Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

45. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Acenaphtenchinon;

von

Ludwig Berend und Joachim Herms.

Die von Curtius und seinen Schülern im letzten Jahrzehnt ausgeführten Untersuchungen über die, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aldehyde und Ketone unter Wasseraustritt entstehenden, Verbindungen und deren Derivate haben im Verlaufe dieser Arbeiten zur Entdeckung einer Reihe von Gesetzmässigkeiten geführt, deren Zusammenstellung nicht ohne Nutzen erscheint, um eine klare Einsicht in den Chemismus dieser Körperklassen zu gewinnen.

Curtius¹⁾ hatte die glückliche Idee, die vorher unübersichtliche Nomenclatur dieser Art von Verbindungen dadurch wesentlich zu vereinfachen, dass er dasjenige fette Kohlenstoffatom in den verwendeten Aldehyden und Ketonen, an welchem die Condensation mit Hydrazin vor sich geht, zum Ausgangspunkte wählte und nun, jenachdem bei der Bildung der neuen Körper 1 oder 2 Mol. Aldehyd oder Keton betheiligt waren, alle hierher gehörigen Verbindungen ansah als Substitutionsprodukte des hypothetischen Hydrazimethylens

in denen die Wasserstoffatome des Methylens ganz oder theilweise durch fette oder aromatische Radikale ersetzt sind.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 96.

I.

Bei Condensationen zwischen Hydrazinhydrat und einwerthigen Aldehyden reagiren gewöhnlich 2 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. Hydrazinhydrat derart, dass unter Austritt von 3 Mol. Wasser, bei den niederen Gliedern bereits in der Kälte, bei den höheren erst nach längerem Erwärmen, eine Reihe von Körpern entsteht, die mit dem Namen Aldazine belegt worden sind und nach folgender Gleichung entstehen:

Sie bilden feste Verbindungen, sind schwer löslich in Wasser, mehr oder weniger leicht in Alkohol und Aether. Kochendes Wasser, sowie verdünnte Säuren und Alkalien verändern sie nicht; daher entstehen sie auch in saurer Lösung im Gegensatz zu den später zu besprechenden Condensationsprodukten der Monoketone, den Ketazinen. Bei der Destillation zerfallen sie in Stickstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

Natrium in alkoholischer Lösung reducirt denselben Körper unter Anlagerung von 6 Atomen Wasserstoff zu 2 Mol. des primären Amins Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, während Natriumamalgam merkwürdigerweise unter Anlagerung von nur 4 Atomen Wasserstoff zu symmetrischem Dibenzylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ reducirt.

Eine mit wesentlich anderen Eigenschaften begabte Körperklasse resultirt als Condensationsprodukt, wenn man den Aldehyd bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie z. B. BaO zu überschüssigem Hydrazinhydrat hinzutreten lässt.

Es entstehen dann nach der Gleichung:

unsymmetrische secundäre Hydrazine, die sich zwar bei vermindertem Druck unzersetzt destilliren lassen, sonst aber sehr unbeständiger Natur sind und schon beim Aufbewahren unter

Luftabschluss in die zuerst beschriebene beständige Form der Aldazine übergehen, nach der Gleichung:

Diese selben Aldazine sind auch erhältlich aus den genannten unsymmetrischen Hydrazinen durch Condensation derselben mit einem weiteren Molekül Aldehyd beim Erwärmen im Rohre:

II.

Monoketone reagiren mit Hydrazinhydrat gleichfalls auf zwei verschiedene Weisen.

Bei Anwendung von überschüssigem Hydrazinhydrat geht die Einwirkung in der Weise vor sich, dass nach der Gleichung

secundäre unsymmetrische Hydrazine entstehen analog den Aldehydcondensationen, welche schon in der Kälte leicht übergehen in die beständigen Ketazine, indem 2 Mol. unter Hydrazinabspaltung sich vereinigen:

Diese Ketazine erhält man von vornherein, wenn man auf 2 Mol. Keton 1 Mol. Hydrazinhydrat einwirken lässt, nach der Gleichung:

als wohl charakterisirte Verbindungen, die, wenn sie aus fetten Radicalen zusammengesetzt sind, flüssig, wenn aus aromatischen, fest sind. Sie sind löslich in Alkohol und Aether, die niedrigsten Glieder auch in Wasser.

Gegen Alkalien sind sie beständig, demgemäss auch gegen Fehling'sche Lösung. Natriumamalgam wirkt erst nach längerem Stehen oder in der Wärme. Bei der Destillation gehen sie unzersetzt über.

4 Berend u. Herms: Ueb. d. Einw. v. Hydrazinhydrat etc.

Eine Ausnahme von dieser Gesetzmässigkeit bildet von den bisher untersuchten Körpern dieser Classe das Benzophenon, das anstatt unter Bildung des Ketazins Bisdiphenylazimethylen

mit Hydrazinhydrat stets so reagirt, dass sich unter Zusammentritt äquimolekularer Mengen der Componenten das secundäre unsymmetrische Diphenylmethylenhydrazin

bildet. Dieses ist eine echte Base, die mit Säuren Salze bildet, sich unzersetzt destilliren lässt, mit grösster Leichtigkeit beim Schütteln mit Aldehyden sich condensirt, bei der Oxydation mit HgO in eine Tetrazoverbindung übergeht, kurz alle Kennzeichen eines secundären unsymmetrischen Hydrazins besitzt.

III.

o-Diketone¹⁾ reagiren in der Weise mit Hydrazinhydrat, dass eine successive Ersetzung der beiden Ketonsauerstoffatome durch den Rest $(\text{N}_2\text{H}_2)''$ stattfindet. Der Ersatz des ersten Sauerstoffatoms findet meist bereits in der Kälte statt; wird die einfach substituirte Verbindung bei Wasserbadtemperatur im geschlossenen Rohre mit einem zweiten Mol. N_2H_4 , H_2O behandelt, so resultirt der zweifach substituirte Körper, den man auch in einer Reaction erhalten kann, wenn man die alkoholische Lösung des o-Diketons mit 2 Mol. Hydrazinhydrat längere Zeit kocht oder im Rohr erwärmt.

Eine Ausnahme bildet das Diacetyl $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$, welches bei dem Versuche, die einfach substituirte Verbindung

zu erhalten, eine sauerstofffreie Verbindung giebt, welche beim Kochen mit Säuren in Diacetyl und Hydrazinsalz zerfällt und

¹⁾ Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 161.

zugleich auf Grund der Analyse höchst wahrscheinlich nach dieser Formel zusammengesetzt ist:

Da die entstehenden Körper sich wie schwache Säuren verhalten und Silbersalze geben, da sie sich nicht in wässriger Lösung mit Aldehyden condensiren, da sie bei der Oxydation mit HgO Azoverbindungen geben, beim Destilliren unter Stickstoffabgabe in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen und durch verdünnte Säuren und Alkalien verhältnissmässig schwer angegriffen werden, so ist in ihnen das Vorhandensein der Gruppe (NH—NH)“ anzunehmen, während, wie an dem Beispiele des Benzophenons oben gezeigt wurde, die bei Condensation von Aldehyden und Monoketonen mit überschüssigem Hydrazinhydrat entstehenden, secundären unsymmetrischen Hydrazine, welche ebenfalls die Gruppe (N₂H₂)“ enthalten, wegen ihrer basischen Eigenschaften sowie wegen der bei der Oxydation aus ihnen entstehenden Tetrazoverbindungen der allgemeinen Formel

höchst wahrscheinlich den Sauerstoff der Carbonylgruppe durch die Gruppe (N—NH₂)“ ersetzt haben.

Diese mono- und di-substituirten Verbindungen nun vermögen wieder eine Reihe der verschiedenartigsten Reactionen einzugehen, die trotz der Aehnlichkeit der Ausgangskörper zu ganz verschiedenen Verbindungen führen.

In benzolischer Lösung mit Quecksilberoxyd geschüttelt, geben die mono-substituirten unter Austritt von 1 Mol. Wasser rothgefärbte echte Azoverbindungen nach der Gleichung z. B.:

Unter den gleichen Bedingungen liefert das di-substituirte Diphenylbishydrazimethylen

ebenfalls eine rothgefärbte Verbindung, jedoch zersetzt sich dieselbe schon sofort in der Lösung, und unter Entlassung des sämmtlichen Stickstoffs und Entfärbung der Lösung hinterbleibt Tolan.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geben die monosubstituirten Diketone ihren Stickstoff leicht und vollständig ab; die vorher durch Vermittelung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome gehen direct an das Ketokohlenstoffatom, welches vorher die Hydrazigruppe gebunden hielt:

Nebenher geht eine geringe Ammoniakentwicklung, die stärker wird, wenn der Versuch unter gewöhnlichem Luftdruck vorgenommen wird.

Das von den di-substituirten Verbindungen bisher allein untersuchte Diphenylbishydrazimethylen

zerfällt im luftverdünnten Raum bei 230° unter starker Stickstoff- und Ammoniakentwicklung. Der dabei entstehende Körper ist eine Aziverbindung und ihm ist wegen seiner Spaltung in Benzylphenylketon $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ und Hydrazinsalz beim Kochen mit Säuren höchstwahrscheinlich die Formel beizulegen:

Einen sehr weitgehenden und ziemlich complicirten Reactionsverlauf haben Curtius und Thun¹⁾ constatiren können bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Benzoylphenylhydrazimethylen:

Einmal geht hierbei die normale Reaction in der Weise vor sich, dass die vorhandene CO-Gruppe durch den Hydrazinrest (NH—NH)“ substituiert wird. Gleichzeitig wird aber durch die verseifende Wirkung des dabei entstehenden Wassers das unsymmetrische Benzaldehydhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$ abgespalten und es wird Benzoylphenylhydrazimethylen

Das durch das vorhandene Wasser in das beständige Benzalazin umgewandelte unsymmetrische Benzaldehydhydrazin

lässt das dabei frei werdende Hydrazin auf das gebildete, am anderen C-Atome substituirte Monohydrazinprodukt einwirken unter Bildung von Diphenylbishydrazimethylen, so dass folgende Körper neben einander im Reaktionsgemisch auftreten:

1. Benzoylphenylhydrazimethylen,

2. Diphenylbishydrazimethylen,

¹⁾ A. a. O. S. 178.

3. Benzalhydrazin,

4. Benzalazin,

5. Hydrazinhydrat,

Das oben erwähnte, durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazimethylen mit HgO erhaltene Derivat des Azomethylens, das Benzoylphenylazomethylen¹⁾

vermag nun wieder eine Reihe höchst interessanter Reactionen einzugehen, in denen unter Loslösung der Doppelstickstoffgruppe vom Kohlenstoff andere Substituenten, wie Halogene und Halogenwasserstoffsäuren, an ihre Stelle treten unter Bildung einer Anzahl gut charakterisirter neuer Verbindungen, die nach folgenden Formeln zusammengesetzt sind:

Die analogen Reactionen finden statt bei den, ebenfalls von Curtius²⁾ dargestellten, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ester von Amidofettsäuren entstehenden Diazofettsäureestern, z. B. Diazoessigsäureester,

in denen ebenfalls die Diazogruppe an einem fetten Kohlenstoffatom sich befindet. Der Beweis für diese Auffassung der Structur der Diazofettsäureester liegt einmal in dem Verhalten dieser Verbindungen selbst, z. B. in dem erwähnten Austausch der Stickstoffgruppe gegen Halogene, andererseits wird er durch die Thatsache erbracht, dass man dieselbe Verbindung, welche aus α -Amidopropionsäuremethylester durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, erhält, wenn man auf Brenztraubensäuremethylester zuerst Hydrazinhydrat einwirken lässt und das entstandene Produkt mit Quecksilberoxyd oxydirt.

¹⁾ Curtius u. Lang, dies. Journ. [2] 44, 545.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 107; Ber. 23, 3036.

Es musste nach den vorliegenden Resultaten der Curtius'schen Arbeiten von besonderem Interesse sein, die Einwirkungsprodukte von Hydrazinhydrat auf das Acenaphtenchinon

zu studiren, einen Körper, der, wenngleich ebenfalls ein o-Diketon wie das von Curtius untersuchte Benzil, dennoch in der chemischen Natur des Naphtalinkerns, mit dem in ihm die beiden Ketongruppen verbunden sind, eine nicht unwesentliche Modification gegenüber dem Benzil darstellt und demgemäss ein von diesem Körper verschiedenes Verhalten wahrscheinlich machte.

In der That hat es sich im Verlaufe der Arbeit gezeigt, dass die Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen, die beim Acenaphtenchinon die beiden Ketongruppen an einem und demselben, durch Condensation zweier Benzolkerne entstandenen Naphtalinkern haften lässt, während sie im Benzil an zwei isolirte Benzolreste gebunden sind, eine theilweise sehr bemerkenswerthe Verschiedenheit im Verhalten gegen Hydrazinhydrat zu Tage treten lässt.

Dieser Unterschied macht sich bereits äusserlich auffällig bemerkbar in einem direct entgegengesetzten Verhältniss des Steigens und Fallens der Schmelzpunkte in den sich entsprechenden Verbindungen. Während nämlich, wie aus der am Schlusse beigefügten tabellarischen Uebersicht zu ersehen ist, beim Benzil der Eintritt der ersten Hydrazingruppe ein Steigen des Schmelzpunktes um 56° gegen den des Ausgangs-

produktes bewirkt, sehen wir beim Acenaphtenchinon ein Sinken des Schmelzpunktes um 113° eintreten. Die Einführung der zweiten Hydrazingruppe führt beim Benzil ein Sinken des Schmelzpunktes gegen das einfach substituirte Produkt um 4° herbei, beim Acenaphtenchinon bewirkt sie im Gegentheil eine Steigerung desselben um 52° ; kurz, schon äusserlich dokumentirt sich die Verschiedenheit der correspondirenden Derivate augenfällig.

Acenaphtenchinon und Hydrazinhydrat reagiren gemäss der im Anfange der Einleitung aufgestellten Regel von der succesiven Ersetzung der Ketogruppen in o-Diketonen durch die Hydrazingruppe (NH—NH)“ derart, dass bei Einwirkung von 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Acenaphtenchinon zunächst die monosubstituirte Verbindung sich bildet nach der Gleichung:

Dass in der That an die Stelle des Ketosauerstoffs die Gruppe (NH—NH)“ und nicht etwa der unsymmetrische Hydrazinrest (N—NH₂)“ getreten ist, erhellt besonders aus der grossen Beständigkeit des entstehenden Körpers gegen kochendes Wasser und verdünnte Säuren, sowie aus dem Fehlen irgendwelcher basischen Eigenschaften, die gerade die unsymmetrisch substituirten Hydrazine in charakteristischer Weise zu zeigen pflegen.

Zugleich mit diesem Körper bildete sich bei der Reaction noch eine andere Verbindung in wechselnder Menge, die sich als schmutzig braunes Pulver unlöslich aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit ausschied und durch Behandeln mit Chloroform im Extractionsapparate als hellgelbes Pulver erhalten wurde, dessen chemische Aufklärung einer zukünftigen Untersuchung vorbehalten bleibt.

Das entstandene peri-Naphtoylhydrazimethylen wurde in benzolischer Lösung der Oxydation mit Quecksilberoxyd unterworfen, und wir erhielten in der That das erwartete Azoprodukt, das sich nach folgender Gleichung bildet:

peri-Naphtoylazomethylen.

Immerhin erfolgt die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Monohydrazisubstitutionsprodukt ziemlich schwer und im Gegensatz zu der bei dem Curtius'schen Benzoylphenylhydrazimethylen schon leicht in der Kälte erfolgenden Oxydation bedarf es in unserem Falle dauernder Wärmezufuhr bis zum Sieden des Benzols, um die Oxydation herbeizuführen. Trotzdem war die Ausbeute nur gering, und es liess sich in den letzten Krystallfractionen jedesmal unverändertes Ausgangsprodukt nachweisen durch eine scharfe Farbenreaction, die im Auftreten einer charakteristischen Violettfärbung beim Hinzufügen eines Tropfens conc. Schwefelsäure besteht, eine Reaction, die das peri-Naphtoylhydrazimethylen liefert und damit scharf unterscheidet von dem durch Oxydation aus ihm hervorgegangenen peri-Naphtoylazomethylen, welches beim Berühren mit conc. Schwefelsäure lebhaft verpufft, ohne irgend eine auffällige Farbenerscheinung zu zeigen.

Auch unterscheidet sich unser Azoprodukt von dem Curtius'schen durch seine grosse Beständigkeit, denn während dieses bereits, wie die Analyse zeigt, nach einigen Tagen in eine fast stickstofffreie Substanz sich zersetzt hat, bleibt das peri-Naphtoylazomethylen, selbst beim Aufbewahren an der Luft, in Farbe und Zusammensetzung lange Zeit unverändert, auch zersetzt es sich noch nicht wie das Benzoylphenylazomethylen beim Schmelzpunkte: Thatsachen, die doch ohne Zweifel dem Umstande zugeschrieben werden müssen, dass in unserem Falle der Naphtalinkern dem Molekül eine grössere Stabilität verleiht, als es die beiden isolirten Benzolreste des Benzoylphenylazomethylens vermögen.

Diese Annahme findet eine weitere Bestätigung durch die Existenz einiger Derivate des Acenaphtenchinons, deren Darstellung beim Benzil nicht gelungen ist.

Wie oben bemerkt, vermochten Curtius und Thun nicht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylisonbenzalazin

die zweite, unangegriffene Ketogruppe durch die Hydrazigruppe (NH—NH)'' zu ersetzen, indem das entstehende Substitutionsprodukt sogleich durch die verseifende Wirkung des ausgetretenen Wassers wieder zerlegt wird nach folgender Gleichung:

Die grössere Beständigkeit des Acenaphtenchinons nun bewirkt, dass im gleichen Falle die eingeführte zweite Hydrazigruppe so fest am Kohlenstoffatom der zweiten Ketogruppe haftet, dass keine Verseifung durch das Reactionswasser erfolgt und demgemäss nach folgender Gleichung die Bildung des peri-Naphtylenhydrazimethylen-m-nitroisobenzalazins erfolgt:

Hiernach war auch die Existenzfähigkeit derjenigen Verbindung zu erwarten, welche aus obigem Körper bei der Ersetzung der Hydraziiwasserstoffatome durch einen zweiten Nitrobenzaldehydrest entsteht, und es gelang in der That, diese Verbindung durch Einwirkung von 2 Mol. m-Nitrobenzaldehyd auf 1 Mol. peri-Naphtylendihydrazimethylen leicht zu erhalten, trotzdem bei dieser Reaction 2 Mol. Wasser austreten.

Experimenteller Theil.

10 Grm. des nach den Angaben von Graebe und Gfeller¹⁾ durch Oxydation von Acenaphten mittelst Natriumbichromat in Eisessiglösung dargestellten Acenaphtenchinons vom Schmelzp. 253° (uncorr.) wurden, in ca. 300 Ccm. Alkohol abs. suspendirt, auf dem Wasserbade bis nahe zum Sieden erhitzt, und die 1 Mol. entsprechende Menge Hydrazinhydrat (2,3 Grm.), mit abs. Alkohol verdünnt, aus einem Tropftrichter allmählich zufließen gelassen. Der Zusatz des Hydrazinhydrates wurde so geregelt, dass bei dem nach jedesmaligem Zusatz erfolgenden Aufsieden der Flüssigkeit keine Hydrazindämpfe im Kühlrohr auftraten; schon vor beendetem Hydrazinzusatz ging das Acenaphtenchinon in Lösung, doch bildete sich jedesmal, wie schon im theoretischen Theile erwähnt wurde, durch eine nebenher verlaufende Reaction ein stickstoffhaltiges Nebenprodukt, welches sich unlöslich aus der alkoholischen Flüssigkeit ausschied, nach dem Auswaschen mit warmem Alkohol bis 270° noch nicht geschmolzen war und eine schmutzig braune Farbe zeigte. Von dieser Ausscheidung wurde nach kurzem, leichten Sieden die braun gewordene Lösung abfiltrirt und mit so viel heissem Wasser versetzt, bis ein rother Körper in amorphen Flocken sich aus der milchig trübe gewordenen Flüssigkeit ausschied. Diese rothe Substanz, jedenfalls eine harzige Verunreinigung, bildete sich in wechselnden Mengen je nach angewandten Bedingungen. Während ihre Bildung unter den beschriebenen Verhältnissen auf eine geringe Menge

¹⁾ Ann. Chem. 276.

beschränkt blieb, steigerte sie sich, als bei einer andern Versuchsanordnung die gesammte Menge Hydrazinhydrat auf ein Mal hinzugegeben, oder wenn die Lösung längere Zeit im scharfen Sieden erhalten wurde. Der Punkt der vollständigen Ausfällung der rothen Beimengung war daran kenntlich, dass eine abfiltrirte Probe der Lösung rein gelb erschien. Es wurde dann, nachdem durch kurzes Aufkochen das Zusammenballen der Flocken erreicht war, schnell abfiltrirt und mit dem Wasserzusatz fortgefahren, bis die immer stärker werdende milchige Trübung beim Aufkochen gerade noch in Lösung ging; beim Erkalten schied sich dann das Perinaphtoylhydrazimethylen in Form mikroskopischer wetzsteinartiger Spiesse, öfters auch als drusenförmige Nadelaggregate von gelber bis brauner Farbe aus. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit kaltem verdünnten Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute ca. 6 Grm.

Das Condensationsprodukt ist leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in Benzol, Aether und Chloroform, weniger gut in heissem Wasser, aus dessen Lösung es beim Erkalten unverändert wieder ausfällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 140° , der Stickstoff wird erst bei ungefähr 165° entlassen.

Aus der Mutterlauge schied sich meist noch in geringer Menge ein hellgelber Körper aus, dessen Schmelzpunkt annähernd bei 130° lag und der demgemäss wohl als unreines Perinaphtoylhydrazimethylen anzusprechen ist.

Die Analyse bestätigte die angegebene Formel.

1. 0,1669 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4779 Grm. CO_2 und 0,0628 Grm. H_2O .

2. 0,1855 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 761 Mm. Druck 23 Ccm. N.

Berechnet für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$:		Gefunden:
$\text{C}_{12} = 144$	C = 73,47 %	C = 73,18 %
$\text{H}_8 = 8$	H = 4,08 „	H = 4,17 „
O = 16	O = 8,17 „	O = 8,39 „
$\text{N}_2 = 28$	N = 14,28 „	N = 14,26 „
M = 196	100,00	100,00.

Perinaphtoyl-(methylen)-m-nitroisobenzalazin,

Zum Nachweise der Wasserstoffatome der Hydrazigruppe des Perinaphtoylhydrazimethylens wurde versucht, dieses mit Benzaldehyd zu condensiren, wobei erwartet wurde, dass sich das Condensationsprodukt nach folgender Gleichung bilden würde:

Es wurde daher 1 Grm. der Verbindung in einem Kölbchen mit 0,6 Grm. Benzaldehyd übergossen und die Mischung einige Zeit in ein siedendes Wasserbad gesenkt. Die Masse ging in Lösung, färbte sich rothbraun, und Wassertropfen traten an den Gefässwandungen auf, die durch Fliesspapier entfernt wurden. Die Masse wurde zähflüssig und bildete nach dem Erkalten einen harten Lack, aus dem es auf keine Weise gelang, durch Lösungsmittel das Condensationsprodukt zu isoliren. Veränderte Versuchsbedingungen, wie Zusammenbringen der Componenten in abs. alkoholischer Lösung oder Erhitzen im geschlossenen Rohr führten zu keinem andern Resultate.

Um den Verharzungen des Benzaldehyds aus dem Wege zu gehen, verwandten wir nun einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Aldehyd, den m-Nitrobenzaldehyd (Schmelzp. 58°), und es gelang, vermittelst dieser Verbindung das Condensationsprodukt rein zu erhalten.

5 Grm. Perinaphtoylhydrazimethylen wurden mit 4 Grm. m-Nitrobenzaldehyd zusammen fein gepulvert und das innige Gemisch in einem Kölbchen ins Wasserbad eingesenkt. Der schmelzende Aldehyd durchtränkt die sich roth färbende Masse gleichmässig, die auftretenden Wassertropfen werden durch Fliesspapier entfernt; nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Masse in ein hellgelbes, lockeres Pulver verwandelt. Dieses wurde zur Entfernung unangegriffener Ausgangsmaterialien zwei Mal mit abs. Alkohol ausgekocht, in welchem der neue Körper sehr schwer

löslich ist, und das so erhaltene Produkt zwei Mal aus je 75 Ccm. frisch fractionirtem Nitrobenzol umkrystallisirt, aus welchem es beim Erkalten in strohgelben, mikrokrySTALLINEN Nadeln erhalten wird. Diese wurden abgesaugt und reichlich mit abs. Alkohol, zum Schlusse mit abs. Aether ausgewaschen. Der neue Körper schmilzt unter Zersetzung bei 253°, ist gut löslich in heissem Nitrobenzol, weniger gut in heissem Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

1. 0,1958 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5 Grm. CO₂ und 0,0581 Grm. H₂O.
2. 0,2535 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 15° und 746,2 Mm. Druck 13 Ccm. N.

Berechnet für die Formel C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ :		Gefunden:
C ₁₀ = 228	C = 69,30 %	C = 69,64 %
H ₁₁ = 11	H = 3,34 „	H = 3,24 „
N ₃ = 42	N = 12,76 „	N = 12,85 „
O ₃ = 48	O = 14,60 „	O = 14,27 „
M = 329	100,00	100,00.

Zur Darstellung der Azoverbindung wurden 5 Grm. Perinaphtoylhydrazimethylen in ca. 50 Ccm. abs. Benzol am Rückflusskühler gelöst, zum Sieden gebracht und zu der heissen Lösung 7 Grm. Quecksilberoxyd auf ein Mal hinzugegeben. Es trat sofort Abscheidung grauen Quecksilbers ein, die durch wiederholtes Erwärmen und starkes Schütteln der sich dunkelrothbraun färbenden Flüssigkeit befördert wurde. Die Reaction konnte als beendet angesehen werden, wenn sich das gebildete Quecksilber leicht und schnell zu Boden setzte, was nach ungefähr 1½ Stunden der Fall zu sein pflegte. Dann wurde durch ein doppeltes Faltenfilter abfiltrirt, dieses mit heissem Benzol nachgewaschen und die benzolische Lösung abgeblasen. Der dunkel aussehende Rückstand wurde auf dem Thonteller abgedrückt und aus Ligoïn (35°—70°), in welchem der Azokörper ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Beim Erkalten schied er sich aus der weinrothen Lösung in

orange- bis rothgelben Spiessen und fächerförmigen Krystallen aus. Er schmilzt unzersetzt bei 79° — 80° und entlässt seinen Stickstoff erst bei einer ca. 40° höheren Temperatur. Von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig wird er leicht aufgenommen, schwerer von Ligroin, ganz unlöslich ist er in Wasser. Beim schnellen Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verpufft er, ebenso bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, während concentrirte organische Säuren, wie Eisessig, ihn ohne Zersetzung lösen. Die Ausbeute ist sehr gering, da die Oxydation sich nur auf einen verhältnissmässig kleinen Theil des Perinaphtoylhydrazimethylens erstreckt. Denn nur die ersten Ligroinauskochungen lieferten übereinstimmende Schmelzpunkte, während die darauf folgenden immer höhere Schmelzpunkte zeigten, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

1. 79° — 80°
2. 93° — 94°
3. 102° — 103°
4. 101° — 104°
5. 105° — 106°

und die Vermuthung, dass diese Portionen der Hauptmenge nach aus unangegriffenem Ausgangsmaterial beständen, wurde bestätigt durch die schon im theoretischen Theile erwähnte, beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure auftretende Violettfärbung der höher schmelzenden Fractionen. Wenn die Krystalle der Azoverbindung nicht bald nach ihrem Ausscheiden von der Mutterlauge getrennt wurden, so begann plötzlich ein hellgelber Körper sich aus der Lösung auszuschcheiden, sich in Form von Warzen an die vorhandenen Azokrystalle zu setzen und dieselben schliesslich ganz einzuhüllen. Daher wurden beide Krystallarten durch fractionirte Krystallisation von einander getrennt; doch konnten die warzenförmigen Krystalle, deren Schmelzpunkt undeutlich zwischen 94° — 102° lag, nicht analysenrein erhalten werden.

Analyse:

1. 0,1410 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3849 Grm. CO_2 und 0,0455 Grm. H_2O .
2. 0,1532 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 758 Mm. Druck 19,4 Cem. N.

Berechnet auf $C_{12}H_8N_2O$:		Gefunden:
$C_{12} = 144$	$C = 74,23 \%$	$C = 74,44 \%$
$H_8 = 6$	$H = 3,09 \%$	$H = 3,58 \%$
$N_2 = 28$	$N = 14,43 \%$	$N = 14,36 \%$
$O = 16$	$O = 8,25 \%$	$O = 7,62 \%$
$M = 194$	100,00	100,00

1 Grm. der Azoverbindung wurde in 75 Ccm. abs. Chloroform gelöst und zu der gelbrothen Lösung 0,85 Grm. Brom, ebenfalls in abs. Chloroform gelöst, aus einem Tropftrichter im Verlaufe von $\frac{1}{2}$ Stunde zutropfen gelassen. Jeder zuge-setzte Tropfen der Bromlösung rief zunächst das Auftreten von Stickstoffbläschen hervor, jedoch war schon einige Zeit vor Beendigung des Zusatzes der theoretischen Menge Brom keine Gasentwicklung mehr zu bemerken. Die Flüssigkeit, die zuerst etwas heller geworden war und dann eine weinrothe Färbung angenommen hatte, wurde nach 1 stündigem Stehen-lassen auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft, worauf sich über Nacht die neue Verbindung zum Theil in grossen, braunge-färbten, rhombischen Krystallen ausschied. Nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade wurde das gepulverte Roh-produkt mit ca. 75 Ccm. Ligoïn 1 Stunde lang am Rück-flusskühler gekocht, die gelbe Lösung heiss abfiltrirt und drei Stunden lang mit wenig Thierkohle gekocht. Aus der fast völlig entfärbten Lösung krystallisirten beim Erkalten derbe Prismen und rhombische Krystalle aus, die nach dem Aus-waschen mit Ligoïn den Schmelzp. 160° — 161° zeigten und diesen auch bei nochmaligem Umkrystallisiren unverändert bei-hielten.

Analyse:

1. 0,3337 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ im Rohr erhitzt, 0,3806 Grm. $AgBr$.
2. 0,176 Grm. gaben, mit CuO u. Silberspirale verbrannt, 0,2886 Grm. CO_2 und 0,0320 Grm. H_2O .

Berechnet auf $C_{12}H_8Br_2O$:		Gefunden:
$C_{12} = 144$	$C = 44,17\%$	$C = 44,71\%$
$H_8 = 6$	$H = 1,84\%$	$H = 2,01\%$
$Br_2 = 160$	$Br = 49,08\%$	$Br = 48,54\%$
$O = 16$	$O = 4,91\%$	$O = 4,74\%$
$M = 326$	100,00	100,00.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das
Condensationsprodukt zwischen Perinaphtoylhydrazimethylen und m-Nitrobenzaldehyd.

[Perinaphtylenhydrazimethylen-m-Nitroisobenzalazin?]

2 Grm. des durch Condensation von Perinaphtoylhydrazimethylen mit m-Nitrobenzaldehyd gewonnenen Perinaphtoyl-m-Nitroisobenzalazins wurden mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Hydrazinhydrat, d. i. 0,4 Grm., und wenig abs. Alkohol im Rohr eingeschlossen und 6 Stunden lang auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt zeigte nach dem Abpressen auf dem Thonteller den undeutlichen Schmelzp. 185° — 192° und bestand neben drei andern Krystallformen, wovon die eine aus rothen Prismen bestand, der Hauptmenge nach aus dunkelgelben quadratischen Tafeln. Es gelang, diese durch aufeinanderfolgende Auskochungen des Krystallgemisches mit abs. Aether und Aceton zu isoliren, von denen die gelben Tafeln schwer aufgenommen wurden, während die andern Krystalle in Lösung gingen. Die auf diese Weise rein erhaltene Verbindung schmilzt bei 215° — 216° unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung.

Analyse:

- 0,1305 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3180 Grm. CO_2 und 0,0480 Grm. H_2O .
- 0,1308 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 752 Mm. Druck 23 Ccm. N.

Berechnet auf $C_{10}H_{13}N_5O_2$:		Gefunden:
$C_{19} = 228$	$C = 66,47 \%$	$C = 66,43 \%$
$H_{13} = 13$	$H = 3,79 \%$	$H = 4,08 \%$
$N_5 = 70$	$N = 20,40 \%$	$N = 19,87 \%$
$O_2 = 32$	$O = 9,34 \%$	$O = 9,62 \%$
$M = 343$	100,00	100,00.

2 Grm. des Perinaphtoylhydrazimethylens wurden mit dem gleichen Volumen abs. Alkohol und 0,6 Grm. Hydrazinhydrat im Rohr eingeschlossen und 9—12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen war nur wenig Druck vorhanden. Der theilweise aus schönen gelbrothen Nadelaggregaten bestehende Rohrinhalt wurde zwei Mal mit Alkohol 1 Stunde lang am Rückflusskühler ausgekocht, wobei schliesslich nur ein geringer Theil ungelöst zurückblieb. Es wurde dann wie bei der Abscheidung des monosubstituirtten Perinaphtoylhydrazimethylens verfahren und zu der zum Sieden erhitzten rothen alkoholischen Lösung so lange heisses Wasser zugesetzt, bis die auch schon bei der Darstellung obiger Verbindung aufgetretene, rothe Verunreinigung in amorphen Flocken sich ausgeschieden hatte und die Farbe der Lösung nach dem Abfiltriren hellgelb geworden war. Mit dem weiteren Wasserzusatz wurde fortgefahren, bis die sich bald ausscheidenden hellgelben Flocken der Dihydraziverbindung beim Kochen gerade noch in Lösung gingen; beim Erkalten schieden sich dann aus der Lösung hellgelbe verzweigte Nadeln aus, die nach dem Abfiltriren und Nachwaschen mit kaltem, verdünnten Alkohol den Schmelzp. 192° besaßen. Um zu diesem Schmelzpunkt der reinen Verbindung zu gelangen, war es verschiedene Male nöthig, die bereits durch Ausfällen mit Wasser erhaltenen Krystalle wieder in Alkohol zu lösen und die Wasserfällung zu wiederholen, weil aus unbekannten Ursachen die rothe Beimengung beim ersten Male nicht oder nicht völlig mit ausgefallen war, was sich auch schon durch die leicht rothe Fär-

bung des zuerst erhaltenen Produktes documentirte. Die Dihydraziverbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Chloroform, schwerer in Aether und heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

Analyse:

1. 0,1397 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3503 Grm. CO₂ und 0,0586 Grm. H₂O.

2. 0,1440 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 758 Mm. Druck 33,2 Ccm. N.

Berechnet auf C ₁₂ H ₁₀ N ₄ :		Gefunden:
C ₁₂ = 144	C = 68,57 %	C = 68,39 %
H ₁₀ = 10	H = 4,76 „	H = 4,67 „
N ₄ = 56	N = 26,67 „	N = 26,80 „
M = 210	100,00	99,86.

Einwirkung von 2 Mol. m-Nitrobenzaldehyd
auf 1 Mol. Perinaphtylendihydrazimethylen. (Perinaphtylendi-m-Nitroisobenzalazin?)

1 Grm. der Dihydraziverbindung und 1,4 Grm. m-Nitrobenzaldehyd wurden zusammen fein zerrieben und in einem Erlenmeyerkölbchen aufs Wasserbad gebracht; der schmelzende Aldehyd durchtränkt die sich dunkelroth färbende Masse, die zuerst zähflüssig ist und bald erstarrt. Die auftretenden Wassertropfen wurden mit Fliesspapier von den Gefässwandungen entfernt und der Kolben so lange ins Wasserbad eingesenkt, bis die Farbe des Reactionsgemisches sich in Hellgelb verwandelt hatte. Zur Entfernung unangegriffener Bestandtheile wurde der Kolbeninhalt 3 Mal mit abs. Alkohol ausgekocht, auf dem Wasserbade getrocknet und aus ziemlich viel Chloroform umkrystallisirt, aus welchem sich die Verbindung beim Erkalten in prächtigen, glitzernden, sechsseitigen Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 246° abscheidet. Der Körper ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol, aus welchem er in mikro-

22 Berend u. Herms: Ueb. d. Einw. v. Hydrazinhydrat etc.

krystallinen Drusen ausfällt, schwer in siedendem Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse bestätigte obige Zusammensetzung:

1. 0,1893 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4543 Grm. CO₂ und 0,0634 Grm. H₂O.

2. 0,0798 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 766 Mm. Druck 12,6 Ccm. N.

Berechnet auf C ₂₆ H ₁₆ N ₆ O ₄ :		Gefunden:
C ₂₆ = 312	C = 65,54 %	C = 65,54 %
H ₁₆ = 16	H = 3,36 „	H = 3,72 „
N ₆ = 84	N = 17,62 „	N = 17,97 „
O ₄ = 64	O = 13,48 „	O = 12,86 „
M = 476	100,00	100,00.

Im Anschluss an die Darstellung der Bromverbindung wurde der Versuch gemacht, die Doppelstickstoffgruppe des Perinaphtoylazomethylens auch durch HCl zu ersetzen, um zu dem Körper von obiger Constitution zu gelangen, dessen Analogon

von Graebe und Jequier¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf Acenaphtenon,

dargestellt worden ist. Es wurde 1 Grm. der Azoverbindung in ca. 75 Ccm. abs. Aether gelöst und in die Lösung so lange trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Farbe von Gelbroth in ein schmutziges Dunkelroth übergegangen war. Der durch Abdunsten der ätherischen Lösung erhaltene missfarbige Rückstand wurde zu wiederholten Malen mit Ligroin ausgekocht; aus der Anfangs weinrothen, beim Stehen am Licht heller werdenden Lösung fielen dann beim Verdunsten mikroskopische

¹⁾ Ann. Chem. 290, 201.

farblose Spiesse aus, zusammen mit einer rothen Verunreinigung, deren Entfernung nicht gelang.

Bei einem andern Darstellungsversuche wurde die Azoverbindung in ziemlich viel Eisessig gelöst und zu dieser Lösung eine, die theoretisch erforderliche Menge HCl enthaltende Menge Eisessig zugegeben, wobei wieder Rothfärbung eintrat. Die danach in Eiswasser gegossene Lösung wurde bis zur Neutralisirung der Essigsäure mit Soda versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abgedunstet; das so erhaltene Produkt war wieder durch Beimengungen verunreinigt. Da die Krystalle beim Trocknen auf dem Wasserbade die Fähigkeit zu sublimiren zeigten, so versuchten wir die Verbindung durch Sublimation im luftverdünnten Raum rein zu erhalten, doch führte auch dieser Weg zu keinem günstigeren Resultate, da beim Erwärmen theilweise Verkohlung des Retorteninhaltes wie auch der sublimirten Substanz eintrat. Eine kleine, durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern gewonnene Menge der reinen Substanz zeigte den Schmelzp. 109° – 110° .

Verhalten des Perinaphtoylhydrazimethylens beim Erhitzen für sich.

Es wurde versucht, das Perinaphtoylhydrazimethylen durch Erhitzen im luftverdünnten Raume unter Loslösung des Stickstoffs der Hydrazingruppe in die Verbindung

Acenaphtenon, überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die in einer Retorte befindliche Substanz, in welche ein Thermometer hineinragte, durch eine tubulirte, luftdicht anschliessende Vorlage mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gebracht und der Luftdruck im Apparate bis auf 34 Mm. vermindert. Beim Erhitzen schmolz die Verbindung wie unter gewöhnlichem Luftdruck bei 140° ; die Temperatur wurde nicht über 160° gesteigert, trotzdem zersetzte sich die Hauptmenge unter Abscheidung von Kohle und nur ein geringer Theil sublimirte. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf ging ein gelbgefärbtes Destillat über, aus welchem das unveränderte Ausgangsprodukt vom Schmelzp. 140° wieder ausfiel.

Versuch der Oxydation des Perinaphtylendihydrazimethylens.

$\frac{1}{2}$ Grm. der Verbindung wurde in abs. Benzol suspendirt und zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, darauf in der Wärme mit der 2 Mol. entsprechenden Menge von 1,1 Grm. Quecksilberoxyd ausgeschüttelt, ohne dass eine Einwirkung stattfand. Selbst 7stündiges Kochen am Rückflusskühler führte, abgesehen von einer Rothbraunfärbung der überstehenden Lösung, keine Veränderung herbei. Die abfiltrirte Lösung hinterliess beim Abblasen einen schmutzig braunen Rückstand, aus welchem Ligroin fast nichts in Lösung brachte. Beim Verdunsten des hellgelben Filtrates hinterblieb ein gelbroth gefärbter Rückstand, der undeutlich zwischen 195° — 200° schmolz und ohne Zweifel also unangegriffenes Perinaphtylendihydrazimethylen darstellt, welches sonst bei 192° schmilzt.

Tabellarische Uebersicht über die Schmelzpunkte der correspondirenden Hydrazinderivate des Benzils und des Acenaphtenchinons.

Verbindung	Schmelzpunkt	Verbindung	Schmelzpunkt
1. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} \end{array}$	95°	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \end{array}$	253°
2. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \end{array}$	151°	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \end{array}$	140°
3. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \end{array}$	147°	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \\ \diagdown \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \end{array} \end{array}$	192°
4. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} \end{array}$	63°	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \end{array}$	79° — 80°

Verbindung	Schmelzpunkt	Verbindung	Schmelzpunkt
5. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{Br}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} \end{array}$	112°	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_8 \begin{array}{l} \diagup \text{C}-\text{Br}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \end{array}$	160°—161°
6. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} \end{array}$	65°	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_8 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \end{array}$	110°?

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Untersuchungen in der Biazolreihe;

von

M. Busch.

Biazole aus Carbazinsäuren.

In einigen kürzeren Abhandlungen habe ich bereits an anderer Stelle¹⁾ über Untersuchungen berichtet, die, ausgehend von der Phenylthiocarbazinsäure, zu Verbindungen der Biazolreihe führten. Das genannte, zuerst von dem Entdecker der Hydrazine dargestellte Derivat des Phenylhydrazins²⁾ hatte sich dabei als ein sehr dankbares Material für synthetische Versuche erwiesen, während zugleich die neugewonnenen Verbindungen zu einer Reihe von interessanten Beobachtungen Veranlassung gaben. Im Folgenden sei im Zusammenhang über die Ergebnisse berichtet, die ich in Ergänzung und Ausdehnung der oben citirten Untersuchungen im Verein mit einigen jüngeren Fachgenossen gewonnen habe.

Die Dithiocarbazinsäuren der allgemeinen Form R.NH.NH.CSSH entstehen gleich dem ersten Repräsentanten leicht und glatt bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf pri-

¹⁾ Ber. 27, 2507; 28, 2635 u. 29, 2127.

²⁾ Ann. Chem. 190, 114.