in Lösung. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit wurde die Verbindung zur Analyse nicht umkrystallisiert. Schmp. 149,5°.

0,1641 g gaben 17,2 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$ (347,18):	Gefunden:
N 12,11	11,78 %.

[Carbonamid-hydrazino]-phenylessigsäure-methylester,



2,16 g salzsaurer Hydrazinophenylessigsäuremethylester (10 M-M.) wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung

von 0,81 g cyansaurem Kalium (10 M-M.) in wenig Wasser vermischt. Das zunächst entstehende Öl erstarrte in ungefähr 20 Minuten zu einem festen, weißen Körper. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol. Die Substanz wurde aus 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 141°.

0,2526 g gaben 42,1 ccm N bei 14° und 740 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_2$ (228,19):		Gefunden:
N	18,84	18,99 %.

Ob die Verbindung, entsprechend obiger Formel und gleich dem zugehörigen Äthylester, den Carbonamidrest in der Tat an den Iminostickstoff gebunden enthält, wurde nicht näher untersucht.

Bromwasserstoffsaurer Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester, $HBr, NH_2, NH, CH(C_6H_5), CO_2C_2H_5$.

8,3 g Hydrazinophenylessigsäure (50 M-M.) wurden mit einer Mischung von 50 ccm absolut-alkoholischer Bromwasserstoffsäure und 50 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht und die alkoholische Lösung im Vakuum eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand war leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther. Das Salz wurde durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt. Schmp. 142,5°.

0,2013 g gaben 0,1875 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ (275,06):		Gefunden:
Br	28,99	29,07 %.

Chlor und salzsaurer Hydrazino-phenyl-essigsäure-äthylester:

Bildung von Phenylchloroessigsäureäthylester, $C_6H_5, CHCl, CO_2C_2H_5$.

Versuch I. 4,6 g salzsaurer Ester (20 M-M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei schied sich unter Gasentwicklung ein gelbes Öl aus. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 11 mm Druck ging die Hauptmenge bei 128,5° als schwach gelbes Öl über; für reinen

296 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

Phenylchloroessigester wurde von Wheeler¹⁾ unter 17—18 mm ein Siedepunkt von 142° gefunden. Ausbeute: 2,5 g, entsprechend 68,0%.

0,2074 g gaben 0,0951 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,55):		Gefunden:
Cl	17,86	11,85 %.

Da bei der Analyse des erhaltenen Produktes nur ca. $\frac{2}{3}$ der für Phenylchloroessigester berechneten Menge Chlor gefunden wurde, wurde bei einem zweiten Versuche die Reaktion statt in wässriger in salzsaurer Lösung ausgeführt.

Versuch II. 2,3 g salzsaurer Ester (10 M-M.) wurde in 21 ccm 20 prozent. Salzsäure gelöst und im übrigen genau so verfahren wie bei Versuch I. Unter 13 mm Druck ging das erhaltene Öl bei 129° über. Die Ausbeute betrug 1,75 g, entsprechend 88,1%.

- I. 0,1818 g gaben 0,1076 g AgCl (nach Carius).
- II. 0,2540 g gaben 0,1504 g AgCl (nach Carius).
- III. 0,2488 g gaben 0,1478 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,55):		I.	II.	III.
Cl	17,86	14,68	14,62	14,67 %.

Auch der so gewonnene Phenylchloroessigester war also noch nicht ganz rein; wie der folgende Versuch zeigt, führte aber auch die Anwendung von konzentrierter Salzsäure zu keinem besseren Ergebnis.

Versuch III. 2,3 g des salzsauren Esters wurden in 90 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure gelöst und mit Chlor unter Eiskühlung behandelt. Nach beendigter Reaktion wurde das überschüssige Chlor durch Hindurchleiten eines Luftstromes entfernt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und der gebildete Phenylchloroessigester mit Äther aufgenommen. Beim Destillieren im Vakuum unter 15 mm Druck ging die Hauptmenge des Esters bei 132—133° über. Ausbeute: 1,2 g oder 60,5%.

0,2262 g gaben 0,1292 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$ (198,55):		Gefunden:
Cl	17,86	14,18 %.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 26, 352 (1901).

[Nitroso-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Eine Lösung von 11,5 g salzsaurem Hydrazinophenylessigsäureäthylester (50 M.-M.) in 35 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5,2 g Natriumnitrit (75 M.-M.) versetzt, die Mischung mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert und eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Dabei fiel der Nitrosoester als dicker, weißer Kristallbrei aus. Dieser wurde abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 9 g oder 80,7%. Die Substanz ist in Wasser beinahe unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther und läßt sich am besten aus viel heißem Petroläther umkristallisieren; man erhält so feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 59°. Die Verbindung zeigt in wäßrig-alkoholischer Lösung sehr schön die allgemeine Reaktion der Nitrosoderivate primärer Hydrazine: Violett-färbung mit Eisenchlorid.¹⁾

Reiner und in besserer Ausbeute wird der Nitrosoester erhalten, wenn man die Reaktion ohne den beschleunigend wirkenden Zusatz von Eisessig folgendermaßen ausführt: 18,4 g salzsaure Ester (80 M.-M.) wurden in 30 ccm Wasser gelöst, unter Eiskühlung eine Lösung von 8,3 g Natriumnitrit (120 M.-M.) hinzugefügt und die Mischung 8 Stunden lang sich selbst überlassen. Die Ausbeute an rein weißem Nitrosoester betrug 17 g, entsprechend 95,3%.

0,1684 g gaben 0,3818 g CO_2 und 0,0894 g H_2O .

0,1583 g gaben 26,7 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ (228,18):		Gefunden:
C	59,78	59,74%
H	5,87	5,94 "
N	18,84	18,77 "

Salpetrige Säure und [Nitroso-hydrazino]-phenyl-essigsäure-äthylester:

Bildung von Mandelsäureäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Fügt man zu einer Suspension des Nitrosoesters in Wasser Natriumnitritlösung und verdünnte Schwefelsäure hinzu, so

¹⁾ Vgl. Thiele, Ann. Chem. 376, 247 (1910).

verwandelt sich die feste Substanz unter Gasentwicklung in ein gelbes Öl. Nimmt man dieses sofort mit Äther auf, so erhält man eine gelbe ätherische Lösung, die mit Jod schwache Gasentwicklung zeigt: Anwesenheit von Phenyl diazoessig-ester.¹⁾ Läßt man dagegen die Mischung vor dem Ausäthern kurze Zeit stehen, so lassen sich nur mehr Zersetzungsprodukte des offenbar zunächst entstehenden Diazoesters isolieren.

2,28 g fein gepulverter Nitrosoester (10 M.-M.) wurden in 50 ccm Wasser suspendiert, eine Lösung von 1,38 g Natriumnitrit (20 M.-M.) in 10 ccm Wasser hinzugefügt und dann unter Eiskühlung 5 ccm 30 prozent. Schwefelsäure langsam zufließen gelassen. Die Mischung wurde 4—5 Stunden lang bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen gelassen. Das gebildete Öl wurde nunmehr mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum fraktioniert. Unter 12 mm Druck ging die Hauptmenge des Öles konstant bei 136° über. Das farblose Destillat von angenehm aromatischem Geruch erwies sich als stickstofffrei und war durch Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringen. Bei der Analyse wurde bedeutend weniger Kohlenstoff erhalten, als sich für den erwarteten Mandelsäureäthylester berechnet.

0,2706 g gaben 0,6180 g CO₂ und 0,1598 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₂O₂ (180,1):

C	66,68
H	6,71

Gefunden:

62,81 %
6,61 „

Zum Vergleich wurde reiner Mandelsäureäthylester durch Kochen von Mandelsäure mit 10 prozent. alkoholischer Schwefelsäure dargestellt; der so bereitete Ester ging unter 15 mm Druck bei 141° über. Daß das aus dem Nitrosoester und salpetriger Säure gebildete Öl in der Tat Mandelsäureester enthielt, wurde durch Verseifung desselben mit alkoholischem Kali ermittelt; hierbei entstand eine in Wasser leicht lösliche, feste Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 118° schmolz und auch alle übrigen Eigenschaften der Mandelsäure besaß. Weitere Versuche, den bei obiger Reaktion zunächst entstehenden Diazoester zu isolieren — durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf den Nitrosoester in alkoholischer Lösung usw. —, blieben ohne Erfolg.

¹⁾ Curtius u. Müller, Ber. 37, 1266 (1904).

Auch bei direkter Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure auf den salzsauren Ester wurde ein gelbes aromatisch riechendes Öl erhalten, in dem gleichfalls die Anwesenheit von Mandelsäureester nachgewiesen werden konnte.

4,6 g salzsaurer Hydrazinophenylelessigsäureäthylester (20 M.-M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 8,45 g Natriumnitrit (50 M.-M.) in 50 ccm Wasser und sodann 8 g Eisessig (50 M.-M.) hinzugegeben. Nach 5 stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene gelbe Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt 130° unter 12 mm Druck. Ausbeute 2 g. Die Substanz enthielt Spuren von Chlor.

0,1561 g gaben 0,0010 g AgCl (nach Carius), entspr. 0,15% Cl.

Durch Verseifung des Öles mit alkoholischem Kali wurde auch hier Mandelsäure erhalten. Schmp. 118° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol; eine Mischung der Säure mit reiner Mandelsäure schmolz gleichfalls bei 118° .

Umwandlung des [Nitroso-hydrazino]-phenyl-essigester in Amino-phenyl-essigester,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

1,12 g Nitrosoester (5 M.-M.) wurden in einem Fraktionskölbchen in einem Bade von Paraffinöl langsam erhitzt. Bei 110° trat Gasentwicklung ein; das entweichende Gas brachte einen in das Ansatzrohr des Kölbchens eingeführten glimmenden Span zu lebhafter Entflammung und erwies sich hierdurch als Stickoxydul. Nachdem die Gasentwicklung zu Ende war, wurde der flüssige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 21 mm Druck ging derselbe bei 141° als farbloses Öl so gut wie vollständig über. Ausbeute 0,8 g, entsprechend 89,4%.

0,8681 g gaben 25,0 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (179,11):		Gefunden:
N	7,82	7,65%

Zur Identifizierung des Aminophenylelessigesters wurde derselbe in das bereits von Andreas Kossel¹⁾ dargestellte

¹⁾ Ber. 24, 4146 (1891).

300 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

Chlorhydrat übergeführt, das sich aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas als weißer, kristallinischer Niederschlag abschied und, aus Alkohol umkristallisiert, schöne Nadelchen bildete vom angegebenen Schmp. 197°. Auch der freie Ester wurde bereits von Kossel beschrieben, der denselben aus obigem Salz durch Zerlegung mit Kalilauge gewann und den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck zu 257° bestimmte.

Umwandlung des [Nitroso-hydrazino]-phenyl-essig-
ester in Azido-phenyl-essigester,
 $N_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$.

4,46 g Nitrosoester (20 M.-M.) wurden mit 44 ccm 10 prozentiger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert und das übergehende farblose Öl dem Destillat mittels Äther entzogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat ward der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 12 mm Druck ging konstant bei 141° ein farbloses Öl über, das bei der Analyse auf Azidophenylessigester stimmende Zahlen lieferte.

- I. 0,1560 g gaben 27,9 ccm N bei 18° und 752 mm.
II. 0,2804 g gaben 41,0 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205,12):		I.	II.
N	20,49	20,35	20,36 %.

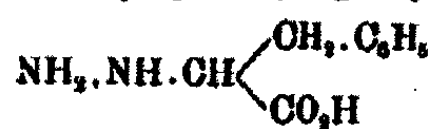
Azidophenylessigester haben Forster und Müller¹⁾ auf anderem Wege, durch Umsetzung von Natriumazid mit Phenylchloroessigester, gewonnen; sie fanden unter 0,09 mm Druck einen Siedepunkt von 93°.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 188 (1910).

III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α - und β -Brom- β -phenylpropionsäure.

[Bearbeitet von Herbert Berger.¹⁾]

α -Hydrazino- β -phenyl-propionsäure,



Als Ausgangsmaterial diente α -Brom- β -phenylpropionsäure, die auf folgendem Wege erhalten wurde: Benzylmalonester, der mit wesentlich besserer Ausbeute — 88% gegen 55% nach dem alten Verfahren²⁾ — nach der neuen Vorschrift von Leuchs³⁾ aus Natriummalonester und Benzylchlorid dargestellt ward, wurde durch Erhitzen mit Kalilauge zu Benzylmalonsäure verseift. Die Verseifung nach den Angaben von E. Fischer⁴⁾ (2,2 Mol. Kali auf 1 Mol. Ester) erfolgt nur schwierig unter stundenlangem Rühren. Wie wir fanden, kann man den Prozeß außerordentlich beschleunigen, wenn man auf 1 Mol. Ester 5 Mol. Kali anwendet; nach wenigen Minuten tritt dann beim Umschütteln die Verseifung ein, und die Mischung des Esters mit der Lauge wird homogen. Die Benzylmalonsäure wurde darauf in ätherischer Lösung nach E. Fischer⁵⁾ bromiert und aus der so erhaltenen Benzylbrommalonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd bei 125 bis 180° α -Brom- β -phenylpropionsäure als gelbes, dickflüssiges Öl gewonnen.

Zur Überführung in α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure werden 54,99 g β -Phenyl- α -brompropionsäure (240 M.-M.) in der doppelten Menge (110 g) absolutem Alkohol gelöst und allmählich in eine Lösung von 86 g Hydrazinhydrat (720 M.-M.) in 144 g absoluten Alkohol eingetragen, wobei schwache Er-

¹⁾ Herbert Berger, „Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α - und β -Brom- β -phenylpropionsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1912. Druck von Klohe und Silber.

²⁾ Conrad, Ann. Chem. 204, 174 (1880).

³⁾ Ber. 44, 1509 (1911).

⁴⁾ Vgl. E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 8. Aufl., S. 45. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1908.

⁵⁾ Ber. 37, 8062 (1904).

wärmung eintritt. Um die Reaktion zu beenden, wird die Mischung noch $1\frac{1}{2}$ Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich ein Gemenge von Hydrazinosäure und Hydrazinbromid aus, das nach längerem Stehen in Eis abgesaugt, gut mit absolutem Alkohol gewaschen und aus ungefähr der dreißigfachen Menge kochenden Wassers umkrystallisiert wird. Das Gewicht des vorher gut im Vakuum getrockneten Gemisches von Hydrazinosäure und Hydrazinbromid betrug 49,0 g; aus diesem ließen sich durch das Umkrystallisieren 11,1 g α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure in glänzenden Blättchen gewinnen. Durch vorsichtiges Ansäuern der Mutterlauge wurden noch weitere Mengen Hydrazinosäure erhalten; es schied sich so auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion noch 6,2 g reine Hydrazinosäure ab, so daß also im ganzen eine Ausbeute von 17,3 g, entsprechend 40%, erreicht ward.

α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure bildet schöne, glänzende Blättchen, die in Alkohol und Äther unlöslich und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind; 1 Teil Säure braucht 31 Teile kochendes Wasser zur Lösung. Nach W. Traube und Longinescu¹⁾, die die gleiche Verbindung auf anderem Wege dargestellt und Hydrazinobenzyleessigsäure genannt haben, ist die Substanz in Wasser leicht löslich, während die sonstigen Eigenschaften vollständig übereinstimmen. So schmilzt obige Säure bei 196° mit darauffolgender Zersetzung bis 201°; Traube und Longinescu fanden ebenfalls 196°.

Die aus heißem Wasser nochmals umkrystallisierte Hydrazinosäure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,2036 g gaben 0,4474 g CO_2 und 0,1283 g H_2O .
 0,1522 g gaben 20,9 ccm N bei 19° und 756 mm.
 II. 0,2039 g gaben 0,4498 g CO_2 und 0,1204 g H_2O .
 0,1498 g gaben 21,2 ccm N bei 20° und 743,5 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$ (180,11):		I.	II.
C	59,96	59,93	60,13 %
H	6,71	6,77	6,61 „
N	15,55	15,63	15,75 „

¹⁾ Ber. 29, 675 (1896).

Titration. Eine abgewogene Menge Hydrazinosäure wird in einem Becherglas unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung in destilliertem Wasser suspendiert. Nun läßt man so lange $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge hinzufießen, bis die Hydrazinosäure sich gelöst hat und die Lösung deutlich rot gefärbt ist. Damit völlige Lösung eintritt, muß man dabei fortwährend mit einem Glasstab umrühren, da die Hydrazinosäure von Wasser nur schwer benetzt wird. Dann wird die alkalische Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert.

- I. 0,8609 g wurden in 21,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH gelöst und mit 0,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl zurücktitriert. Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n-KOH: 20,1 ccm; berechnet 20,04 ccm.
- II. 0,2019 g wurden in 12,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH gelöst und mit 0,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl zurücktitriert. Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n-KOH: 11,3 ccm; berechnet 11,21 ccm.

Salzsaures Salz. Hinterbleibt beim völligen Eindunsten einer Lösung von α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure in überschüssiger verdünnter Salzsäure im Vakuum über Kali und Schwefelsäure als weißer Rückstand. Das Salz ward zur Analyse bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

- I. 0,1778 g gaben 0,1184 g AgCl.
- II. 0,2295 g gaben 0,1511 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_9H_{11}O_2N_2 \cdot HCl$ (216,58):		I.	II.
Cl	16,88	16,40	16,29 %.

Ammoniumsalz. Die Hydrazinosäure wurde mit konzentriertem Ammoniak im Überschuß versetzt, wobei Lösung eintrat. Nach dem Eindampfen im Vakuum blieb ein weißer Körper zurück, der aber mit Natronlauge kein Ammoniak mehr entwickelte. Es scheint also, daß das Ammoniumsalz nur in wäßriger Lösung beständig ist.

Verhalten der α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure beim Kochen mit verdünnter Salzsäure.

0,9 g Hydrazinosäure (5 M.-M.) wurden in einem Schliffkolben mit 8 Teilen 10 prozent. Salzsäure übergossen und am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht. Die mit Wasser stark

304 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

verdünnte Lösung ward mit Benzaldehyd geschüttelt, die gebildete Benzal- α -hydrazino- β -phenylpropionsäure abfiltriert und nach dem Trocknen im Vakuum gewogen. Ausbeute 1,12 g. Schmp. 154—158°. Die Benzalverbindung war in verdünntem Alkali völlig löslich, ein Zeichen, daß kein anderes Produkt entstanden war, was auch aus der erhaltenen Menge hervorgeht, die fast der theoretisch geforderten Menge 1,34 g (5 M.-M.) entspricht.

[Benzal- α -hydrazino]- β -phenyl-propionsäure,



Eine Lösung von 1,8 g α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure (10 M.-M.) in ca. 200 ccm Wasser wird in einer dickwandigen Flasche mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt, die man durch heftiges Schütteln sofort durch die ganze Flüssigkeit verteilt, weil sonst das entstehende Produkt leicht schmierig ausfällt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Benzalverbindung als weißer, flockiger Körper ab, der sich bei weiterem Schütteln zusammenballt. Man fügt nun von neuem Benzaldehyd zu, schüttelt wieder und setzt dies Verfahren so lange fort, bis der Inhalt der Flasche, auch nach längerem Stehen und Umschütteln, noch deutlich nach Benzaldehyd riecht. Durch Spuren von Mineralsäuren wird die Kondensation beschleunigt. Das abfiltrierte und getrocknete Rohprodukt wird aus ca. 12 ccm gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich sein Gewicht von 2,4 g auf 2 g vermindert, was einer Reinausbeute von 76,9% entspricht. Zersetzungspunkt 154°. W. Traube und Longinescu¹⁾, die auch diesen Körper bereits dargestellt haben, fanden 153°. In warmem Alkohol ist die Benzalverbindung leicht löslich; gegenüber Chloroform, Äther und Ligroin nimmt die Löslichkeit successive ab. In Wasser ist die Substanz unlöslich, desgleichen in Säuren. In verdünnten Alkalien ist sie dagegen löslich, hat also saure Eigenschaften.

I. 0,2080 g gaben 19,1 ccm N bei 17° und 760 mm.

II. 0,2046 g gaben 18,9 ccm N bei 17° und 756 mm.

¹⁾ Ber. 29, 675 (1896).

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_3N_2$ (268,14):		I.	II.
N	10,45	10,61	10,61 %.

[o-Oxybenzal- α -hydrazino]- β -phenyl-propionsäure,



Wurde analog obiger Benzalverbindung aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd durch Kondensation in wäßriger Lösung erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, dagegen unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther. Schmp. 133—134° in Übereinstimmung mit W. Traube und Longinescu¹⁾, die auch diese Verbindung bereits beschrieben haben.

0,1462 g gaben 13,8 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (264,15):		Gefunden:
N	9,86	10,20 %.

[Diacetyl- α -hydrazino]- β -phenyl-propionsäure,



5,4 g α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure (30 M.-M.) werden in einem schrägliegenden Fraktionskolben, dessen Abflußrohr nach oben zeigt, mit 6,12 g Essigsäureanhydrid (60 M.-M.) übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 10 Minuten tritt Lösung des Kolbeninhaltes ein, der zur Beendigung der Reaktion noch ca. ebenso lange weiter erhitzt wird und dann beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrt. Dem so erhaltenen Produkt wird die gebildete Essigsäure durch Erhitzen im Vakuum auf 60—65° entzogen und der gelbliche, krystallinische Rückstand aus 30 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 3,49 g, entsprechend 44,1%. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in schönen, durchsichtigen Tafeln, die bei 190—191° schmelzen und in Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol auch beim Erwärmen schwerer löslich, in Ligroin und Äther dagegen unlöslich sind.

¹⁾ Ber. 29, 675 (1896).

306 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

0,1978 g gaben 0,4277 g CO_2 und 0,1086 g H_2O .
0,8848 g gaben 26,8 ccm N bei 19° und 769 mm.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (264,15):		Gefunden:
C	59,06	58,97%
H	6,11	6,14 "
N	10,61	10,81 "

Hydrolyse. 1,32 g Diacetylverbindung (5 M.-M.) wurden in einem Schliffkolben mit 8 Teilen (10,56 g) 10 prozent. Salzsäure übergossen und 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei Lösung eintrat. Nach 4 Stunden zeigte sich eine geringe Harzabscheidung, und die Lösung färbte sich schwach grünlich. Das gebildete Harz ward durch ein feuchtes Filter entfernt und das Filtrat im Vakuum bei $40-50^\circ$ eingedampft. Der weiße, krystallinische Rückstand löste sich in wenig Wasser klar auf, ein Zeichen, daß die Diacetylverbindung vollkommen in salzsaure Hydrazinosäure und Essigsäure gespalten war. Beim Neutralisieren mit Sodalösung, bis Kongopapier nicht mehr blau gefärbt ward, schied sich der größte Teil der Hydrazinosäure, 0,62 g oder 68,9%, krystallinisch aus; dem Filtrat wurde der Rest der Säure durch Ausschütteln mit Benzaldehyd entzogen. Die so erhaltene Benzalverbindung, 0,13 g, entspricht 9,7% Hydrazinosäure; die gesamte Ausbeute betrug somit 78,6%. Die Schmelzpunkte der Hydrazinosäure sowohl, wie ihrer Benzalverbindung wurden in Übereinstimmung mit den früher gefundenen Zahlen zu 196° bzw. 154° bestimmt. Zur weiteren Identifizierung wurde von der erhaltenen Hydrazinosäure nach vorherigem Umkrystallisieren aus Wasser noch eine Stickstoffbestimmung vorgenommen.

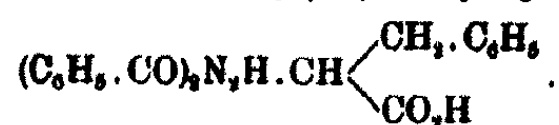
0,2027 g gaben 28 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ (180,11):		Gefunden:
N	15,55	15,51%

Um zu untersuchen, ob die Spaltung der Diacetylverbindung auch in kürzerer Zeit möglich sei, wurde bei einem zweiten Versuch unter Anwendung gleicher Mengen die salzsaure Lösung nur 2 Stunden lang gekocht. Auch so war die Diacetylverbindung vollständig gespalten, da der beim Verdampfen der Lösung im Vakuum erhaltene Rückstand in wenig

Wasser völlig löslich war. Aus dieser Lösung wurde alle Hydrazinosäure mittels Benzaldehyd als Benzalverbindung abgeschieden und letztere bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Ausbeute 0,84 g gleich 62,7%.

[Dibenzoyl- α -hydrazino]- β -phenyl-propionsäure,



1,8 g α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure (10 M-M.) werden unter Zusatz von Natronlauge in Wasser gelöst und mit 3,5 g Benzoylchlorid (25 M-M.) geschüttelt, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung mit verdünnter Salzsäure fällt ein weißer Körper aus, der sich zu einem großen Klumpen zusammenballt, aber nicht vollständig fest, sondern teilweise ölig ist. Durch längeres Stehenlassen mit überschüssiger Säure und öfteres Zerdrücken mit einem Mörserpistill erstarrt das Produkt völlig. Es wird zerrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 3,78 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus 20 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so die Dibenzoylverbindung in schönen, rhombischen Nadeln, die bei 190—192° schmelzen und in Ligroin, Benzol, Äther und Wasser unlöslich sind. Ausbeute an reiner Substanz: 1,88 g oder 48,5%. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

0,2026 g gaben 0,5281 g CO₂ und 0,0944 g H₂O.

0,2586 g gaben 17 ccm N bei 20° und 751,5 mm.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ O ₄ N ₂ (388,18):		Gefunden:
C	71,10	71,19 %
H	5,19	5,21 "
N	7,22	7,39 "

Hydrolyse. 1,16 g Dibenzoylverbindung (3 M-M.) wurden mit der zehnfachen Menge 10 prozent. Salzsäure in einem Schliffkolben am Rückflußfühler gekocht. Lösung trat dabei nicht ein. Nach fünfständigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt filtriert und das Filtrat nach genügender Verdünnung mit Wasser auf vorhandene Hydrazinosäure mit Benzaldehyd

geprüft; es trat jedoch auch nach längerem Stehen nicht die mindeste Spur einer Kondensation ein.

Die abfiltrierte Dibenzoylverbindung wurde nun aufs neue mit der 40fachen Menge 10 prozent. Salzsäure 14 Stunden lang gekocht. Beim Schütteln des Filtrats von der unveränderten Substanz mit Benzaldehyd schied sich nunmehr Benzal- α -hydrazino- β -phenylpropionsäure in weißen Flocken ab, die abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen wurden (0,08 g). Wie aus der Menge der Benzalverbindung hervorgeht, ist die Spaltung der Dibenzoylverbindung unter diesen Bedingungen sehr unvollkommen.

Die zurückgewonnene Dibenzoylverbindung (0,9 g) wurde darum mit 40 ccm 20 prozent. Salzsäure wiederum 14 Stunden lang gekocht, wobei fast alle angewandte Substanz in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich ein weißes Produkt ab, das aus einem Gemisch von Benzoesäure und unveränderter Dibenzoylverbindung bestand und durch Filtrieren von der salzsauren Flüssigkeit getrennt wurde. Aus dem salzsauren Filtrat wurden durch Ausschütteln mit Benzaldehyd 0,8 g Benzalverbindung gewonnen, so daß die Gesamtausbeute an Benzalverbindung 0,38 g, entsprechend 47,3%, betrug. Das aus der salzsauren Lösung beim Erkalten ausgeschiedene Produkt wog nach dem Trocknen im Vakuum 0,54 g und wurde zur Entfernung der vorhandenen Benzoesäure mit Äther extrahiert. Hierbei blieben 0,82 g unveränderte Dibenzoylverbindung zurück, während aus dem ätherischen Auszug durch Verdampfen des Äthers 0,16 g Benzoesäure erhalten wurden. Zur Reinigung wurde die braun gefärbte Benzoesäure in verdünnter Natronlange gelöst und aus der Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Die so erhaltene, rein weiße Fällung besaß den erwarteten Schmp. 121°.

Salpetrige Säure und α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure:

Bildung von α -Oxy- β -phenylpropionsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}.$

4,5 g Hydrazinosäure (25 M-M.) wurden in 37,5 ccm verdünnter Schwefelsäure mit einem Gehalt von 0,735 g H_2SO_4

(75 M.-M.) gelöst und unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 3,45 g reinem Natriumnitrit (50 M.-M.) in 87,5 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt. Unter starker Gasentwicklung schieden sich Spuren eines Öles aus, das wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Die durch Filtrieren durch ein feuchtes Filter von Öl befreite Lösung wurde in einem Kempfschen Extraktionsapparat mehrere Stunden lang erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Dabei blieb α -Oxy- β -phenylpropionsäure als gelbes Öl (ca. 2,2 g) zurück, das beim Aufbewahren im Vakuum-exsiccator völlig erstarrte. Das schwach gelbe Produkt ward aus Benzol umkrystallisiert, das besonders geeignet ist, Spuren öligler Verunreinigungen zu entfernen. Ein Teil der so erhaltenen kleinen, sternförmigen Krystalle gab beim Umlösen aus wenig Wasser eben solche kleine, farblose Prismen, wie sie E. Fischer und Zemplén¹⁾ beschreiben, nach deren Angaben zur weiteren Identifizierung eine kleine Menge α -Oxy- β -phenylpropionsäure aus α -Brom- β -phenylpropionsäure vergleichsweise bereitet wurde. Sowohl die aus Benzol als auch die aus Wasser erhaltenen Krystalle schmolzen, gleich der nach E. Fischer und Zemplén dargestellten Substanz, bei 97—98°.

Für die Analyse diente das aus Benzol umkrystallisierte und im Vakuum getrocknete Produkt.

0,1621 g gaben 0,8857 g CO₂ und 0,0872 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂ (166,08):		Gefunden:
C	65,08	64,90 %
H	6,07	6,01 „

Salzsaurer α -Hydrazino- β -phenyl-propionsäure-äthylester,



72 g absoluter Alkohol werden in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols verdünnt, 14,4 g α -Hydrazino- β -phenylpropion-

¹⁾ Ber. 42, 4891 (1909).

säure (80 M-M.) hinzugefügt und die Mischung im Schliffkolben auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nachdem alles gelöst, wird noch ca. 10 Minuten lang weiter erhitzt. Dann wird die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum aus dem Wasserbade abdestilliert und die letzten Reste der Salzsäure und des Alkohols durch längeres Stehenlassen über Kali und Schwefelsäure im Vakuumexsiccator entfernt. Die so erhaltenen glänzenden Blättchen des salzsauren Esters wurden für die meisten Reaktionen ohne weitere Reinigung verwandt. Die Ausbeute betrug 19,23 g, entsprechend 98,8% der Theorie.

Zur Analyse wurde ein Teil des Rohproduktes (3,11 g) aus heißem absolutem Alkohol (5 ccm) umkrystallisiert. Schmp. 125°. Die reine Verbindung ist in Wasser spielend löslich, weniger leicht in Alkohol, gar nicht in Ligroin, Benzol und Äther.

0,2004 g gaben 20,4 ccm N bei 19° und 757 mm.
0,1886 g gaben 0,1111 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$ (244,62):		Gefunden:
N	11,46	11,60 %
Cl	14,49	14,56 „

Bromwasserstoffsaurer α -Hydrazino- β -phenyl-
propionsäure-äthylester,



Die erforderliche alkoholische Bromwasserstoffsäure stellt man sich am bequemsten folgendermaßen her: In einem Waschfläschchen, das während des Versuches durch ein Wasserbad schwach erwärmt wird, befindet sich das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge Brom 7,18 g (90 M-M.), das durch einen hindurchgeleiteten trockenen Wasserstoffstrom in Dampfform mitgeführt wird. Das Gemisch von Bromdampf und Wasserstoff tritt in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas ein, das plattinierten Asbest enthält, der durch ein kleines Flämmchen von außen schwach erwärmt wird. Um Spuren von etwa noch beigemengtem Brom zurückzuhalten, läßt man den gebildeten Bromwasserstoff über roten Phosphor streichen, der sich in lockerer Schicht in einer Röhre befindet, und leitet dann das Gas in 48 ccm eisgekühlten absoluten Alkohol ein.

Man löst nunmehr 5,4 g α -Hydrazino- β -phenylpropionsäure (80 M.-M.) in obiger alkoholischer Bromwasserstoffsäure im Schliffkolben unter Kochen am Rückflußkühler auf. Zur Beendigung der Reaktion wird die erhaltene Lösung noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt und dann der überschüssige Alkohol und Bromwasserstoff durch Verdunsten im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure und Kali entfernt. Dabei hinterbleibt der bromwasserstoffsäure Ester in glänzenden, schwach bräunlich gefärbten Blättchen, die bei 118—120° schmelzen. Ausbeute: 8,5 g, entsprechend 98,0% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol, in dem der bromwasserstoffsäure Ester mäßig löslich ist, wurden schneeweiße Blättchen erhalten, die bei 123—125° schmolzen. Diese waren in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger leicht löslich und in Ligroin, Benzol und Äther unlöslich. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1495 g gaben 13,5 ccm N bei 20° und 766 mm.

0,1515 g gaben 0,0980 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_2Br$ (289,09): Gefunden:

N	9,69	9,91 %
Br	27,64	27,58 „

Brom und bromwasserstoffsaurer α -Hydrazino- β -phenyl-propionsäure-äthylester:

Bildung von α -Brom- β -phenyl-propionsäure-äthylester, $C_6H_5.CH_2.CHBr.CO_2C_2H_5$.

2,89 g bromwasserstoffsaurer Ester (10 M.-M.) werden in 50 ccm 48 prozent. Bromwasserstoffsäure (Siedep. 126°) suspendiert. Unter Kühlung mit Eis läßt man zu der Flüssigkeit Brom zutropfen, wobei starke Gasentwicklung auftritt. Mit dem Zusatz von Brom wird so lange fortgefahren, bis die Reaktionsflüssigkeit dunkelrotbraun gefärbt erscheint. Am Boden des Gefäßes scheidet sich dabei ein dunkles Öl ab, das im wesentlichen aus α -Brom- β -phenylpropionsäureäthylester besteht. Um die Hauptmenge des überschüssigen Broms zu entfernen, saugt man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, bis diese hellgelb erscheint, und äthert dann die mit Wasser verdünnte saure Lösung aus. Die noch braun gefärbte ätherische Lösung wäscht man zunächst zur Entfernung des Brom-

wasserstoffs mit Wasser und dann zur Wegnahme des Broms mit wäßriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung. Nach erneutem Waschen mit Wasser wird endlich die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Vakuum destilliert wird. Unter 18 mm Druck begann der Ester bei 150° zu sieden und ging bei 154° konstant über als farbloses, leicht bewegliches Öl, das bei einer nochmaligen Destillation unter 14—15 mm Druck den Siedep. 169° zeigte. Bei der Analyse wurden durchschnittlich 0,5% Brom zu wenig gefunden.

- I. 0,2088 g gaben 0,1474 g AgBr (nach Carius).
 II. 0,2081 g gaben 0,1468 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{11}H_{13}O_2Br$ (257,02):		I.	II.
Br	31,19	30,77	30,66 %.

α -Brom- β -phenyl-propionsäure-äthylester,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$.
 (Aus α -Brom- β -phenyl-propionsäure.)

13,4 g α -Brom- β -phenylpropionsäure wurden mit der fünffachen Menge 5 prozent. alkoholischer Schwefelsäure (67 g absoluter Alkohol und 3,53 g konz. Schwefelsäure) 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des überschüssigen Alkohols wurde der gebildete Ester durch Wasser abgeschieden, das Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zuerst mit Sodalösung, hierauf mit Wasser gewaschen und dann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das unter 13 mm Druck bei 150° zu sieden begann und bei 152° als leichtflüssiges, klares Öl überging. Von dem so erhaltenen Produkt wurde eine Brombestimmung ausgeführt, die aber einen zu niedrigen Wert ergab.

- 0,2110 g gaben 0,1506 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$ (257,02):		Gefunden:
Br	31,19	30,89 %.

Da man hätte denken können, daß der Ester bei der Vakuumdestillation Bromwasserstoff abgespalten hatte, wurde

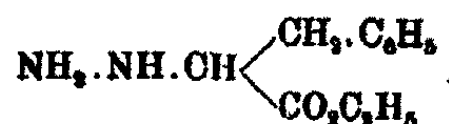
das bei der ersten Destillation erhaltene Produkt nochmals im Vakuum destilliert. Der Ester ging hierbei wieder als farbloses Öl bei 144° unter 8 mm Druck über und lieferte bei der Brombestimmung folgendes, mit obiger Analyse übereinstimmendes Resultat.

0,2220 g gaben 0,1596 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$ (257,02):	Gefunden:
Br 81,19	80,40 %.

Eine Abspaltung von Bromwasserstoff bei der Destillation im Vakuum tritt also nicht ein, man muß vielmehr annehmen, daß die angewandte α -Brom- β -phenylpropionsäure durch Spuren von Zimtsäure verunreinigt war, indem die als Ausgangsmaterial dienende Benzylbrommalonsäure beim Erhitzen auf 125—130° nicht nur Kohlendioxyd, sondern auch etwas Bromwasserstoff verliert.¹⁾ Hierdurch entstehen bei der Veresterung auch Spuren von Zimtsäureester, die sich von dem α -Brom- β -phenylpropionsäureester durch Destillation im Vakuum nicht trennen lassen.

α -Hydrazino- β -phenyl-propionsäure-äthylester,



4,88 g salzsaurer α -Hydrazino- β -phenylpropionsäureäthylester (20 M.-M.) wurden in ca. 20 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 27 ccm einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung (1 : 1) versetzt. Hierbei schied sich ein braunes Öl aus, das in alkoholfreiem Äther aufgenommen ward. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali hinterblieb ein gelbes Öl (2,24 g oder 58,8% der Theorie), das im wesentlichen aus α -Hydrazino- β -phenylpropionsäureäthylester bestand und zur Analyse bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator belassen wurde.

0,1484 g gaben 18,8 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_2$ (208,15):	Gefunden:
N 18,46	11,08 %.

¹⁾ Vgl. E. Fischer, Ber. 37, 3064 (1904).

Der Ester ist also der Analyse zufolge nicht rein, was auch aus folgendem Versuch hervorgeht: 1,04 g des Esters (5 M.-M.) wurden in wenig absolutem Äther gelöst und in die Lösung unter Kühlung mit Eis trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der ausgeschiedene dicke Brei des salzsauren Esters wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden nur 0,79 g oder 44,1% der berechneten Menge. Zur Analyse wurde das Chlorhydrat aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

0,1642 g gaben 0,0950 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{17}O_4N_2Cl$ (244,62):		Gefunden:
Cl	14,49	14,81 %.

Das ätherische Filtrat vom salzsauren Ester hinterließ, im Vakuumexsiccator eingedampft, ein gelbliches Öl, das die Verunreinigung des Hydrazinoesters darstellt. In dieses Öl, das aus β -Phenylpropionsäureäthylester besteht, geht der Ester der Hydrazinosäure bei längerem Stehen unter Gasentwicklung über.

Die gleiche Umwandlung erleidet α -Hydrazino- β -phenylpropionsäureäthylester bei der Destillation im Vakuum. Aus dem wie oben aus dem salzsauren Ester durch Pottaschelösung abgeschiedenen Rohprodukt wurde durch Destillation unter 14 mm Druck bei 125° ein leichtflüssiges, farbloses Öl erhalten, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

- I. 0,1989 g gaben 0,5395 g CO_2 und 0,1428 g H_2O .
 II. 0,2214 g gaben 0,5998 g CO_2 und 0,1579 g H_2O .

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{11}H_{14}O_4$ (178,11):		I.	II.
C	74,11	73,90	73,88 %
H	7,92	6,52	6,38 „

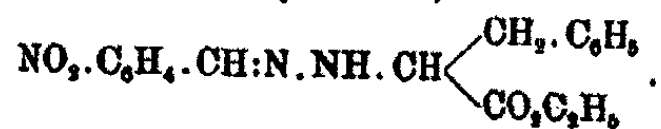
Wie ersichtlich, passen die Resultate der Analyse nicht genau auf den erwarteten β -Phenylpropionsäureäthylester. Es wurde darum das bei der ersten Destillation im Vakuum erhaltene Produkt einer nochmaligen Destillation unter vermindertem Druck unterzogen. Der Ester ging hierbei wieder als leichtflüssiges, klares Öl konstant bei 122° unter 12 mm über.

Zum Vergleich wurde weiter β -Phenylpropionsäureester durch fünfständiges Kochen von β -Phenylpropionsäure (Hydro-

zimsäure) mit der fünffachen Menge 5 prozent. alkoholischer Schwefelsäure dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Der so erhaltene Ester zeigte genau den gleichen Siedepunkt — 122° bei 13 mm — wie obiges Umwandlungsprodukt des Hydrazinoesters.

Um ganz sicher zu gehen, wurde endlich das Umwandlungsprodukt des Hydrazinoesters verseift. 0,41 g des fraglichen Öles wurden mit der dreifachen Menge Kali (1,23 g), das in 3,69 g absolutem Alkohol gelöst war, 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht und dann die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft. Der erhaltene feste Rückstand war in Wasser vollständig löslich, die Verseifung also beendet. Aus der wäßrigen Lösung schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein braunes Öl ab, das beim Abkühlen in Eis und Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen feinen, weißen Nadeln zeigten alle Eigenschaften der β -Phenylpropionsäure (Hydrozimsäure) und auch denselben Schmp. 48°, wie diese. Ein Mischschmelzpunkt der Substanz mit reiner Hydrozimsäure ergab gleichfalls 48°.

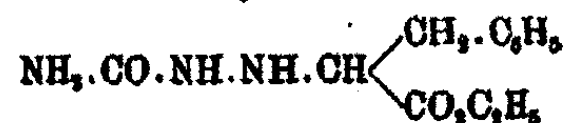
[p-Nitrobenzal- α -hydrazino]- β -phenyl-propionsäure-äthylester,



0,976 g salzsaurer α -Hydrazino- β -phenylpropionester (4 M.-M.) wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,604 g p-Nitrobenzaldehyd (4 M.-M.) in der Kälte versetzt, wobei starke Gelbfärbung eintrat. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Abdampfen im Vakuum-exsiccator rhomboedrische Krystalle von gelber Farbe ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 87° schmolzen. Ausbeute an reiner Substanz: 0,87 g. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1508 g gaben 17 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$ (341,18):		Gefunden:
N	12,91	12,49 %

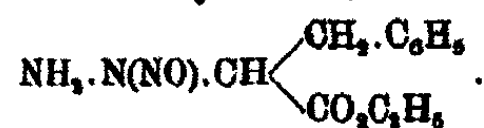
[Carbonamid- α -hydrazo]- β -phenyl-propionsäure-
äthylester,

0,976 g salzsaurer α -Hydrazino- β -phenylpropionester (4 M.-M.) wurden in wenig Wasser gelöst und eine Lösung von 0,324 g Kaliumcyanat (4 M.-M.) hinzugegeben. Nach einigen Augenblicken fiel ein dicker, weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes (0,78 g) lag bei 143–145°. Aus 96 Prozent Alkohol wurden feine, weiße Nadeln erhalten, die bei 147° schmolzen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0,89 g. Der im Vakuum getrocknete Ester gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,1663 g gaben 25,2 ccm N bei 20° und 747 mm.
 II. 0,1577 g gaben 28,7 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (251,17):		I.	II.
N	16,78	16,95	17,00 %.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Sie besitzt schwach basische Eigenschaften; sie löst sich in verdünnter Salzsäure auf, wird aber aus dieser Lösung auf Zusatz von viel Wasser unverändert wieder abgeschieden, wie aus dem Schmelzpunkt des abfiltrierten und getrockneten Niederschlages (147°) hervorgeht.

[Nitroso- α -hydrazino]- β -phenyl-propionsäure-
äthylester,

8,54 g salzsaurer α -Hydrazino- β -phenylpropionsäureäthylester (35 M.-M.) werden in wenig Wasser (ca. 30 ccm) gelöst und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3,04 g reinem Natriumnitrit (44 M.-M.) versetzt. Nach kurzer Zeit fällt der Nitrosoester als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Stehen in Eis noch beträchtlich vermehrt. Er wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Aus dem mit einigen Tropfen Eisessig und etwas Nitritlösung versetzten Filtrat läßt sich noch eine kleine Menge Nitrosoester gewinnen, die mit der ersten Portion zusammen im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5,8 g, entsprechend 63,9% der Theorie. Bei einem zweiten Versuch mit 9,78 g salzsaurem Ester (40 M-M.) wurden 6,84 g roher Nitrosoester, entsprechend 66,8%, erhalten.

Setzt man zu dem Filtrat der zweiten Portion von neuem Nitritlösung (1 g in wenig Wasser gelöst), so scheidet sich keine feste Substanz mehr ab, sondern ein gelbliches Öl, das sich beim Stehen in Eis als brauner Tropfen am Boden des Gefäßes sammelt und vermutlich aus α -Oxy- β -phenylpropionsäureäthylester, dem Zersetzungsprodukt des intermediär gebildeten Diazoesters, besteht.

Der rohe Nitrosoester schmilzt bei 60° und läßt sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Hierbei hat man darauf zu achten, daß die Lösung nicht zu konzentriert ist, da sich der Ester wegen seines niedrigen Schmelzpunktes sonst leicht als bräunliches Öl aus der übersättigten Lösung abscheidet. Auf einen Teil Nitrosoester wendet man am besten eine Mischung von 8 Teilen Alkohol mit 8 Teilen Wasser an; aus dieser Lösung erhält man beim Abkühlen eine reichliche Abscheidung von etwas gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 61°. Der Nitrosoester ist in Wasser auch beim Erwärmen ziemlich schwer löslich, sehr leicht dagegen in Alkohol, Benzol und Chloroform. Aus warmem Ligroin, worin die Substanz ziemlich schwer löslich ist, erhält man beim Abkühlen prachtvolle, lange, weiße Nadeln, die wie Seide glänzen, gleichfalls bei 61° schmelzen und nach dem Trocknen im Vakuum über Paraffin zur Analyse verwendet wurden.

- I. 0,2058 g gaben 0,4207 g CO₂ und 0,1156 g H₂O.
 0,2580 g gaben 40,2 ccm N bei 19° und 764 mm.
 II. 0,2026 g gaben 0,4149 g CO₂ und 0,1172 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₁ H ₁₆ O ₃ N ₂ (287,16):		I.	II.
C	55,66	55,86	55,85 %
H	6,38	6,30	6,37 „
N	17,72	17,88	— „

Löst man den Nitrosoester in Wasser und versetzt diese Lösung mit Eisenchlorid, so tritt prachtvolle Violettfärbung

auf — allgemeine Reaktion auf Nitrosoderivate primärer Hydrazine.¹⁾

Umwandlung von [Nitroso- α -hydrazino]- β -phenylpropionsäure-äthylester in α -Amino- β -phenylpropionsäure-äthylester (Phenylalaninäthylester),
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 C_2H_5$.

1,43 g Nitrosoester (6 M.-M.) werden vorsichtig in einem Claisenkolben, der oben durch zwei Korkstopfen verschlossen ist, im Paraffinölbad erhitzt. Bei ca. 115—120° tritt in der geschmolzenen Substanz Gasentwicklung auf, die plötzlich so stark wird, daß die Masse überzuschäumen droht. Hält man in diesem Augenblick an die Mündung des Kolbens einen glimmenden Holzspan, so tritt Entflammung ein; das entweichende Gas ist also Stickoxydul. Nach Beendigung der Gasentwicklung verbindet man den Claisenkolben mit einer Vakuumvorlage und destilliert den entstandenen Aminoester unter vermindertem Druck. Der Ester wird auf diese Weise als leichtflüssiges, farbloses Öl erhalten, das konstant bei 148° unter 15 mm Druck übergeht und identisch ist mit dem von E. Fischer²⁾ dargestellten Phenylalaninäthylester vom Siedep. 143° bei 10 mm.

0,2187 g gaben 14,4 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$ (193,12):	Gefunden:
N 7,25	7,42 %.

Zur weiteren Identifizierung wurde aus dem reinen Aminoester das Pikrat hergestellt. Der Ester wurde in Äther gelöst und eine warme ätherische Lösung von Pikrinsäure hinzugegeben. Es schied sich sofort ein intensiv gelber Niederschlag aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, den angegebenen Schmp. 154° besaß.

Endlich wurde der Ester noch nach E. Fischer³⁾ in freie α -Amino- β -phenylpropionsäure (Phenylalanin) übergeführt. Er wurde dazu auf dem Wasserbade zweimal mit konzentrierter Salzsäure eingedampft und alle überschüssige Salzsäure im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure

¹⁾ Vgl. S. 297.

²⁾ Ber. 84, 450 (1901).

³⁾ Ber. 39, 587 (1906).

entfernt. Der Rückstand ward mit wenig Wasser aufgenommen und mit viel konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt; dabei fiel α -Amino- β -phenylpropionsäure als weißer Niederschlag aus. Das Rohprodukt schmolz nach dem Trocknen bei 246° . Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz der vierfachen Menge Alkohol wieder gefällt. Sie schmolz danach in Übereinstimmung mit den Angaben von Erlenmeyer sen. und Lipp¹⁾ bei $263\text{--}265^{\circ}$ unter Gasentwicklung zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

Umwandlung von [Nitroso- α -hydrazino]-
 β -phenyl-propionsäure-äthylester in α -Azido-
 β -phenyl-propionsäure-äthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHN}_3\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

7,11 g Nitrosoester (30 M-M.) werden mit 94 ccm 10 prozentiger Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Der entstehende Azidoester geht dabei mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich am Boden der Vorlage als farbloses Öl an. Um allen Azidoester überzutreiben, muß man ungefähr 500 ccm Flüssigkeit überdestillieren. Der Azidoester wird alsdann dem Destillat durch Äther entzogen und die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt ein farbloses Öl zurück, das unter vermindertem Druck destilliert wird. Der Azidoester geht unter 14 mm bei 154° als völlig farbloses, leicht bewegliches Öl über; im Destillationskolben hinterbleibt nur ein geringer, brauner Rückstand. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 3,13 g.

0,1474 g gaben 24,5 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ (219,18):		Gefunden:
N	19,17	19,09 %.

α -Azido- β -phenyl-propionsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHN}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Läßt man auf α -Azido- β -phenylpropionsäureäthylester überschüssige 20 prozent. Natronlauge in der Wärme einwirken, so zersetzt sich der Ester unter Ammoniakentwicklung.

¹⁾ Ann. Chem. 219, 197 (1888).

Schüttelt man dagegen den Azidoester mit der gerade zur Verseifung notwendigen Menge 20 Prozent. Natronlauge längere Zeit in der Kälte, so geht die Verseifung glatt von statten.

2,19 g Azidoester (10 M-M.) wurden mit einer Lösung von 0,4 g reinstem Ätznatron (10 M-M.) in 1,6 ccm Wasser zwei Tage lang geschüttelt. Der größte Teil des Esters war nach Ablauf dieser Zeit verseift, nur 0,4 g blieben ungelöst und wurden aufs neue mit 0,2 g Natron, das in wenig Wasser gelöst war, bis zur Lösung geschüttelt. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden nunmehr mit einer dem angewandten Alkali äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, die ölig abgeschiedene α -Azido- β -phenylpropionsäure mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure blieb ein farbloses, sehr dickflüssiges Öl zurück, das nach mehrtägigem Stehen im Vakuum zu großen, tafelförmigen Krystallen erstarrte. Ausbeute: 1,14 g, entsprechend 59,7%. Die Krystalle begannen bei 24° zu schmelzen und bildeten bei 27° ein durchsichtiges Öl, das in einer Kältemischung wieder vollständig erstarrte.

Ammoniumsalz. α -Azido- β -phenylpropionsäure wurde in Wasser gelöst und so lange tropfenweise Ammoniak hinzugefügt, bis die Flüssigkeit schwach danach roch. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieb das Ammoniumsalz in Form weißer Krusten. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und brennt, auf einem Spatel in der Flamme erhitzt, ruhig ab.

Silbersalz. Eine wäßrige Lösung obigen Ammoniumsalzes wurde mit 10 Prozent. Silbernitratlösung versetzt, wobei das Silbersalz als dicker, weißer Niederschlag sich abschied. Das Salz wurde aus heißem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert; man erhält so kleine, weiße, körnige Kryställchen, die, auf dem Spatel erhitzt, verpuffen. Zur Silberbestimmung wurde daher eine gewogene Menge des Silbersalzes mit reinstem Quarzsand in einem Porzellantiegel gemischt und zunächst auf einer Bunsenflamme erhitzt, wobei kaum merkbare Verpuffung eintrat; dann wurde der Tiegel vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0,2022 g gaben 24,7 ccm N bei 17° und 759 mm.

0,2015 g gaben 0,0730 g Ag.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_2Ag$ (297,97):		Gefunden:
N	14,10	14,09 %
Ag	86,20	86,22 „

Versuch zur Darstellung von α -Azido- β -phenylpropionsäure durch Einwirkung von Natriumazid auf α -Brom- β -phenylpropionsäure.

17,17 g α -Brom- β -phenylpropionsäure (75 M-M.) wurden unter Kühlung mit Eis durch eine Lösung von 10,73 g kristallisierter Soda (37,5 M-M.) neutralisiert, eine Lösung von 6,3 g Natriumazid (97,5 M-M.) in 50 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch einige Tage sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum-exsiccator verdunstet. Es wurden so 13,7 g eines gelben Öles erhalten, das, wie aus den nachstehenden Analysen hervorgeht, aus einem Gemenge von unveränderter α -Brom- β -phenylpropionsäure und von α -Azido- β -phenylpropionsäure bestand.

0,2185 g gaben 17,8 ccm N bei 18° und 759 mm.

0,2074 g gaben 0,0989 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für Azidophenylpropionsäure, $C_9H_9O_2N_3$ (191,10):		Gefunden:
N	21,99	9,80 %

Berechnet für Bromphenylpropionsäure, $C_9H_9O_2Br$ (229,08):		Gefunden:
Br	84,91	20,29 %

β -Oxy- β -phenylpropionsäure-hydrazid,
 $C_9H_9 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$
(Aus β -Brom- β -phenylpropionsäure.)

38,93 g β -Brom- β -phenylpropionsäure (170 M-M.), die nach den Angaben von Fittig und Binder¹⁾ aus Zimtsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff dargestellt war, wurden in 78 g absolutem Alkohol gelöst und die Lösung allmählich in eine solche von 25,50 g Hydrazinhydrat (510 M-M.) in 50 g absolutem Alkohol eingetragen. Nach kurzer Zeit schied sich

¹⁾ Ann. Chem. 195, 182 (1879).

322 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

unter starker Erwärmung ein farbloses Öl ab, das beim Stehen des Reaktionsgemisches über Nacht in Eis zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 22,86 g; bei einem zweiten Versuch wurden 28,66 g erhalten.

Das erhaltene Produkt A stellte ein Gemenge von Hydrazinbromid und β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid dar. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde das reine Hydrazid in feinen Nadeln erhalten, die unzersetzt bei 158° schmolzen. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

- I. 0,2178 g gaben 0,4781 g CO₂ und 0,1320 g H₂O.
0,1510 g gaben 21,2 ccm N bei 21° und 752 mm.
- II. 0,2047 g gaben 0,4488 g CO₂ und 0,1220 g H₂O.
0,1510 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₂ (180,11):		I.	II.
C	59,96	59,90	58,78 %
H	6,71	8,78	6,66 „
N	15,55	15,71	15,57 „

Das Hydrazid ist in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform unlöslich, in Alkohol dagegen löslich und noch leichter in Wasser. In Alkalien löst es sich nicht, wohl aber in verdünnter Salzsäure; beim Kochen der salzsauren Lösung wird Hydrazin abgespalten.

Das alkoholische Filtrat von A wurde mit Wasser versetzt. Das so in reichlicher Menge abgeschiedene Öl B wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung von der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit getrennt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein farbloses, ziemlich leichtflüssiges Öl zurück, das unter gewöhnlichem Druck bei 142° übergang und aus reinem Styrol (Gewicht 2,0 g) bestand. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ging dasselbe in festes, glasiges Metastyrol über. Zur weiteren Identifizierung wurde das erhaltene Styrol nach Zincke¹⁾ in das charakteristische Dibromid übergeführt. Zu diesem Zweck wurde das Öl in dem doppelten Volumen reinen

¹⁾ Ann. Chem. 216, 288 (1883).

Äthers gelöst und auf 1 Teil Styrol unter Abkühlung 1,7 Teile Brom hinzugefügt. Beim Verdunsten des Äthers blieb das Dibromid in Form weißer, kleiner Blättchen zurück, die, aus 80 prozent. Alkohol umkrystallisiert, den angegebenen Schmp. 74° zeigen.

Die wäßrig-alkoholische Flüssigkeit wurde nach der Trennung von B im Vakuum zuerst bei $30-40^{\circ}$ und dann bei gewöhnlicher Temperatur völlig zur Trockne eingedampft. Dabei blieb ein gelbes Öl zurück, das nach einiger Zeit zu einem weißen Körper C (Gewicht 14 g bzw. 10,72 g) erstarrte.

Produkt C wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert; die so erhaltene Substanz D schmolz zwischen $115-120^{\circ}$ (Gewicht 2,09 g bzw. 2,07 g) und erwies sich bei der näheren Untersuchung als ein Gemenge von Hydrazinbromid und β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid. Eine Probe der Substanz wurde in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gelöst; beim Versetzen mit Silbernitratlösung fiel Bromsilber aus. Die Hauptmenge der Substanz wurde nunmehr in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Der so entstehende gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Beim Schütteln desselben mit Äther färbte sich letzterer stark gelb. Der in Äther unlösliche Anteil krystallisierte aus Alkohol in Blättchen, die bei 179° schmolzen und sich mit dem unten näher beschriebenen Benzal- β -oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid als identisch erwiesen. Beim Verdunsten der gelben ätherischen Lösung hinterblieb eine gelbe, krystallinische Masse. Diese bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 98° , die alle Eigenschaften des Benzaldazins besaßen. Letzteres wurde weiter als Hydrazinsulfat — Schmp. 254° — identifiziert.

Das alkoholische Filtrat vom Produkt D hinterließ beim Eindunsten einen öligen Rückstand. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der so entstehende gelbliche Niederschlag krystallisierte aus heißem Wasser in weißen, glänzenden Blättchen, die bei 133° schmolzen. Die Substanz erwies sich hierdurch sowie durch ihre übrigen Eigenschaften als Zimtsäure. So wurde Permanganatlösung durch eine Probe der Substanz in sodaalkalischer Lösung momentan entfärbt. Das beim Eindampfen des Filtrats von D

324 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

zunächst erhaltene, in Wasser leicht lösliche Öl dürfte somit als Hydrazinsalz der Zimtsäure anzusprechen sein.

Benzal- β -oxy- β -phenyl-propionsäure-hydrazid,
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

1,8 g β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid (10 M.-M.) wurden in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd in derselben Weise wie bei der Darstellung der Benzal- α -hydrazino- β -phenylpropionsäure (s. S. 304) geschüttelt. Dabei fiel ein flockiger, weißer Niederschlag (2,52 g) aus, der zur Reinigung aus 40 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Man erhielt so schöne, glänzende Blättchen, die bei 179° schmolzen.

- I. 0,1496 g gaben 18,5 ccm N bei 18° und 755 mm.
 II. 0,2165 g gaben 19,8 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_4N_2$ (268,14):		I.	II.
N	10,45	10,80	10,88 %.

Im Gegensatz zu der isomeren Benzal- α -hydrazino- β -phenylpropionsäure ist die Substanz in Alkalien unlöslich.

β -Oxy- β -phenyl-propionsäure-hydrazid aus β -Oxy- β -phenyl-propionsäure-äthylester.

Die nötige β -Oxy- β -phenylpropionsäure (Phenylmilchsäure) wurde aus Bromhydrozimsäure nach dem Verfahren von Fittig und Binder¹⁾ durch Kochen mit der zehnfachen Menge Wasser dargestellt und durch fünfständiges Kochen mit der dreifachen Menge 5 prozent. alkoholischer Salzsäure in β -Oxy- β -phenylpropionsäureäthylester übergeführt. Letzterer ging unter 15–16 mm Druck bei 160° als farbloses Öl über; die Ausbeute betrug 63,2% der angewandten Oxy-säure. Der Ester wurde bereits von Findlay und Hickmans²⁾ dargestellt, die bei 9–10 mm Druck einen Siedepunkt von 135° fanden.

8,5 g β -Oxy- β -phenylpropionsäureäthylester (44 M.-M.) wurden mit 3,3 g Hydrazinhydrat (66 M.-M.) am Rückflußkühler auf

¹⁾ Ann. Chem. 195, 138 (1879).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 1009 (1909).

dem Wasserbade erhitzt, bis die Mischung homogen geworden. Nach dem Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu schönen, schneeweißen Nadeln des Hydrazids. Dieses wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Das alkoholische Filtrat lieferte nach dem Abdampfen des Alkohols durch erneutes Kochen mit Hydrazinhydrat noch eine weitere Portion Hydrazid, die zusammen mit der ersten Portion aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 4,88 g, entsprechend 60%. Schmp. 158°. Das so erhaltene β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid erwies sich als völlig identisch mit dem nach S. 321 aus β -Brom- β -phenylpropionsäure und Hydrazinhydrat gewonnenen Körper. So gab ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen gleichfalls 158–159°.

0,2268 g gaben 0,4958 g CO₂ und 0,1864 g H₂O.

0,1507 g gaben 21,1 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₂ (180,11):		Gefunden:
C	59,96	59,71 %
H	6,71	6,71 „
N	15,55	15,78 „

Zur weiteren Identifizierung wurde das Hydrazid in wäßriger Lösung durch Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd in seine Benzalverbindung übergeführt. Diese zeigte den gleichen Schmp. 180°, sowie alle übrigen Eigenschaften des oben näher beschriebenen Benzal- β -oxy- β -phenylpropionsäurehydrazids und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2088 g gaben 19,4 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₃ O ₂ N ₂ (268,14):		Gefunden:
N	10,45	10,41 %

Verhalten des β -Oxy- β -phenyl-propionsäurehydrazids beim Kochen mit verdünnter Salzsäure.

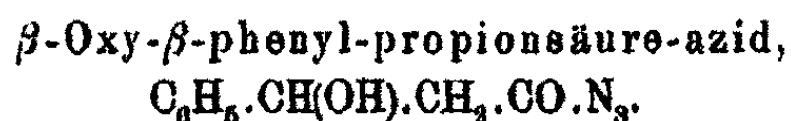
0,9 g Hydrazid (5 M-M.) wurden in einem Schliffkolben mit 8 Teilen 10 prozent. Salzsäure 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es schied sich hierbei aus der Lösung ein fester Körper ab, der nach dem Erkalten abfiltriert wurde und weiße Krystallblättchen bildete. Schmp. 138°. Ausbeute 0,5 g.

Zur Reinigung wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so gewonnenen glänzenden Blättchen

326 Darapsky: Über Hydrazinosäuren.

schmolzen gleichfalls bei 133° . Die Substanz war in Alkalien löslich und wurde daraus durch Säuren wieder gefällt. Sie entfärbte ferner in sodaalkalischer Lösung verdünnte Kaliumpermanganatlösung. Nach allen diesen Eigenschaften konnte der fragliche Körper nur Zimtsäure sein, was durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit reiner Zimtsäure, der zu 133° gefunden wurde, bestätigt ward.

Das Filtrat von der beim Kochen des Hydrazids mit Salzsäure ausgeschiedenen Zimtsäure lieferte beim Schütteln mit Benzaldehyd ein rein gelbes Kondensationsprodukt (0,49 g), das in Äther völlig löslich war und sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 93° wieder abschied. Die Substanz zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des Benzaldazins.



In eine Lösung von 8,6 g β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid (20 M.-M.) in 30 ccm Normalsalzsäure (30 M.-M. HCl) wurde unter Kühlung mit Eis eine solche von 1,4 g Natriumnitrit (20 M.-M.) in wenig Wasser langsam einfließen gelassen. Hierbei schied sich ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen ward. Die ätherische Lösung wurde mit etwas Wasser, hierauf mit Sodalösung und dann wieder mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator hinterblieb β -Oxy- β -phenylpropionsäureazid als schwach gelbes Öl. Bei vorsichtigem Erhitzen des Azids auf dem Spatel in einer Flamme verpufft es und brennt dann ruhig ab. Läßt man das Azid an der Luft stehen, so zersetzt es sich unter Gasentwicklung; versucht man es dann wieder in Äther zu lösen, so fällt ein weißer, krystallinischer Körper vom Schmp. 90° aus, der sich auch direkt bei längerem Stehen des öligen Azids an der Luft abscheidet und nicht näher untersucht wurde.

Kocht man das Azid mit verdünnter Natronlauge, so spaltet sich Stickstoffnatrium ab; säuert man alsdann die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert, so geht mit den Wasserdämpfen freie Stickstoffwasserstoffsäure über, die

im Destillat in Form des explosiven Stickstoffsilbers identifiziert wurde. Aus der schwefelsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten Zimtsäure in glänzenden Blättchen aus.

β -Oxy- β -phenyl-propionsäure-anilid,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

0,955 g β -Oxy- β -phenylpropionsäureazid (5 M-M.) wurden in Äther gelöst und mit 0,697 g Anilin (7,5 M-M.) versetzt. Beim Verdunsten des Äthers an der Luft blieb ein schön krystallisierter Körper zurück. Das so gebildete Anilid wurde durch Anreiben mit Äther und Absaugen sofort rein erhalten. Schmp. 160°.

0,1818 g gaben 6,9 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (214,18):	Gefunden:
N 5,81	5,98 %.





Atomgewichte für 1918;

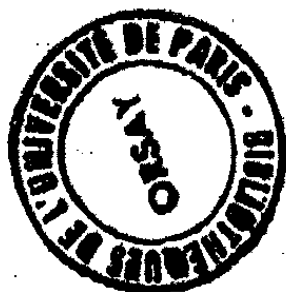
von

W. Ostwald.

Da ein Beschluß des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses auch im Jahre 1917 nicht zustande gekommen ist, muß die folgende Tabelle von 1916 unverändert im Gebrauch bleiben:

Ag	Silber . . .	107,88	N	Stickstoff . .	14,01
Al	Aluminium . .	27,1	Na	Natrium . . .	23,00
Ar	Argon . . .	89,88	Nb	Niobium . . .	93,5
As	Arsen . . .	74,96	Nd	Neodym . . .	144,3
Au	Gold . . .	197,2	Ne	Neon . . .	20,2
B	Bor . . .	11,0	Ni	Nickel . . .	58,68
Ba	Barium . . .	137,37	Nt	Niton . . .	222,4
Be	Beryllium . .	9,1	O	Sauerstoff . .	16,00
Bi	Wismut . . .	208,0	Os	Osmium . . .	190,9
Br	Brom . . .	79,92	P	Phosphor . . .	31,04
C	Kohlenstoff . .	12,005	Pb	Blei . . .	207,20
Ca	Kalcium . . .	40,07	Pd	Palladium . .	106,7
Cd	Cadmium . . .	112,40	Pr	Praseodym . .	140,9
Ce	Cerium . . .	140,25	Pt	Platin . . .	195,2
Cl	Chlor . . .	35,46	Ra	Radium . . .	226,0
Co	Kobalt . . .	58,97	Rb	Rubidium . . .	85,45
Cr	Chrom . . .	52,0	Rh	Rhodium . . .	102,9
Cs	Caesium . . .	132,81	Ru	Ruthenium . .	101,7
Cu	Kupfer . . .	63,57	S	Schwefel . . .	32,06
Dy	Dysprosium . .	162,5	Sb	Antimon . . .	120,2
Er	Erbium . . .	167,7	Sc	Scandium . . .	44,1
Eu	Europium . . .	152,0	Se	Selen . . .	79,2
F	Fluor . . .	19,0	Si	Silicium . . .	28,3
Fe	Eisen . . .	55,84	Sm	Samarium . . .	150,4
Ga	Gallium . . .	69,9	Sn	Zinn . . .	118,7
Gd	Gadolinium . .	157,3	Sr	Strontium . .	87,63
Ge	Germanium . .	72,5	Ta	Tantal . . .	181,5
H	Wasserstoff . .	1,008	Tb	Terbium . . .	159,2
He	Helium . . .	4,00	Te	Tellur . . .	127,5
Hg	Quecksilber . .	200,6	Th	Thor . . .	232,4
Ho	Holmium . . .	165,5	Ti	Titän . . .	48,1
In	Indium . . .	114,8	Tl	Thallium . . .	204,0
Ir	Iridium . . .	193,1	Tu	Thulium . . .	188,5
J	Jod . . .	126,92	U	Uran . . .	238,2
K	Kalium . . .	39,10	V	Vanadium . . .	51,0
Kr	Krypton . . .	82,92	W	Wolfram . . .	184,0
La	Lanthan . . .	139,0	X	Xenon . . .	180,2
Li	Lithium . . .	6,94	Y	Yttrium . . .	88,7
Lu	Lutetium . . .	175,00	Yb	Ytterbium . .	173,5
Mg	Magnesium . .	24,32	Zn	Zink . . .	65,37
Mn	Mangan . . .	54,93	Zr	Zirkonium . .	90,6
Mo	Molybdän . .	96,0			

Großbothen, Dezember 1917.



Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1917.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 95 und 96.

Autorenregister.

- Aaslund, E., s. H. Franzen u. E. Aaslund.
- Ackermann, L., s. J. Brecht, L. Ackermann u. J. Dorren.
- Almström, G. K., die Mikroelementaranalyse explosiver Körper 95, 257.
- Aufhäuser, D., s. Th. Curtius u. D. Aufhäuser.
- Balarew, D., über die Formulierung des Gesetzes der multiplen Proportionen 95, 397.
- Bauer, C., s. O. Fischer u. C. Bauer.
- Benda, L., über Arsenverbindungen der Anthrachinonreihe 95, 74.
- Benrath, A., über photochemische Reaktionen in wässriger Lösung II. 96, 190.
- Berger, H., s. A. Darapsky u. H. Berger.
- Bleeschmidt, A., s. H. Rupe u. A. Bleeschmidt.
- Bredt, J., über Camphozeanaldehydsäure (tert.-sek.) Halbaldehyd der Camphersäure 95, 63; zweite Abhandlung 96, 65; über intramolekulare Umlagerung von primären Aminen u. Aminosäuren der Camphozeanreihe u. über die Konstitution des β -Campholids 96, 70; Berichtigung 96, 72.
- Bredt, J., L. Ackermann u. J. Dorren, über Camphozeanaldehydsäure (tert.-sek.) (Halbaldehyd der Camphersäure). Zweite Abhandlung 96, 65.
- Bredt, J., u. W. Holz, über das β -Pericyclocamphanon, ein Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des Camphenons Angelis (Schiffscher Dehydrocampher) 95, 133.
- Bruhns, G., über das Kaliumdichromat als Urmaß (III) 95, 37.
- Bygdén, A., über die p-Sulfoäure des Trimethylbenzylsilicans u. einige ihrer Derivate 96, 86.
- Chur, M., s. O. Fischer u. M. Chur.
- Colosser, R., s. Th. Curtius u. R. Colosser.
- Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 95, 53; 168; 181; 195; 209; 214; 228; 246; 312; 327; 340; 349; 360; 96, 202.
- Curtius, Th., die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide (Fortsetzung) 95, 168; (Schluß) 327; Hydrazide

- u. Azide organischer Säuren. 33. Abhandlung 96, 202.
- Curtius, Th., u. D. Aufhäuser, Hydrazid u. Azid der α - u. β -Oxypropionsäure 95, 181.
- Curtius, Th., u. R. Colosser, Hydrazid der α - u. β -Dimethylaminopropionsäure, Dimethylaminobornsteinsäure u. Dimethylanthranilsäure 95, 340.
- Curtius, Th., u. A. Darapsky, Hydrazid u. Azid der Schleimsäure 95, 228.
- Curtius, Th., u. W. Donselt, Hydrazid des Tyrosins u. des Benzoyltyrosins 95, 349.
- Curtius, Th., u. A. Goldberg, Hydrazid u. Azid der Diphenylglykolsäure 95, 195.
- Curtius, Th., u. C. von Hofe, Hydrazid u. Azid der Äpfelsäure 95, 209.
- Curtius, Th., u. O. Hofmann, über die Einwirkung von Hydrazin u. salpetriger Säure auf Di- u. Triglykolamidsäureester 96, 202.
- Curtius, Th., u. J. Jansen, Hydrazid der Asparaginsäure u. der p-Aminobenzoessäure 95, 327.
- Curtius, Th., u. N. C. Kyriacou, Hydrazid u. Azid des Dibenzoyl- u. Dihippuryloystins 95, 360.
- Curtius, Th., u. B. van der Laan, Hydrazide u. Azide von Alkylätherglykolsäuren 95, 168.
- Curtius, Th., u. Chr. Ohlgart, Hydrazid u. Azid der Weinsäure 95, 214.
- Curtius, Th., u. F. Sanvin, Hydrazid u. Azid der Citronensäure 95, 240.
- Darapsky, A., über Hydrazin-säuren. I. Abhandlung 95, 251. S. a. Th. Curtius u. A. Darapsky.
- Darapsky, A., u. H. Berger, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α - u. β -Brom- β -phenylpropionsäure 96, 301.
- Darapsky, A., u. M. Prabhakar, Reduktion des Hydrazons der Brenztraubensäure sowie des Hydrazons u. Azins der Phenylglyoxylsäure 96, 273; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromessigsäure, α -Brompropionsäure, α -Bromisovaleriansäure, Brommalonsäure u. Phenylbromessigsäure 96, 280.
- Dilthey, W., über Pyryliumverbindungen. II. 95, 107.
- Donselt, W., s. Th. Curtius u. W. Donselt.
- Dorren, J., s. J. Bredt, L. Ackermann u. J. Dorren.
- Dubsky, J. V., u. M. Spritzmann, die Salzbildung der Nitroso- u. Phenyliminodiessigsäure 96, 105; die Affinitätsabsättigung der Kupfersalze der Iminosäuren 112.
- Fellmer, E., s. H. Franzen u. E. Fellmer.
- Fischer, O., u. C. Bauer, Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphthalins (II) 95, 261.
- Fischer, O., u. M. Chur, über die Einwirkung von p-Nitrobasen auf Hydrazine (II) 95, 266.
- Franzen, H., u. E. Aaslund, über die Bromierung der beiden Naphthylamine 95, 160.
- Franzen, H., u. E. Fellmer, über Methylenaminosäuren 95, 299.
- Franzen, H., u. M. Schmidt, über die Zersetzung der drei Äthoxyphenylhydrazine durch Salzsäure 96, 1.
- Franzen, H., H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky, über Bromide Schiffscher Basen 95, 374.
- Freund, M., u. A. Schwarz, Beitrag zur Kenntnis des Cevadins 96, 236.
- Goldberg, D., s. Th. Curtius u. D. Goldberg.
- Großmann, H., u. M. Wreschner, über Drehungsumkehrung u. anomale Rotationsdispersion 96, 125.
- Henrich, F., über radioaktive Mineralien in Bayern. Zweite Mitteilung 96, 73.
- Hinsberg, O., über Valenzzentren II 95, 121; über Valenzzentren III. Das periodische System 96, 166.

- Hofe, C. von H., s. Th. Curtius u. C. von Hofe.
 Hofmann, O., s. Th. Curtius u. O. Hofmann.
 Holz, W., s. J. Bredt u. W. Holz.
 Jansen, J., s. Th. Curtius u. J. Jansen.
 Kritschewsky, M., s. H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky.
 Kyriacou, N. C., s. Th. Curtius u. N. C. Kyriacou.
 Laan, B. van der L., s. Th. Curtius u. B. van der Laan.
 Lagerlöf, D., thermochemische Studien 96, 26; 123.
 Mauthner, F., über die Synthese der Arylfettsäuren 95, 55.
 Milbauer, J., über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlorwasserstoff 96, 187.
 Mohr, E., Zur Erinnerung an Ernst von Meyer 95, 1; Berichtigung hierzu 132.
 Müller, E., über einen neuen Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen u. organischen Substanzen 95, 53.
 Ohlgart, Chr., s. Th. Curtius u. Chr. Ohlgart.
 Ostwald, W., Atomgewichte für 1918 96, 328.
 Prabhakar, M., s. A. Darapsky u. M. Prabhakar.
 Rupe, H., u. A. Blechschmidt, über α - u. β -Cinensäure 96, 59.
 Sauvin, F., s. Th. Curtius u. F. Sauvin.
 Savelsberg, M., Nachtrag zu der Abhandlung: „über Laurents Benzimid (Benzalbenzaldehyd-cyanhydrin-Acetal)“ 96, 186.
 Schmidt, M., s. H. Franzen u. M. Schmidt.
 Schöllkopf, K., s. W. Wislicenus u. K. Schöllkopf.
 Schrader, E., über Hydrazide u. Azide von Sulfo-carbonsäuren 95, 312, 392; 96, 180.
 Schwarz, A., s. M. Freund u. A. Schwarz.
 Spritzmann, M., s. J. V. Dubsky u. M. Spritzmann.
 Tollens, B., über die Kohlenhydrate der Flechten 95, 132.
 Walbaum, H., Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls 96, 245.
 Walther, R. Frh. von, u. A. B. Weinhausen, zur Kenntnis der Betaine u. der Halogenalkylate 96, 50.
 Wegrzyn, H., s. H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky.
 Weinhausen, A. B., s. R. Frh. von Walther u. A. B. Weinhausen.
 Wislicenus, W., u. K. Schöllkopf, über die Kondensation von Oxalester mit Äthoxycrotonsäureester, Äthoxypropen u. Acetondiäthylacetal 95, 269; über die Einwirkung von Oxalester auf β -Aminocrotonsäureester 96, 174.
 Wreschner, M., s. H. Großmann u. M. Wreschner.





Sachregister.

- Acetaldehyd C_2H_4O .
 Acetondiäthylacetal $C_7H_{16}O_2$.
 Affinitätsabsättigung s. Imino-
 säuren.
 Alanin $C_3H_7O_2N$.
 Aldehydsäure s. Camphozeanalde-
 hydssäure.
 Aminobenzhydrazid $C_7H_9ON_3$.
 Aminobenzoessäureäthylester
 $C_9H_{11}O_2N$.
 Aminophenylessigester $C_{10}H_{13}O_2N$.
 Amino- β -phenylpropionsäureester
 $C_{11}H_{15}O_2N$.
 Analytisches s. Kohlenstoff sowie
 Mikroelementaranalyse.
 Anhydroformaldehydurethan
 $C_8H_{14}O_4N_2$.
 Anisylpyryliumverbindungen, über
 A. (W. Dilthey) 95, 113.
 Anthracen s. Thermochemische
 Studien.
 Anthrachinon-*a*-arsinoxid
 $C_{14}H_7O_3As$.
 Anthrachinonarsinsäure $C_{14}H_9O_5As$.
 Anthrachinonreihe, über Arsenver-
 bindungen der A. (L. Benda) 95,
 74.
 Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.
 Anthrarufindiarsinsäure s. Anthra-
 chinon-*i*-arsinsäure.
 Äpfelsäure $C_4H_6O_6$.
 „Arsanilsäure“ s. Anthrachinon-*i*-
 arsinsäure.
 Arsenverbindungen, über A. der
 Anthrachinonreihe (L. Benda)
 95, 74.
 Arylfettsäuren, über die Synthese
 der A. (F. Mauthner) 95, 55.
 Asparagin $C_4H_8O_3N$.
 Asparaginsäure $C_4H_7O_4N$.
 Äthoxalylaminocrotonsäureester
 $C_{10}H_{15}O_5N$.
 Äthoxycrotonsäureester $C_8H_{14}O_3$.
 Äthoxydiazobenzolsulfosäure
 $C_8H_{10}O_4N_2S$.
 Äthoxymethylurethan $C_6H_{13}O_2N$.
 Äthoxyphenylhydrazin $C_8H_{11}ON_2$.
 Äthoxyphenylhydrazinsulfosäure
 $C_9H_{12}O_4N_2S$.
 Äthoxypropen $C_5H_{10}O$.
 Äthoxypyrononcarbonsäure $C_8H_8O_3$.
 Azide s. Hydrazide.
 Azidophenylessigester $C_{10}H_{11}O_2N_3$.
 Azido- β -phenylpropionsäureäthyl-
 ester $C_{11}H_{13}O_2N_3$.
 Azlaktone s. Essigsäure.
 Benzal-diacetophenon-disemicarb-
 azon $C_{22}H_{22}O_2N_2$.
 Benzimid, Nachtrag zu der Abhand-
 lung: „Über Laurents B. (Ben-
 zalbenzaldehydcyanhydrin - Ace-
 tal)“ (M. Savelberg) 96, 186.
 Benzol s. Thermochemische Studien.
 Benzolsulfosäure $C_6H_6O_3S$.
 Benzonitril C_7H_5N .
 Benzoyltyrosin $C_{16}H_{15}O_4N$.
 Benzylamin C_7H_9N .
 Benzylidenanilin $C_{13}H_{11}N$.
 Benzyliden-*p*-toluidin $C_{14}H_{13}N$.
 Berichtigungen 95, 132; 96, 72.
 Betaine, zur Kenntnis der B. u.
 der Halogenalkylate (R. Frh.
 von Walther u. A. B. Wein-
 hagen) 96, 50.
 Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$.
 Bromessigsäure $C_3H_5O_2Br$.
 Bromierungen s. Schiffsohe Basen.
 Bromisovaleriansäure $C_5H_9O_3Br$.
 Brom- β -phenylpropionsäure
 $C_9H_9O_3Br$.
 Brompropionsäure $C_3H_5O_2Br$.
 Camphan s. Pericyclocamphan.
 Camphanol s. β -Pericyclocamphanol.
 Camphanon s. β -Pericyclocampha-
 non.
 Camphenon s. β -Pericyclocam-
 phanon.
 Campher $C_{10}H_{16}O$.

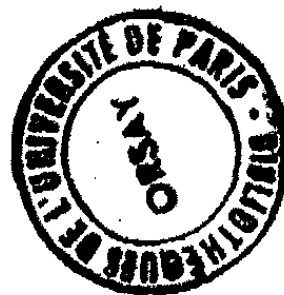
- Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$.
 Campherchinonhydrazon $C_{10}H_{16}ON_2$.
 Camphersäure s. Camphoeanaldehydsäure.
 Campholensäure s. Cyclocampholensäure.
 Campholid $C_{10}H_{16}O_2$.
 Camphoronsäure s. Cyclocamphoronsäure.
 Camphoean-aldehydsäure $C_{10}H_{16}O_3$.
 Camphoeanreihe, über intramolekulare Umlagerung von primären Aminen u. Aminosäuren der C. u. über die Konstitution des β -Campholids (J. Bredt) 96, 70.
 Carbaminsäure CH_3O_2N .
 Carbonsäureazide, die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der C. (Th. Curtius). Fortsetzung. Hydrazide u. Azide von Alkylätherglykolsäuren 95, 168; Hydrazid u. Azid der α - u. β -Oxypropionsäure 181; der Diphenylglykolsäure 195; der Äpfelsäure 209; der Weinsäure 214; der Schleimsäure 228; der Citronensäure 246; Hydrazid der Asparaginsäure u. p-Aminobenzoessäure 327; der α - u. β -Dimethylaminopropionsäure, Dimethylaminobornsteinsäure u. Dimethylanthranilsäure 340; des Tyrosins u. Benzoyltyrosins 349; Hydrazid u. Azid des Dibenzoyl- u. Dihippurylcystins 360.
 Carbonsäuren, die Oxydationswirkung von C. (A. Benrath) 96, 200.
 Cevadin $C_{22}H_{40}O_6N$.
 Cevin $C_{27}H_{43}O_8N$.
 Chloressigsäure $C_2H_3O_2Cl$.
 Chromsäure s. Kaliumdichromat.
 Cinensäure $C_9H_{16}O_3$.
 Citronensäure $C_6H_8O_7$.
 Cyanbenzolsulfoazid $C_7H_5O_2N_3S$.
 Cyanbenzolsulfochlorid $C_7H_5O_2NClS$.
 Cyclocampholensäure $C_{10}H_{14}O_3$.
 Cycloisocamphoronsäure $C_{10}H_{12}O_4$.
 Cystin $C_4H_{12}O_4N_2S_2$.
 Dehydrocampher s. β -Pericyclocamphanon.
 Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyranol $C_{25}H_{22}O_4$.
 Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylochlorid $C_{25}H_{21}O_5Cl$.
 Diazocampher $C_{10}H_{14}ON_2$.
 Dibenzoylcystin $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2$.
 Diglykolamidsäure $C_4H_7O_4N$.
 Dihippurylcystin $C_{24}H_{24}O_6N_2S_2$.
 Dilacton der Dioxytetrahydrofuran-dicarbaminsäure $C_6H_6O_5N_2$.
 Dimethylaminobornsteinsäure $C_8H_{11}O_4N$.
 Dimethylaminopropionsäure $C_6H_{11}O_3N$.
 Dimethylanthranilsäure $C_9H_{11}O_3N$.
 Dioxynaphtalin $C_{10}H_8O_2$.
 Dioxypyridincarbonsäureäthylester $C_8H_{10}O_4N$.
 Diphenylglykolsäure $C_{14}H_{12}O_3$.
 Disulfidbisdiazodipropionsäure $C_6H_8O_4N_4S_2$.
 Disulfiddiacetal $C_{12}H_{20}O_4S_2$.
 Disulfiddiacetaldehyd $C_4H_6O_2S_2$.
 Disulfid- α -dioxypionsäure $C_6H_{10}O_6S_2$.
 Drehungsumkehrung, über D. u. anomale Rotationsdispersion (H. Großmann u. M. Wreschner) 96, 125.
 Eisensulfat, Oxydationswirkungen des E.s (A. Benrath) 96, 190.
 Essigsäure $C_2H_4O_2$.
 Esterkondensationen s. Oxalester.
 Explosive Körper s. Mikroelementaranalyse.
 Flußspat s. Mineralien.
 Glycin $C_2H_5O_2N$.
 Glykolamidsäuren s. Di- u. Tri-Glykolamidsäure.
 Glykolsäure $C_2H_4O_3$.
 Glyoxal $C_2H_2O_2$.
 Halogenalkylate, zur Kenntnis der Betaine u. der H. (R. Frh. von Walther u. A. B. Weinhausen) 96, 50.
 Harnstoff CH_4ON_2 .
 Hexenol s. Hexylenalkohol.
 Hexylenalkohol $C_6H_{12}O$.
 Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius). 33. Abhandlung 96, 202.

- Hydrazine, über die Einwirkung von p-Nitrobasen auf H. (II). (O. Fischer u. M. Chur) 95, 266.
- Hydrazinodimalonsäure $C_6H_8O_4N_2$.
- Hydrazinoessigsäure $C_2H_4O_2N_2$.
- Hydrazinoisovaleriansäure $C_6H_{12}O_4N_2$.
- Hydrazinophenyllessigsäure $C_8H_{10}O_2N_2$.
- Hydrazino- β -phenylpropionsäure $C_9H_{12}O_2N_2$.
- Hydrazinopropionsäure $C_3H_5O_2N_2$.
- Hydrazinosäuren, über H. (A. Darapsky). 1. Abhandlung 96, 251.
- Hydrazophenyllessigsäure $C_{10}H_{16}O_4N_2$.
- Iminodiacetonitril $C_4H_6N_2$.
- Iminodiessigsäure s. Nitrosoimindiessigsäure, Nitroiminodiessigsäure u. Phenyliminodiessigsäure. — I. s. a. Diglykolamidsäure.
- Iminodiessigsäurediazid $C_4H_5O_2N_7$.
- Iminodiessigsäuredihydrazid $C_4H_{11}O_2N_4$.
- Iminodipropionsäure $C_6H_{11}O_4N$.
- Iminosäuren, die Affinitätsabstimmung der Kupfersalze der 1. (Dubsky u. M. Spritzmann) 96, 112.
- Jodwasserstoff, über das Verhalten von Kaliumchlorochromat u. -jodochromat gegen J. (G. Bruhns) 95, 37.
- Kaliumdichromat, über das K. als Urmaß (G. Bruhns). III. Forts. 95, 37; Verhalten von Kaliumchlorochromat u. -jodochromat gegen Jodwasserstoff 95, 37.
- Kohlenhydrate, über die K. der Flechten (B. Tollens) 95, 132.
- Kohlenstoff, über einen neuen Nachweis von K. in anorganischen u. organischen Substanzen (E. Müller) 95, 53.
- Kupferuranit s. Mineralien.
- Mandelsäure $C_8H_8O_3$.
- Methylenaminosäuren, über M. (H. Franzen u. E. Fellmer) 95, 299.
- von Meyer, zur Erinnerung an Ernst v. M. (E. Mohr) 95, 1; Berichtigung hierzu 132.
- Mikroelementaranalyse, die M. explosiver Körper (G. K. Almström) 95, 257.
- Milchsäure s. Oxypropionsäure.
- Mineralien, über radioaktive M. in Bayern (F. Henrich) 96, 73.
- Multiple Proportionen, über die Formulierung des Gesetzes der m. Pr. (D. Balarew) 95, 397.
- Naphtalin s. Thermochemische Studien.
- Naphtylamin $C_{10}H_9N$.
- Naphtylelessigsäuren s. Essigsäure.
- Natrium-Kaliumamid, Darstellung von N. (J. Breddt, J. van Eys, J. Dorren u. L. Achermann) 95, 66; Berichtigung hierzu (J. Breddt) 96, 72.
- Nitrilotriacetitril $C_6H_8N_4$.
- Nitrilotriessigsäure $C_6H_9O_6N_4$.
- Nitrobenzoylsemicarbazid $C_8H_8O_4N_4$.
- Nitroiminodiessigsäure $C_4H_6O_6N_2$.
- Nitroiminodipropionsäure $C_6H_{10}O_6N_2$.
- Nitrosobasen, über die Einwirkung von p-N. auf Hydrazine (II). (O. Fischer u. M. Chur) 95, 266.
- Nitrosoiminodiessigsäure $C_4H_6O_6N_2$.
- Osmiumtetroxyd, über die Reduktion von O. durch Chlorwasserstoff (J. Milbauer) 96, 187.
- Oxalsäureäthylester $C_6H_{10}O_4$.
- Oxalylacetessigester $C_8H_8O_6$.
- Oxalyläthoxycrotonsäureester $C_{10}H_{12}O_6$.
- Oxaminsäurecrotonsäureäthylester $C_8H_{11}O_6N$.
- Oxydationswirkungen s. Eisensulfat u. Carbonsäuren.
- Oxy- β -phenylpropionsäure $C_9H_{10}O_3$.
- Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid $C_9H_{12}O_2N_2$.
- Oxypropionsäure $C_3H_6O_3$.
- Pericyclocamphan $C_{10}H_{16}$.
- β -Pericyclocamphanol $C_{10}H_{16}O$.
- β -Pericyclocamphanon $C_{10}H_{14}O$.
- Periodisches System s. Valenzzentren.
- Pfeffermünzöl, Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pf.s (H. Walbaum) 96, 245.

- Phenanthren s. Thermochemische Studien.
 Phenetidin $C_8H_{11}ON$.
 Phenylbromessigsäure $C_6H_5O_2Br$.
 Phenylchloroessigsäure $C_6H_5O_2Cl$.
 Phenylharnstoff $C_6H_5ON_2$.
 Phenyllessigsäure $C_6H_5O_2$.
 Phenylglyoxylsäure $C_8H_6O_3$.
 Phenyliminodiessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N$.
 Phenylpropionsäure s. Brom- β -phenylpropionsäure.
 Photochemische Reaktionen, über ph. R. in wässriger Lösung. II. (A. Bonrath) 96, 190.
 Polarisation s. Drehungsumkehrung.
 Pseudosaccharinhydrazid $C_7H_7O_2N_2S$.
 Pyryliumverbindungen, über P. II. (W. Dilthey) 95, 107.
 Radioaktivität s. Mineralien.
 Rotationsdispersion, über Drehungsumkehrung u. anomale R. (H. Großmann u. M. Wreschner) 96, 125.
 Saccharin s. Pseudosaccharin.
 Schiff'sche Basen, über Bromide Sch. B. (H. Franzen, H. Wegryzyn u. M. Kritschewsky) 95, 374.
 Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$.
 Silicium, Organosiliciumverbindungen s. Trimethylbenzylsilican.
 Sulfamidoanilin $C_6H_5O_2N_2S$.
 Sulfamidobenzhydrazid $C_7H_5O_3N_2S$.
 Sulfamidobenzoessäureäthylester $C_9H_{11}O_4NS$.
 Sulfamidobenzoylazid $C_7H_5O_3N_2S$.
 Sulfamidophenyltriazol $C_{14}H_{13}O_4N_3S_2$.
 Sulfamidophenylurethan $C_8H_{13}O_4N_2S$.
 Sulphydrazidobenzhydrazidanhydrid $C_7H_5O_3N_4S$.
 Sulfo-carbonsäuren, über Hydrazide u. Azide von S. (E. Schrader) 95, 312, 392; 96, 180.
 Thermochemische Studien (D. Lagerlöf) 96, 26; die Konstitution des Benzols u. einiger kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe, vom thermochemischen Gesichtspunkte aus betrachtet 35; Berechnung der Verbrennungswärme der Paraffine 123.
 Trianisyl-2,4,6-pyranoxyd $C_{62}H_{46}O_9$.
 Trianisyl-2,4,6-pyrylchlorid $C_{23}H_{23}O_4Cl$.
 Triglykollamidsäure $C_8H_9O_5N$.
 Trimethylbenzylsilican $C_{10}H_{16}Si$.
 Triphenyl-2,4,6-pyranol $C_{23}H_{18}O_2$.
 Tyrosin $C_9H_{11}O_3N$.
 Urmaß s. Kaliumdichromat.
 Valenzzentren, über V. II. (O. Hinsberg) 95, 121; III. 96, 166.
 Verbrennungswärme s. Thermochemische Studien.
 Weinsäure $C_4H_6O_6$.



Formelregister.

**C₁-Gruppe.**

- CH₃O₂N** Carbaminsäure, Azid der C. (A. Darapsky) 95, 237; Anhydrid der o-Sulfamidophenyl-C. (E. Schrader) 95, 393.
CH₄ON₂ Harnstoff, p-Tolyl-äthoxymethyl-H. (Th. Curtius) 95, 176.

C₂-Gruppe.

- C₂H₂O₂** Glyoxal, Darst. von Gl. aus Weinsäurediazid (C. von Hofe) 95, 222; Gl.-osotetrazon 224; Gl.-p-nitrophenylosazon 225; Gl.-benzoylosazon u. -nitrobenzoylosazon 226.
C₂H₄O Acetaldehyd, Darstellung von Amino-A. aus Äpfelsäurediazid (C. von Hofe) 95, 212.
C₂H₃O₂ Essigsäure, Synthese der α-Naphtyl-E. (F. Mauthner) 95, 56; der 2- u. 4-Methoxy-1-naphtyl-E. 57, 59; p-Chlor-, o-Chlor- u. Brom-phenyl-E. 60, 61.
C₂H₄O₃ Glykolsäure, Hydrazide u. Azide von Alkyläther-Gl.n (B. van der Laan) 95, 168; Äthylester der Äthyl-Gl. 168; Äthylester der n-Propyl-Gl. 169; Äthylester der Isoamyl-Gl. 170; Äthylester der Benzyl-Gl. 171; Hydrazid der Äthyl-Gl. 171; Hydrochlorid, Benzal- u. o-Oxybenzalverbindung des Hydrazids 172, 173; Acetessigester u. Hydrazid 173; Azid der Äthyl-Gl. 174; Urethan 174; Hydrazid der n-Propyl-Gl. 176; dessen Benzal- u. m-Nitrobenzalverbindung 177; Azid der n-Propyl-Gl. 178; Urethan 178; Hydrazid der Isoamyl-Gl. 179; dessen Pikrat, Benzal- u. p-Methylbenzalverbindung 180; Azid der Isoamyl-Gl. 181; Urethan 181.

— 2 III —

- C₂H₃O₂Cl** Chloressigsäure, Darst. von Di- u. Triglykolamidsäureester aus Chl. (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 213; Einwirk. von Chlorzinkammoniak auf Chl. 213; Einw. von Ammoniak auf Chl. 214.
C₂H₃O₂Br Bromessigsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf B. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 280.
C₂H₄O₂N Glycin, Darst. von Methylgl. (H. Franzen u. E. Fellmer) 95, 302; Salze dess. 303; Methylenglycyl-Gl. 304; Bariumsalz dess. 304.
C₂H₄O₂N₂ Hydrazinocessigsäure, Darst. der H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 280.

C₃-Gruppe.

- C₃H₄O₃** Brenztraubensäure, Reduktion des Hydrazons der Br. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 273; Diammoniumsalz des Hydrazons der Br. 273; dessen Reduktion zu salzs. Äthylester der α-Hydrazinopropionsäure 273.

- $C_3H_5O_3$ Oxypropionsäure, Hydrazid u. Azid der α - u. β -O. (D. Aufhäuser) 96, 181; Hydrazid der α -O. (Milchsäure) 181; dessen Hydrochlorid, Benzal-, o-Oxybenzal-, Benzophenon-, Aceton- u. Acetessigester-Verbindung 182ff., Hydrazid der symm. sekundären Milchsäure 184; Azid der Milchsäure 185; Anilid u. p-Toluidid der Milchsäure 186; Milchsäureazid u. Äthylalkohol 186. — Darstellung von Estern der β -O. 187; Methylester 189; Äthylester 190; Untersuchung der bei der Destillation des Methylesters der β -O. auftretenden Zersetzungsprodukte 191; Ester der β -O. u. Hydrazinhydrat 192; Versuche zur Darstellung von Azid der β -O. 193.

— 8 III —

- $C_3H_5O_2Br$ Brompropionsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α -B. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 280.
 $C_3H_5O_4N$ Alanin, Darstellung von Methylen- α -A. (H. Franzen u. E. Fellmer) 95, 306; Salze dess. 306; Methylen- β -Al. 307; Salze dess. 308; Methylenphenyl-A. 309; Salze dess. 309.
 $C_3H_5O_4N_2$ Hydrazinpropionsäure, salza. Äthylester der α -H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 273; Darst. der α -H. aus Hydrazinhydrat u. α -Brompropionsäure 281.

 C_4 -Gruppe.

- $C_4H_5N_3$ Iminodiacetonitril, Darstell. von Nitroso-I. (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 214; Darstellung von Diglykolamidsäureäthylester aus I. 215.
 $C_4H_5O_3$ Äpfelsäure, Hydrazid u. Azid der Ä. (C. von Hofe) 95, 209; Dihydrazid der Ä. 209; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Zimtaldehyd- u. Acetonverbindung 210, 211; Diazid der Ä. 211; Überführung des Diazids in Aminoacetaldehyd 212; über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Ä. (H. Großmann u. M. Wreschner) 96, 148.
 $C_4H_5O_6$ Weinsäure, Hydrazid u. Azid der W. (Chr. Ohlgart) 95, 214. Dihydrazid der W. 214; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal-, Di-p-methoxybenzal-, Dipiperonal-, Di-cinnamyliden-, Di-m-nitrobenzal- u. Diacetessigester-Verbindung 215 u. ff.; Dihydrazid der Diacetyl- u. Dibenzoyl-W. 218; cyclisches sek. W.-hydrazid 219; Diazid der W. 220; W.-dianilid u. p-toluidid 221; Glyoxal aus W.-diazid 222; Glyoxalosotetrazon u. p-nitrophenylosazon aus W.-diazid 224, 225; Glyoxalbenzoyl- u. m-nitrobenzoylosazon aus W.-diazid 226; W.-diphenylhydrazid 227; Dialdehyd der W. (A. Darapsky) 238; über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der W. (H. Großmann u. M. Wreschner) 96, 130.

— 4 III —

- $C_4H_5O_7N_7$ Iminodiessigsäurediazid, Nitrit des I.s (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 231.
 $C_4H_5O_8S_2$ Disulfiddiacetaldehyd, Darstellung aus den Aziden von Dibenzoyl- u. Dihippuryleystin (N. C. Kyriacou) 95, 371; aus Disulfiddiacetal 372; Di-p-nitrophenylhydrazon des D.s 373.
 $C_4H_5O_8N_3$ Nitrosoiminodiessigsäure, die Salzbildung der N. (J. V. Dubsky u. M. Spritzmann) 96, 105; Darstellung der

- $C_4H_7O_4N$ N. 106; Salze der N. 107 u. ff.; Diäthylester der N. (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 223; Diamid der N. 225; Dihydrazid der Diacetyl-N. 225; Dihydrazid der Bisaceton-N. 226; Diazid der N. 220; Dianilid der N. 227. Asparaginsäure, Hydrazid der A. (J. Jansen) 95, 327; A.-monohydrazid aus Asparagin u. Hydrazinhydrat 327; aus salzs. A.-monoäthylester u. Hydrazinhydrat 328; Ammonium- u. Silberalz 329; Dihydrochlorid, Benzal-, o-Oxybenzal-, m-Nitrobenzal- u. Acetessigester-Verbindung 329, 330; Asparaginsäuremonohydrazid u. salpetrige Säure 331; A.-dihydrazid 332; dessen Trihydrochlorid u. Di-m-Nitrobenzal-Verbindung 333; Dihydrazid u. salpetrige Säure 334. Diglykolamidsäure (Iminodiessigsäure), über die Einwirkung von Hydrazin u. salpetriger Säure auf Ester der D. (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 202; Darstellung von Ester der D. aus Chloressigsäure 213; aus Iminodiacetonitril 215; Hydrazid der D. 217; Ester der Nitroso-D. 223; Azid der Nitroso-D. 226; Verhalten des letzteren gegen Wasser 228; Urethan aus dem Azid der Nitroso-D. 228; Zersetzung des Urethans mit konz. Salzsäure 229; Nitrit des Azids 231. Nitroiminodiessigsäure, Salze der N. (J. V. Dubsky u. M. Spritzmann) 96, 108.
- $C_4H_8O_5N$ Asparagin, Darst. von Methylen-A. (H. Franzen u. E. Fellmer) 95, 310; Calciumsalz 311.
- $C_4H_{11}O_5N_2$ Iminodiessigsäuredihydrazid, Darstell. des Is (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 217; Bisaceton-I. 218; Bis-o-oxybenzal-I. 218; Bisbenzal-I. 219; Sulfat des Bis-o-oxybenzal-I.s 219; Sulfat des Bisbenzal-I.s 220; Hydrochlorid des Bisbenzal-I.s 221; Nitrat u. Nitrit des Bisbenzal-I.s 222; Triacetyl-I. 223.

C₆-Gruppe.

- $C_5H_{10}O$ Äthoxypropen, über die Kondensation von Oxaläther mit β -Ä. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 95, 269, 297.
- $C_5H_{11}O_2N$ α -Dimethylaminopropionsäure, Äthylester der α -D. (R. Collosser) 95, 340; Hydrazid der α -D. 341; dessen Dihydrochlorid u. m-Nitrobenzal-Verbindung 341; Bildung von Acetaldehyd aus dem Hydrazid 342. Hydrazid der β -D. 342; dessen Dihydrochlorid u. Benzal-Verbindung 343; Hydrazid der Bis- β -D. 344; β -D.-hydrazid u. salpetrige Säure 344.

— 6 III —

- $C_5H_9O_2Br$ Bromisovaleriansäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α -B. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 280.
- $C_5H_{12}O_2N_2$ Hydrazinisovaleriansäure, Darst. der α -H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 282; Benzal- α -H. 282; Diacetyl- α -H. 283.

C₆-Gruppe.

- $C_6H_6N_4$ Nitrilotriacetonitril, Darstellung von N. (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 232.
- $C_6H_8O_7$ Citronensäure, Hydrazid u. Azid der C. (F. Sauvin) 95, 246; Trihydrazid der C. 246; dessen Trihydrochlorid, Tribenzal-, Tri-o-oxybenzal- u. Tribenzophenon-Verbindung 247, 248;

Triazid der C. 248; Triamid, Trianilid u. Tri-p-toluidid der C. 249; Triazid der C. u. Äthylalkohol 250; Triazid u. wässrige Salzsäure 252; salzsaures C.-hydrazihydrazid 253; Benzal-C.-hydrazihydrazid 254; C.-hydraziazid 255; C.-hydrazianilid 255.

$C_6H_{10}O_4$

Oxalsäureäthylester, über die Kondensation von O. mit Äthoxycrotonsäureester, Äthoxypropen u. Acetondiäthylacetal (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 95, 209; Darst. der Kaliumverbindung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters 281; Kondensation von O. mit β -Äthoxypropen u. Acetondiäthylacetal 297; über die Einwirkung von O. auf β -Aminocrotonsäureester (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 96, 174; Kondensation des β -Aminocrotonsäureesters mit zwei Molekülen O. 178.

$C_6H_{10}O_6$

Schleimsäure, Hydrazid u. Azid der Schl. (A. Darapsky) 95, 228; Dihydrazid der Schl. 228; Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung des Hydrazids 229, 230; Diazid der Schl. 230; Dianilid 232; Diazid u. Äthylalkohol 232; Schl.-ester 241; Schl.-diazid u. Methylalkohol 243; Diazid u. Wasser 244.

$C_6H_{12}O$

Hexylalkohol (β , γ -Hexenol), H. als Bestandteil des japanischen Pfefferminzöls (H. Walbaum) 96, 245; Ester des H.s 248 u. ff.; Naphtylurethan 250.

— 6 III —

$C_6H_4O_3S$

o-Benzolsulfosäure, Darstellung der 1-Amino-1,3,4-triazol-2,5-o-B. (E. Schrader) 95, 325.

$C_6H_4O_5N_2$

Dilacton der Dioxytetrahydrofurandicarbaminsäure (A. Darapsky) 95, 234; dessen Silbersalz 235; Verhalten des Dilactons gegen Alkalien u. Säuren in der Wärme 235; gegen Brom 236.

$C_6H_4O_4N_2$

Hydrazinodimalonsäure, Bis-Diammoniumsalz der H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 283; Darst. der H. 284.

$C_6H_5O_6N$

Triglykolamidsäure, Kupfersalze der Tr. (J. Dubsky u. M. Spritzmann) 96, 121; über die Einwirkung von Hydrazin u. salpetriger Säure auf Ester der Tr. (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 202; Darst. von Ester der Tr. aus Chloressigsäure 213; Nitril der Tr. 232; Hydrazid der Tr. 233.

$C_6H_5O_6N$

Nitrilotriessigsäure, Triäthylester der N. (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 232; Trihydrazid der N. 233; dessen Triaceton- u. Tribenzalverbindung 233, 234; Triazid der N. 234.

$C_6H_{10}O_6N_2$

Nitroiminodipropionsäure, Addition von Ammoniak an das neutrale Kupfersalz der N. (J. Dubsky u. M. Spritzmann) 96, 120.

$C_6H_{10}O_6S_2$

β -Disulfid- α -dioxydipropionsäure, Calciumsalz der β -D. (N. C. Kyriacou) 95, 362.

$C_6H_{11}O_7N$

Dimethylaminobornsteinsäure, Darstellung des Dimethylesters der D. (R. Colosser) 95, 345; Dihydrazid der D. 346; dessen Trihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung 346; Dihydrazid u. salpetrige Säure 347.

- $C_6H_{11}O_4N$ Iminodipropionsäure, Addition von Ammoniak an das neutrale Kupfersalz der I. (J. Dubaky u. M. Spritzmann) 96, 119.
 $C_6H_{13}O_5N$ Äthoxymethylurethan, Darst. von Ä. (Th. Curtius) 95, 174.

— 6 IV —

- $C_6H_6O_4N_2S_2$ β -Disulfid- α -bisdiazodipropionsäure, Dimethylester der β -D. (N. C. Kyriacou) 95, 361.
 $C_6H_6O_2N_2S$ o-Sulfamidoanilin, Darst. von o-S. (E. Schrader) 95, 395; dessen Chlorhydrat 396; Benzoyl-o-S. 396.
 $C_6H_{12}O_4N_2S_2$ Cystin, Darstellung des C.s (N. C. Kyriacou) 95, 360; salzs. C.-dimethylester 361; Überführung des letzteren in β -Disulfid- α -bisdiazodipropionsäuredimethylester 361; in β -Disulfid- α -dioxydipropionsäure 362; Diäthyl- u. Dimethylester des Dibenzoyl-C.s 363, 364; Dihydrazid des Dibenzoyl-C.s 365; Diazid des Dibenzoyl-C.s 366; Darstellung von Dihippuryl-C. 366; Dimethylester des Dihippuryl-C.s 367; Dihydrazid des Dihippuryl-C.s 368; Dibenzal- u. Diacetonverbindung des letzteren 368, 369; Diazid des Dihippuryl-C.s 369; Urethan aus letzterem 369.

 C_7 -Gruppe.

- C_7H_5N Benzonitril, Darst. von B. (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky) 95, 390.
 C_7H_7N Benzylamin, Darst. von B. (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky) 95, 388; Tribromid des Benzyliden-B.s 388.
 $C_7H_{10}O_2$ Acetondiäthylacetal, Kondensation von Oxalester mit A. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 95, 269, 297.

— 7 III —

- $C_7H_6ON_2$ p-Phenylenbarnstoff, Darst. von p-Ph. aus p-Aminobenzazid (J. Jansen) 95, 338; Überführung von p-Ph. in p-Phenylendiamin 339.
 $C_7H_7O_2N$ Anthranilsäure, Azofarbstoff aus diazotierter A. u. 1,5-Dioxynaphtalin (O. Fischer u. C. Bauer) 95, 265.
 $C_7H_6ON_2$ p-Aminobenzhydrazid, Darst. von p-A. (J. Jansen) 95, 335; Dihydrochlorid, Benzal- u. o-Oxybenzalverbindung 336; Überführung von A. in Azid 337; p-Phenylenbarnstoff aus dem Azid 338.

— 7 IV —

- $C_7H_4O_2N_4E$ Cyanbenzolsulfoazid, Darst. von o-C. (E. Schrader) 96, 185.
 $C_7H_6O_3N_4S$ o-Sulfamidobenzoylazid, die Umlagerung des o-S.s (E. Schrader) 95, 392.
 $C_7H_7O_2N_3S$ Pseudosaccharinhydrazid, Darst. von Ps. (E. Schrader) 95, 320; dessen Benzoylderivat 322; Benzal-Ps. 322; p-Methoxybenzal-Ps. 322; Überführung des Ps.s in das Azid u. das Anilid 323.
 $C_7H_6O_2N_4S$ Sulfhydrazidobenzhydrazidanhydrid, Darst. von o-S. (E. Schrader) 96, 183; Benzal-o-S. 184.
 $C_7H_6O_3N_3S$ o-Sulfamidobenzhydrazid, Darstell. von o-S. (E. Schrader) 95, 317; dessen Chlorhydrat 318; Benzal-o-S. 319; m-

Nitrobenzal-o-S. 319; p-Methoxybenzal-o-S. 319; Azid 320; Anilid 320.

— 7 V —

$C_7H_5O_2NClS$ Cyanbenzolsulfochlorid, die Einwirkung von Hydrazin auf o-C. (E. Schrader) 96, 180.

C₈-Gruppe.

- $C_8H_6O_2$ Phenylglyoxylsäure, Reduktion des Hydrazons u. Azins der Ph. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 273; Diammoniumsalz des Hydrazons der Ph. 275; Azin der Ph. 277.
- $C_8H_6O_2$ Phenyllessigsäure, Hexylenester der Ph. im japanischen Pfefferminzöl (H. Walbaum) 96, 248; Bildung von Ester der Amino-Ph. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 290; Bildung von Ester der Azido-Ph. 300. S. a. Essigsäure.
- $C_8H_6O_2$ Mandelsäure, Bildung von M. aus Hydrazinophenyllessigsäure (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 290; Bildung von Äthylester der M. 297.
- $C_8H_6O_2$ Äthoxy-(2)-pyronon-(1,2)-carbonsäure, Darst. der Ä. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 95, 295; Äthylester der Ä. 296.
- Oxalylacetessigester, Darst. von O. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 95, 282; abnorme Salze des O.s 286; Monophenylhydrazon des α-O.s 288; Pyrazolon aus α-O. 288; Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf den α-O. 289; auf den β-O. 292; Dianilid des O.s 293; Phenazin des O.s 294; Benzolazo-O. 294.
- $C_8H_{11}O_2$ Äthoxycrotonsäureester, über die Kondensation von Oxal-ester mit Ä. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 95, 269; Darst. von Ä. 281.

— 8 III —

- $C_8H_5O_2Cl$ Phenylchloroessigsäure, Bildung von Ph. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 289; Bildung von Äthylester der Ph. 295.
- $C_8H_5O_2Br$ Phenylbromessigsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ph. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 280; Bildung von Ph. 290.
- $C_8H_5O_2N_4$ Nitrobenzoylsemicarbazid, Darst. von m-N. (A. Goldberg) 95, 207.
- $C_8H_5O_2N$ Dioxy-(2,4)-pyridincarbonsäureäthylester (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 95, 297.
- $C_8H_{10}O_2N_2$ Hydrazinophenyllessigsäure, Darst. der H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 276, 285; Benzal-H. 287; o-Oxybenzal-H. 287; Dibenzoyl-H. 288; Oxydation der H. 288; Chlor u. H. 289; Brom u. H. 290; salpetrige Säure u. H. 290; salzs. Äthylester der H. 291; Äthylester der H. 291; Methylester der H. 292; Äthylester der o-Oxybenzal-H. 293; Äthylester der Carbonamid-H. 293; Äthyl- u. Methylester der Carbonamid-H. 294; bromwasserstoffsaurer Äthylester der H. 295; Chlor u. salzs. Äthylester der H. 295; Äthylester der Nitroso-H. 297; letzterer u. salpetrige Säure 297; Umwandlung des Esters der Nitroso-H. in Aminophenyllessigester 299; Umwandlung des Esters der Nitroso-H. in Azidophenyllessigester 300.

- $C_8H_{11}ON$ Phenetidin, Darstellung von m-Ph. (H. Franzen u. M. Schmidt) 96, 21; Verseifung der drei Ph.e durch Erhitzen mit Salzsäure 24.
- $C_8H_{11}O_2N$ Oxaminsäurecrotonsäureäthylester, Darst. von β -O. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 96, 178.
- $C_8H_{12}ON$ Äthoxyphenylhydrazin, über die Zersetzung der drei Ä.e durch Salzsäure (H. Franzen u. M. Schmidt) 96, 1; Chlorhydrat des p-Ä.s 9; Überführung dess. in Benzyliden-p-äthoxyphenylhydrazon 9; in Brenztraubensäure-p-äthoxyphenylhydrazon 10; in Dibenzoyl-p-Ä. 10; Verhalten des p-Ä.-chlorhydrats gegen Salzsäure 11; Chlorhydrat des o-Ä.s 17; Überführung dess. in Benzyliden-o-äthoxyphenylhydrazon 17; in Brenztraubensäure-o-äthoxyphenylhydrazon 18; in Dibenzoyl-o-Ä. 18; Verhalten des o-Ä.-chlorhydrats gegen Salzsäure 19; Chlorhydrat des m-Ä.s 23; Überführung dess. in Benzyliden-m-äthoxyphenylhydrazon 23; Verhalten des m-Ä.-chlorhydrats gegen Zinnchlorür u. Salzsäure 24.
- $C_8H_{10}O_2N_2$ Anhydroformaldehydurethan, Bildung von A. (Th. Curtius u. O. Hofmann) 96, 229.

— 8 IV —

- $C_8H_{10}O_4N_2S$ o-Äthoxydiazobenzolsulfosäure, Natriumsalz der o-Ä. (H. Franzen u. M. Schmidt) 96, 15.
- $C_8H_{12}O_4N_2S$ o-Äthoxyphenylhydrazinsulfosäure, Natriumsalz der o-Ä. (H. Franzen u. M. Schmidt) 96, 16.

 C_9 -Gruppe.

- $C_9H_{10}O_3$ Oxy- β -phenylpropionsäure, Bildung von α -O. (A. Darapsky u. H. Berger) 96, 308.
- $C_9H_{12}O_6$ Cycloisocamphoronsäure, Darst. von C. (J. Bredt u. W. Holz) 95, 159.
- $C_9H_{10}O_3$ Cinensäure, über α - u. β -C. (H. Rupe u. A. Blechschmidt) 96, 59; Darstellung der β -C. 61; Einwirkung von Bromwasserstoff auf α - u. β -C. 63.

— 9 III —

- $C_9H_9O_3Br$ Brom- β -phenylpropionsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α - u. β -B. (A. Darapsky u. H. Berger) 96, 301; Bildung von Äthylester der α -B. 311, 312; Einwirk. von Natriumazid auf α -B. 321; Bildung von β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid aus β -B. 321.
- $C_9H_{11}O_2N$ p-Aminobenzoesäureäthylester, Darst. von A. (J. Jansen) 95, 335; Überführung des A.s in das Hydrazid 336.
Dimethylantranilsäure, Hydrazid der D. (R. Colosser) 95, 347; Dihydrochlorid, Benzal-, o-Oxybenzal- u. Acetonverbindung 348; Azid der D. 349.
- $C_9H_{11}O_3N$ Tyrosin, Darstellung des T.s (W. Donselt) 95, 349; salzsaurer Äthylester des T.s 350; dessen Überführung in p-Oxyphenyldiazopropionsäureäthylester 351; Amylester des T.s 352; Hydrazid des T.s 353; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung 354; T.-hydrazid u. salpetrige Säure 355; Äthylester des Benzoyl-T.s 356.



β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid, Darst. von α -O. (A. Darapsky u. H. Berger) 96, 321, 324; Benzal- β -O. 324; Verhalten des β -O. beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 325; Überführung des β -O. in das Azid 326.

Hydrazino- β -phenylpropionsäure, Darst. von α -H. (A. Darapsky u. H. Berger) 96, 301; Verhalten der α -H. beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 303; Benzal- α -H. 304; o-Oxybenzal- α -H. 305; Diacetyl- α -H. 305; Dibenzoyl- α -H. 307; salpetrige Säure u. α -H. 308; salzs. Äthylester der α -H. 309; bromwasserstoffsaurer Äthylester der α -H. 310; letzterer u. Brom 311; Äthylester der α -H. 313; Äthylester der p-Nitrobenzal- α -H. 315; Äthylester der Carbonamid- α -H. 316; Äthylester der Nitroso- α -H. 316; Umwandlung des Nitrosoesters in α -Amino- β -phenylpropionsäure-äthylester 318; Umwandlung des Nitrosoesters in α -Azido- β -Phenylpropionsäureäthylester 319.

— 9 IV —



o-Sulfamidobenzoessäureäthylester, die Einwirkung von Hydrazin auf o-S. (E. Schrader) 95, 312.



o-Sulfamidophenylurethan, Darstellung von o-S. (E. Schrader) 95, 304.

 C_{10} -Gruppe.

Pericycloamphan, Darst. von P. (J. Bredt u. W. Holz) 95, 151.

— 10 II —



Dioxynaphtalin, Beiträge zur Kenntnis des 1,5-D.s (O. Fischer u. P. Bauor) 95, 261; Reduktion des 2-Nitroso-1,5-D.s 262; Reduktion des 4-Benzolazo-1,5-D. 263; salzs. 4-Amino-1,5-D. 263; 2-o-Oxybenzolazo-1,5-D. 264; Azofarbstoff aus o-Diazobenzoessäure (diazotierte Anthranilsäure) u. 1,5-D. 265; 4-m-Carboxylbenzol-azo-1,5-D. 266.



Naphtylamin, über die Bromierung der beiden N.e (H. Franzen u. E. Aaslund) 95, 160; Benzyliden-1,6-dibrom-2-N. 162; 1,6,7-Tribrom-2-N. 163; Versuch zur Gewinnung von Tetrabrom-2-N. 164; 2,4-Dibrom-1-N. 165; Benzyliden-2,4-dibrom-1-N. 165; Versuche zur Darstellung von Tribrom-1-N. 166.



Oxalyläthoxycrotonsäureester, Kaliumverbindung des O.s (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 95, 281; Überführung ders. in Oxalylacetessigester 282; Phenazin des O.s 293.



β -Pericycloamphanon, über das β -P. (J. Bredt u. W. Holz) 95, 133; Darstellung des β -P.s 147, 148; Semicarbazon des β -P.s 149; Hydrobromid 149; Dibromid 150; Hydrazon 151; Reduktion des β -P.s zum β -Pericycloamphanol 152; Oxim des β -P.s 156.



Campherchinon, Darstellung von inaktivem C. (J. Bredt, J. van Eys, J. Dorren u. L. Ackermann) 95, 65.



Cyclocampholensäure, Darst. von C. (J. Bredt u. W. Holz) 95, 157; Nitril der C. 156; Äthylester 157. β -Pericycloamphanol, Darst. von β -P. (J. Bredt u. W. Holz) 95, 152; β -P.-Phenylurethan u. -Xanthogensäuremethylester 152; Chlorid 153; Methyläther 153; Molekularrefraktion des Methyläthers 155.

- Campher, Gewinnung des d+l-Isonitroso-C.s (J. Bredt, van Eys, J. Dorren u. L. Ackermann) 95, 65.
- $C_{10}H_{16}O_2$ Campholid, (d + l)-Acetoxy- β -C. (J. Bredt, van Eys, J. Dorren u. L. Ackermann) 69, 70; l-Acetoxy- β -C. 71; (d + l)- β -C. 71; (d)- β -C. 71; Iso-d-acetoxy- β -C. 96, 68; Iso-(d + l)-acetoxy- β -C. 69; über die Constitution des β -C.s (J. Bredt) 70.
- $C_{10}H_{16}O_3$ Camphozeanaldehydsäure, über C. (tert.-sek.) (Halbaldehyd der Camphorsäure) (J. Bredt) 1. Abhandlung, 95, 63; d + l-C. 67; d-C. 68; Oxime der C. 69; Semicarbazone 70; 2. Abhandlung 96, 65.
- $C_{10}H_{16}Si$ Trimethylbenzylsilican, über die p-Sulfosäure des T.s u. einige ihrer Derivate (A. Bygdén) 96, 86; Sulfonierung des T.s 89; Eigenschaften der p-Sulfosäure des T.s 91; Konstitutionsbestimmung 92; Salze der p-Sulfosäure 94 u. ff. Chlorid u. Bromid 100, 101; Amid u. Methylamid 101; Anilid u. Methylanilid 102; o- u. p-Toluidid 103; Benzylamid 103.

— 10 III —

- $C_{10}H_{11}O_4N_3$ Azidophenylessigester, Bildung von A. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 300.
- $C_{10}H_{11}O_4N$ Phenyliminodiessigsäure, Salze der Ph. (J. V. Dubsky u. M. Spritzmann) 96, 110.
- $C_{10}H_{13}O_4N$ Aminophenylessigester, Bildung von A. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 299.
- $C_{10}H_{14}ON_2$ Diazocampher, Darst. von D. (J. Bredt u. W. Holz) 95, 148.
- $C_{10}H_{16}O_6N$ Äthoxalylaminocrotonsäureester, Darst. von N-Ä. (W. Wislicenus u. K. Schöllkopf) 96, 176; Kaliumverbindung des N-Ä.s 175, 176.
- $C_{10}H_{16}ON_2$ Campherchinonhydrazon, Darst. von C. (J. Bredt u. W. Holz) 95, 147.

 C_{11} -Gruppe.

- $C_{11}H_{15}O_4N_3$ Azido- β -phenylpropionsäureäthylester, Bildung von a-A. (A. Darapsky u. H. Berger) 96, 319.
- $C_{11}H_{15}O_4N$ Aminophenylpropionsäureester, Bildung von A. (A. Darapsky u. H. Berger) 96, 318.

 C_{12} -Gruppe.

- $C_{12}H_{20}O_4S_2$ Disulfiddiacetal, Darst. von D. (N. C. Kyriacou) 95, 370.

 C_{13} -Gruppe.

- $C_{13}H_{11}N$ Benzylidenanilin, Bromierung des B.s in ätherischer Lösung (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschewsky) 96, 380; in Schwefelkohlenstofflösung 382; in Benzollösung 384; in Chloroformlösung 385; in Ligroinlösung 387; in Eisessiglösung 387; Verhalten der Bromide gegen Jodwasserstoff 391.

C₁₄-Gruppe.

- C₁₄H₁₂O₂** Diphenylglykolsäure, Hydrazid u. Azid der D. (A. Goldberg) 95, 195; Hydrazid 195; dessen Hydrochlorid, Natriumsalz, Benzal-, o-Oxybenzal-, Aceton-, Acetophenon-, Acetessigester-, Brenztraubensäure-, Monoacetyl- u. Monobenzoylverbindung 196 u. ff.; symm. sekundäres Hydrazid der D. 199; Azid der D. 200; dieses Azid u. Äthylalkohol 201; Azid u. Wasser 203; Azid u. Ammoniak 204; D.-n-propylamid 204; D.-diäthylamid 205; Hydrazid der D. 205; Phenylhydrazid der D. 205; Azid der D. u. Anilin u. p-Toluidin 206; Azid der D. u. Benzamid 208; Azid u. Glykokoll 209.
- C₁₄H₁₃N** Benzyliden-p-toluidin, Bromierung von B. in ätherischer Lösung (H. Franzen, H. Wegrzyn u. M. Kritschwsky) 95, 381; in Schwefelkohlenstofflösung 382; in Benzollösung 384; in Chloroformlösung 386; in Ligroinlösung 387; Verhalten der Bromide gegen Jodwasserstoff 391.

— 14 III —

- C₁₄H₇O₂As** Anthrachinon- α -arsinoxid, Darst. von A. (L. Benda) 95, 85.
- C₁₄H₉O₂As** Anthrachinon- α -arsinsäure, Darst. von A. (L. Benda) 95, 82; Reduktion der A. mit Hydrosulfit zum Arsenoanthrahydrochinon u. Regeneration der Arsinsäure durch Luft 83; Einwirkung von Natriumamalgam auf A. 84; Überführung von A. in Erythrooxyanthrachinon 84.
- Anthrachinon- β -arsinsäure (L. Benda) 95, 87; Einwirkung von Natriumamalgam auf A. 89; Pikrat 118.
- Anthrachinon-1-arsinsäure, 4-Amino-A. („Arsanilsäure“) (L. Benda) 95, 90; 4-Oxy-A. 92; 3-Nitro-4-oxy-A. 94; 4-Oxy-3-amino-A. 97; 4,8-Dioxyanthrachinon-1,5-diarsinsäure (Anthrarufindiarsinsäure) 99; Nitrierung der letzteren 101; 4,8-Dioxy-3,7-dinitro-anthrachinon-1,5-diarsinsäure 102; 4,8-Dioxy-3,7-diamino-anthrachinon-1,5-diarsinsäure 105.

— 14 IV —

- C₁₄H₁₃O₄N₂S₂** 2,5-o-Sulfamidophenyl-1,3,4-triazol, Darst. von 2,5-o-S. (E. Schrader) 95, 320; 1-Amino-2,5-o-S. 324; 1-Benzal-amino-2,5-o-S. 325.

C₁₆-Gruppe.

- C₁₆H₁₅O₄N** Benzoyltyrosin, Äthyl- u. Amylester des B.s (W. Donselt) 95, 356; Hydrazid des B.s 357; dessen Benzal-, o-Oxybenzal- u. Acetonverbindung 357; Azid, Amid u. Anilid des B.s 358; Urethan aus dem Azid 359.
- C₁₆H₁₆O₄N₂** Hydrazophenylessigsäure, Darst. der H. (A. Darapsky u. M. Prabhakar) 96, 278; Äthylester der H. 279.

C₂₀-Gruppe.

- C₂₀H₂₀O₆N₂S₂** Dibenzoyloystin, Diäthylester u. Dimethylester des D.s (N. C. Kyriacou) 95, 363; Dihydrazid des D.s 365; dessen Dibenzalverbindung 365; Diazid des D.s 366; Überführung dess. in Disulfiddiacetaldehyd 371.

-Gruppe.

$C_{23}H_{15}O_2$ Triphenylpyranol, Reaktionen des T.s u. ihre Beziehungen zur Formulierung (W. Dilthey) 95, 109; Methyläther des T.s 114; Tr. u. Hydrazinhydrat 115.

 C_{24} -Gruppe.

$C_{24}H_{20}O_6N_2S_2$ Dihippuryleystin, Darst. des D.s (N. C. Kyriacou) 95, 366; Dimethylester des D.s 367; Dihydrazid u. Diazid des letzteren 368, 369; Urothan aus dem Diazid des D.s 369; Überführung des letzteren in Disulfidiacetaldehyd 371.

 C_{25} -Gruppe.

$C_{25}H_{23}O_4$ Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyranol, Darst. von D. (W. Dilthey) 95, 119.

— 25 III —

$C_{25}H_{21}O_5Cl$ Dianisyl-2,6-phenyl-4-pyrylchlorid, Eisenchloriddoppelsalz des D.s (W. Dilthey) 95, 119; Pikrat 120.

$C_{25}H_{20}O_5N_2$ Benzal-diacetophenondisemicarbazon, Darst. von B. (W. Dilthey) 95, 116.

 C_{26} -Gruppe.

$C_{26}H_{23}O_4Cl$ Trianisyl-2,4,6-pyrylchlorid, Darst. von Eisenchloriddoppelsalz des T.s (W. Dilthey) 95, 116.

 C_{27} -Gruppe.

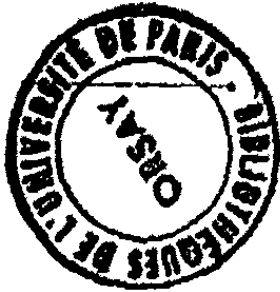
$C_{27}H_{17}O_5N$ Cevin, Jodmethylat des C.s (M. Freund u. A. Schwarz) 96, 237; des-N-Methyl-C. 237; dessen Jodhydrat, Bromhydrat, Chlorhydrat u. Pikrat 239 u. ff.; Einwirkung von Jodmethyl auf das N-Methyl-C. 241; öliges Des-N-Methyl-C. 242.

 C_{32} -Gruppe.

$C_{32}H_{19}O_6N$ Cevadin, Beitrag zur Kenntnis des C.s (M. Freund u. A. Schwarz). 3. Mitteilung 96, 236.

 C_{63} -Gruppe.

$C_{63}H_{40}O_9$ Trianisyl-2,4,6-pyranoxyd, Darst. von T. (W. Dilthey) 95, 117.



11.