

Über die Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phtalsäure- anhydrid

von

stud. chem. Rudolf Stümmer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1907.)

In ihrer Untersuchung »Über isomere *o*-Ketonsäureester«¹ haben Goldschmiedt und Lipschitz¹ angeführt, daß von ihnen, außer den in der genannten Arbeit behandelten hochmolekularen Ketonsäuren auch Carbazol-*o*-Ketobenzoesäure und Biphenylenoxyd-*o*-Ketobenzoesäure dargestellt worden sind, um dieselben in der Richtung der Bildungsfähigkeit isomerer Ester zu studieren. Im Auftrage des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich die weitere Durchführung der Untersuchung übernommen.

Kondensation von Carbazol mit Phtalsäureanhydrid.

10 g fein zerriebenes Phtalsäureanhydrid wurden mit der gleichen Menge Carbazol (das ist 1 Mol : 0·9 Mol) mit zirka 1½ l reinem Schwefelkohlenstoff übergossen; diese Menge reichte auch bei anhaltendem Sieden nicht zur vollständigen Lösung des Phtalsäureanhydrids aus. In diese Lösung wurden in kleinen Portionen 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die hierbei auftretende langsame Salzsäureentwicklung hörte nach zirka 18stündigem Kochen auf; beim Erkalten schied sich nun

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904).

kein Phtalsäureanhydrid mehr ab. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen, der zurückbleibende graugrüne Rückstand mit frischem Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und hierauf zuerst mit Wasser zersetzt und dann das Aluminiumhydroxyd mit Salzsäure in Lösung gebracht, wobei Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar war. Der Rückstand wurde wiederholt mit verdünnter Sodalösung gekocht, worin sich das Kondensationsprodukt und noch vorhandene kleine Mengen von Phtalsäure lösen, während kleine Quantitäten Carbazol durch Filtration entfernt werden konnten. Die Natroncarbonatlösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch die neue in Wasser unlösliche Säure gefällt wurde, während die Phtalsäure gelöst blieb. Die Ausbeute betrug zirka 4 g Rohprodukt.

Die Kondensation wurde wiederholt, und zwar mit verschiedenen Abänderungen des Verfahrens durchgeführt, indem zuerst das eine oder das andere Präparat in das Lösungsmittel eingetragen wurde, ohne daß ein Einfluß auf die Ausbeute wahrnehmbar gewesen wäre.

Eine Darstellung, bei welcher Nitrobenzol als Lösungsmittel diente, ergab bei der Reaktionstemperatur von 40 bis 50° ein vollkommen verharztes Reaktionsprodukt.

Die, wie oben erwähnt, aus der Natroncarbonatlösung durch Salzsäure ausgefällte neue Säure wurde aus Alkohol umkristallisiert; sie fällt beim Erkalten in weißen rhombischen Tafeln aus, welche beim Erhitzen in der Kapillare bald über 150° zu sintern beginnen, aber erst bei 190° ganz verflüssigt sind; die Substanz zeigt demnach, obwohl sie gewiß homogen ist, hiebei nicht das Verhalten einer reinen Verbindung. Ich komme auf diesen Punkt noch zurück. Die Säure ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Benzol.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die vollkommen gereinigte Säure ohne jede Farbenerscheinung, erst beim Erhitzen tritt eine schwache Rosafärbung auf; wird zu der warmen Lösung ein Tropfen Salpetersäure zugesetzt, so findet keine Reaktion statt, wird jedoch die Schwefelsäurelösung abgekühlt und dann die Salpetersäure zugesetzt, so tritt eine schwache Färbung auf. Wird die Säure in kalter

konzentrierter Schwefelsäure, der eine Spur Wasser zugesetzt worden war, gelöst und in der Kälte Salpetersäure zugesetzt, so tritt eine Grünfärbung auf. Erwärmt man die mit einer Spur Wasser versetzte Schwefelsäure, nachdem man die Säure hierin gelöst hat, so tritt mit Salpetersäure die Carbazolreaktion auf. Ist die Säure nicht vollständig rein, so gibt sie mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser über Violett in Blau umschlägt, was darauf hindeutet, daß noch ein zweiter Körper anwesend sei,¹ der jedoch nicht in zur Untersuchung genügender Menge isoliert werden konnte.

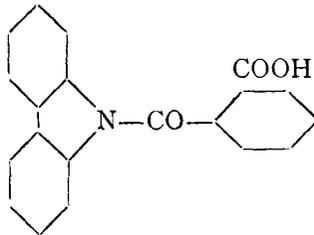
Bei einem Versuche, die Säure durch kochenden Eisessig umzukristallisieren, zeigte es sich, daß dieselbe hiebei in Carbazol und Phtalsäureanhydrid gespalten werde, was auch bei einem neuerlichen Versuch bestätigt wurde. Diese leichte Spaltbarkeit macht es sehr unwahrscheinlich, daß die Substanz die erwartete Ketocarbonsäure sei. Gegen diese Struktur spricht auch, daß es mir nicht gelungen ist, ein Oxim oder Hydrazon der genannten Säure darzustellen und ebenso das Fehlen einer farbigen Reaktion mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, welche alle bisher untersuchten aromatischen *o*-Ketocarbonsäuren zeigen.

Das bereits geschilderte Verhalten der Säure bei der Schmelzpunktsbestimmung erscheint nach diesen Wahrnehmungen in einem anderen Lichte; es war naheliegend, zu vermuten, daß bei der Temperatur des Versuches ebenfalls Spaltung in die Komponenten Carbazol und Phtalsäureanhydrid stattfindet. Nachstehender Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme: Es wurde eine kleine Menge der Säure in einem Porzellanschiffchen in ein Glasrohr eingeführt und dieses längere Zeit in einem Luftbad in langsamem Wasserstoffstrom auf die Schmelztemperatur der Säure erhitzt. Letztere spaltete sich nun, wie vermutet, vollständig in ihre

¹ Bei einer Kondensation wurde eine kristallisierte Säure, welche die eben beschriebene Schwefelsäurereaktion in großer Intensität zeigte, in etwas größerer Menge erhalten und konnte durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol leicht von der Hauptmasse getrennt werden; sie schmilzt bei 312°. Leider ist es mir nicht wieder gelungen, dieser Substanz in größerer Menge habhaft zu werden.

Komponenten, welche in den kalten Teil des Rohres sublimierten. Durch Behandeln des Sublimates mit verdünnter Sodalösung konnte die Phtalsäure leicht vom Carbazol getrennt und hierauf beide Spaltungsprodukte identifiziert werden.

Die untersuchte Substanz muß auf Grund ihrer Eigenschaften als *N*-Carbonyl-Carbazol-*o*-benzoesäure oder Di-*o*-Diphenylenphalamidsäure bezeichnet werden und es kommt ihr daher nachstehende Strukturformel zu:¹



I. 0·3422 g der Säure lieferten 0·9505 g Kohlendioxyd und 0·1168 g Wasser.

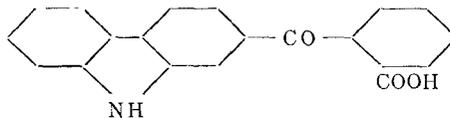
II. 0·2108 g Säure lieferten bei 21° und 747·5 mm Barometerstand 8·8 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für C ₂₀ H ₁₃ O ₃ N |
|---------|----------|------|---|
| | I | II | |
| C | 75·7 | — | 76·19 |
| H | 3·8 | — | 4·1 |
| N | — | 4·68 | 4·45 |

Silbersalz: 2 g der Säure wurden mit soviel verdünntem Ammoniak erwärmt, daß nur ein kleiner Rest ungelöst blieb,

¹ Die oben erwähnte Säure vom Schmelzpunkt 312° scheint die gesuchte *o*-Ketocarbonsäure zu sein, da sie die den Säuren dieser Gattung eigentümliche Schwefelsäurefärbung zeigt. Nach den bei ähnlichen Kondensationen gewonnenen Erfahrungen dürfte der Substituent in *p*-Stellung zur Diphenylbindung getreten sein und die Säure folgende Struktur haben:



welcher abfiltriert wurde. Im Filtrat wurde hierauf das Silbersalz mit einer Silbernitratlösung gefällt. Es war amorph und zersetzt sich bei 146°.

1·0555 g bei 100° getrockneter Substanz geben beim Glühen 0·2739 g Silber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{12}O_3NaAg$ |
|----------|----------|--|
| Ag | 25·8 | 25·7 |

Methylester: Durch Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodmethyl wurde der Methylester der Säure gewonnen. Dieser war leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Chloroform. Er bildete kleine Kristalle, welche trotz sechsmaligen Umkristallisierens bei 194° sinterten und zwischen 194 bis 201° unter Zersetzung schmolzen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich ebenso wie die reine Säure farblos auf; beim Erwärmen wird die Lösung rosa gefärbt.

0·2633 g Ester gaben bei der Methoxylbestimmung 0·1795 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$ |
|------------------------|----------|-------------------------------------|
| CH ₃ O..... | 9·0 | 9·4 |

Amid: Die Säure wurde in Thionylchlorid gelöst, hierauf das überschüssige Thionylchlorid durch Absaugen an der Luftpumpe entfernt. Das zurückbleibende, dunkel gefärbte Chlorid wurde mit konzentriertem Ammoniak behandelt. Das sich rasch bildende, dunkel gefärbte Amid wurde aus Pyridin umkristallisiert; es bildete weiße Täfelchen, welche beim Erhitzen in der Kapillare sich bei 200° zu bräunen begannen und bei 235 bis 238° unter Zersetzung schmolzen.

0·2004 g Amid lieferten bei 745·9 mm Barometerstand und 21° 16·3 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2N_2$ |
|---------|----------|---------------------------------------|
| N | 9·09 | 8·91 |

Da der Stickstoffgehalt des Amids sowohl mit jenem des Carbazols (8·4%) als mit jenem des Phtalimids (9·5%) sehr nahe übereinstimmt und auch die Schmelzpunkte der drei Substanzen (Amid 235 bis 238°, Carbazol 238°, Phtalimid 238°) dieselben sind, war es notwendig, zu untersuchen, ob nicht etwa infolge Zersetzung des primär entstehenden Amids diese beiden Körper gebildet worden sind, von welchen der eine oder der andere durch die weitere Behandlung isoliert worden wäre.

Daß dem nicht so ist, wurde dadurch bewiesen, daß Gemische des Amids einerseits mit Carbazol, andererseits mit Phtalimid auf ihre Schmelztemperatur geprüft wurden; in beiden Fällen zeigte sich eine bedeutende Depression des Schmelzpunktes.

Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gibt das Säureamid eine äußerst schwache Blaufärbung. Auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure entsteht eine sehr intensive Blaufärbung, genau wie beim Carbazol.

Biphenylenoxyd-Keto-*o*-Benzoessäure.

Zur Gewinnung dieser Säure wurden 20 g Phtalsäureanhydrid mit der gleichen Gewichtsmenge Biphenylenoxyd (0·9 Mol:1 Mol) in über 60° siedenden Petroläther zirka 30 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht und in gleichen Intervallen 25 g frischbereitetes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugesetzt. Es bildete sich hierbei ein brauner Kuchen, von welchem der Petroläther abgegossen wurde. Er hinterließ als Destillationsrückstand die nicht in Reaktion getretenen Mengen Biphenylenoxyd und Phtalsäureanhydrid. Die bei der Kondensation entstandene Aluminiumverbindung wurde erst durch Wasser zersetzt, ein Vorgang, welcher nur sehr langsam, ohne merkliche Salzsäureentwicklung vor sich ging. Das infolge dieser Zersetzung gebildete Aluminiumhydroxyd wurde durch verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht, zum Schluß das Unlösliche abfiltriert. Die Reinigung des Rohproduktes gestaltet sich sehr einfach. Man löst in verdünnter

Sodalösung,¹ welche bis auf das unangegriffene Biphenoxyd nach häufigem Auslaugen alles löst; nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, die noch vorhandene Phtalsäure bleibt in Lösung, während die unlösliche neue Säure sich abscheidet. Die Ausbeute ist schlecht, sie betrug an zirka 5 g Rohprodukt und konnte auch bei weiteren Darstellungen nicht verbessert werden.

Das Rohprodukt beginnt bei 102° zu sintern und ist bei 187° geschmolzen.

Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gibt diese Säure eine intensive, dunkelbordeauxrote Farbenreaktion, beim Verdünnen verschwindet diese, wobei die Säure ausfällt.

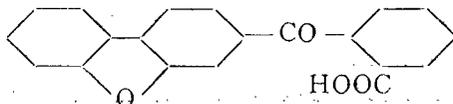
Das Rohprodukt zeigt selbst unter dem Mikroskop keine mit Sicherheit erkennbare kristallinische Beschaffenheit; es löste sich leicht in Alkohol, Benzol, Xylol, Chloroform; alle diese Lösungsmittel lassen aber nach dem Verdunsten die Säure als lackartigen Rückstand zurück. Nur aus Amylalkohol konnte ich die neue Säure kristallisiert erhalten; sie wurde dann nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz, welche farblose Täfelchen darstellt, liegt bei 208 bis 210°.

I. 0·2334 g Substanz gaben 0·6505 g CO₂.²

II. 0·1192 g Substanz gaben 0·3313 g CO₂ und 0·0146 g Wasser.

| | Gefunden | | Berechnet für C ₂₀ H ₁₂ O ₄ |
|---------|----------|------|---|
| | I | II | |
| C | 76·00 | 75·8 | 75·94 |
| H | — | 3·6 | 3·79 |

Der neuen Säure kommt, in der Voraussetzung, daß die Kondensation wie in analogen Fällen in der *p*-Stellung zur Diphenylbindung erfolgt, nachstehende Strukturformel zu:



¹ Wendet man konzentrierte Sodalösung im Überschuß an, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit glitzernde Kriställchen des schwerlöslichen Natriumsalzes aus.

² Die Wasserstoffbestimmung ging durch einen Unfall verloren.

Silbersalz: Die Säure wurde in so viel hinreichend verdünntem Ammoniak erwärmt, daß nur ein kleiner ungelöster Rückstand zurückblieb; nach dem Abfiltrieren desselben wurde aus der Lösung das weiße Silbersalz mit Silbernitrat gefällt. Es war nicht kristallisiert.

0·2834 g Substanz lieferten beim Glühen 0·0722 g Silber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{10}O_4Ag$ |
|----------|----------|--------------------------------------|
| Ag | 25·41 | 25·36 |

Methylester: Das Silbersalz wurde mit Jodmethyl gekocht und das hierbei gebildete Jodsilber abfiltriert. Beim Verdunsten des Filtrates fiel der Ester in flachen Täfelchen von spitzrhomischer Gestalt aus. Er wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und schmolz zwischen 99 bis 103°. Die Substanz ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform und Äther.

Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·2191 g Substanz 0·1563 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{21}H_{14}O_4$ |
|------------------------|----------|------------------------------------|
| CH ₃ O..... | 9·42 | 9·39 |

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Ester mit roter gelbstichiger Farbe, welche bei längerem Stehen die Farbennuancen der Lösung der Säure annimmt.

Esterifizierung mit Thionylchlorid: Nach den von Goldschmiedt und Lipschitz¹ bei der *o*-Fluorenylbenzoesäure, der Fluorenonoylbenzoesäure, ferner von Hans Meyer bei der *o*-Benzoylbenzoesäure,² der *p*-Toluylo-benzoesäure,³ der *p*-Oxybenzoylo-benzoesäure,³ der Tetrachlor-*o*-benzoylbenzoesäure³ gewonnenen Erfahrung war hiebei die

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904).

² Ebenda, 25, 475 (1904).

³ Ebenda, 25, 1177 (1904).

Erlangung des hochschmelzenden Esters, der dieselbe Farbenreaktion wie die freie Säure gebe, zu erwarten.¹

Die Säure wurde mit der fünffachen Menge Thionylchlorid übergossen und löste sich hierin schon in der Kälte vollständig auf. Hierauf wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und hinterließ das hellbraun gefärbte Chlorid, welches in Methylalkohol gelöst wurde. Um etwa unangegriffene Säure zu entfernen, wurde dieses neue Reaktionsprodukt mit einer entsprechend verdünnten Natroncarbonatlösung geschüttelt. Der Körper, welcher beim Eingießen in diese Sodalösung ausfiel, löste sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol und dessen Homologen, fiel aber aus all diesen Lösungsmitteln als dicker Sirup aus. In einer Kältemischung aus Aceton und fester Kohlensäure erstarrte die Substanz, ohne daß sich aber eine kristallinische Struktur erkennen ließ. Die so erhaltene Masse bleibt nach dem Entfernen aus der Kältemischung fest und zerfällt leicht zu einem weißen Pulver, das im Schmelzpunktröhrchen bei 55° zu sintern beginnt und zwischen 72 bis 105° allmählich schmilzt.

Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·1912 g Ester 0·1328 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₁ H ₁₄ O ₄ |
|------------------------|----------|---|
| CH ₃ O..... | 9·17 | 9·39 |

Daß der neu gewonnene Ester eine vom kristallisierten verschiedene Verbindung ist, daher als ein isomerer Ester, wenn auch vielleicht nicht in ganz reinem Zustande anzusehen ist, dafür sprechen folgende Umstände: Vor allem gelingt es nicht, die Substanz weder in Lösung noch als Sirup durch Impfen mit dem beschriebenen kristallisierten Ester zum Kristallisieren zu bringen. Auch ist die Färbung, welche der amorphe Ester mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gibt, verschieden von jener des kristallisierten. Der letztere ist nicht

¹ Nur die Naphtoylbenzoesäure gibt hiebei den niedrig schmelzenden Ester. Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904).

nur viel schwächer gefärbt, sondern auch gelbstichig, während der amorphe Ester ebenso wie die reine Säure färbt.

Um festzustellen, welcher der beiden Ester unter anderen Versuchsbedingungen entsteht, wurde die Säure sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Phosphortrichlorid zu esterifizieren versucht.

Esterifizierung mit Schwefelsäure: Die Säure wurde in Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung etwas konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem unter Rückflußkühlung drei Stunden lang gekocht worden war, wurde erkalten gelassen und, zur Beseitigung etwaiger unangegriffener Säure, in verdünnte Sodalösung gegossen. Der Ester, der hierbei ausfiel, war sowohl durch seine Kristallform, als auch durch seinen Schmelzpunkt als identisch mit dem aus dem Silbersalz gewonnenen zu erkennen.

Esterifizierung mit Phosphortrichlorid: Die Säure wurde mit der fünffachen Menge Phosphortrichlorid übergeben und löste sich hierin unter lebhafter Salzsäureentwicklung vollständig auf, wobei sich die Gefäßwände mit phosphoriger Säure bedeckten. Die farblose Flüssigkeit wurde abgegossen, auf 40 bis 50° erwärmt und dann im Vakuum das überschüssige Trichlorid entfernt. Der zurückgebliebene Rückstand löste sich vollständig in Methylalkohol auf. Wie bei den anderen Darstellungen wurde die unangegriffene Säure durch Natroncarbonat in Lösung gebracht und der neu entstandene Ester aus Methylalkohol umkristallisiert. Es war wieder der bei 99 bis 103° schmelzende, kristallisierte Ester entstanden.

Die Farbenreaktion, die die beiden Ester mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gaben, stimmen ebenfalls mit den einerseits von Goldschmiedt und Lipschitz,¹ andererseits von Hans Meyer² gefundenen Resultaten überein, da der aus dem Silbersalz gewonnene Ester anfänglich eine von der durch die Säure erzeugte Farbenreaktion verschiedene Schwefelsäurefärbung gibt, welche erst nach längerem Stehen dieselbe Färbung wie die Säure zeigt. Der mit Hilfe des Thionylchlorids

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904).

² Ebenda, 25, 1177 (1904).

dargestellte Ester hingegen wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure rasch verseift und gibt daher sofort die rote Färbung der Schwefelsäurelösung. Welcher von den beiden Estern der normale, welcher der Pseudoester ist, läßt sich vorläufig sowie in allen anderen analogen Fällen noch nicht entscheiden.

Amid: Wenn man das Chlorid mit konzentriertem Ammoniak übergießt, fällt das Amid sofort als weißes Pulver aus. Letzteres löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Pyridin und Eisessig.

Leider gelang es ebensowenig wie bei dem einen Ester, den Körper kristallisiert zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Amids lag zwischen 115 bis 118°.

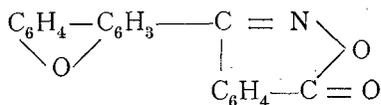
Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0.2391 g Substanz bei 18° und einem Barometerstand von 756 mm 9.8 cm³ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₀ H ₁₃ O ₃ N |
|---------|----------|---|
| N | 4.72 | 4.45 |

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Amid mit derselben intensiv roten Farbe wie die Säure.

Oximanhydrid: Die Säure wurde nach der Auwer'schen Vorschrift mit der entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd und Hydroxylaminchlorhydrat (auf 1 Mol Säure 2 Mole Hydroxylaminchlorhydrat und 5 Mole Ätzkali) in wässriger Lösung drei Stunden lang gekocht. Als diese Lösung in schwach angesäuertes Wasser gegossen wurde, fiel das Oxim amorph aus, ließ sich jedoch aus Alkohol zu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 203 bis 206° umkristallisieren. Diese sind leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig und Benzol. Wie die anderen *o*-Ketosäuren, gab auch diese Säure kein Oxim, sondern ein Oximanhydrid.

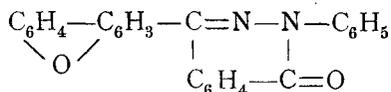


- I. 0·1920 g Substanz gaben 0·5385 g Kohlendioxyd und 0·0620 g Wasser.
 II. 0·2023 g Substanz lieferten bei 16° und 738 mm Barometerstand 8·4 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | Berechnet für |
|---------|----------|-----|--|--|
| | I | II | C ₂₀ H ₁₁ O ₃ N Oximanhydrid | C ₂₀ H ₁₃ O ₄ N Oxim |
| C | 76·5 | — | 76·67 | 72·48 |
| H | 3·6 | — | 3·5 | 3·9 |
| N | — | 4·7 | 4·48 | 4·23 |

Phenylhydrazonanhydrid: Die Säure wurde in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin zirka 2¹/₂ Stunden lang gekocht; hierauf wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei das neu gebildete Hydrazon ausfiel. Es war ein roter amorpher Körper, der fast gleich schwer in kaltem wie in warmem Alkohol löslich war. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig fiel er in farblosen, vierseitig begrenzten Tafeln mit spitzen Winkeln aus, welche zwischen 221 bis 223° schmolzen und in Natroncarbonat unlöslich waren. Analog dem Oximanhydrid bildete sich auch ein Hydrazonanhydrid.



0·2302 g Substanz gaben 0·6795 g Kohlendioxyd und 0·0828 g Wasser.

| | Gefunden | Berechnet für | Berechnet für |
|---------|----------|---|---|
| | | C ₂₆ H ₁₆ O ₂ N ₂ Hydrazonanhydrid | C ₂₆ H ₁₈ O ₄ N ₂ Hydrazon |
| C | 80·54 | 80·41 | 76·8 |
| H | 3·99 | 4·12 | 4·4 |

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die mir während derselben zu Teil gewordene reichliche Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.