

Dicarbonensäure zu begründen, sondern wir haben sämtliche Beobachtungen der ausgedehnten Untersuchung dazu herbeigezogen.

Daß Hr. Stobbe zur Aufklärung der vorliegenden Frage beigetragen habe, können wir nicht zugestehen. Wir meinen sogar, daß seine Arbeit die Lösung des Problems unsicher machen würde, wenn das Resultat, daß einer der wichtigsten Punkte unserer Beweisführung, nämlich die Oxydation des Anhydrids zur Diphenyltetracarbonensäure, sich nicht bestätigen lasse, richtig wäre; denn erst diese Tatsache, nicht die Bildung von *o*-Benzoylbenzoesäure, lieferte den vollständigen Beweis für die Konstitution des Anhydrids. Zum Schluß scheint es uns eine billige Forderung an Hrn. Stobbe zu sein, daß er die Versuche anderer nicht in Zweifel stellt, wenn seine Versuche nicht unter den angegebenen Bedingungen ausgeführt worden sind.

19. Emil Fischer: Schmelzpunkt des Phenylhydrazins und einiger Osazone.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1907.)

Den Schmelzpunkt der Base habe ich vor 32 Jahren zu $+23$ bis 23.5° angegeben¹⁾. Später hat Hr. M. Berthelot²⁾ ein Hydrat des Phenylhydrazins vom Schmp. $+24.1^{\circ}$ beobachtet, und da er für das Phenylhydrazin selbst den Schmp. $+17.5^{\circ}$ fand, so spricht er die Vermutung aus, daß bezüglich des Schmelzpunktes eine Verwechslung der Base und ihres Hydrats stattgefunden habe. Ich weiß mich der Einzelheiten der alten Bestimmung nur soweit zu erinnern, daß die Beobachtung im Capillarrohr ausgeführt wurde, weil mir damals keine großen Mengen der Base zur Verfügung standen. Viel genauer ist natürlich die Bestimmung des Schmelzpunktes durch Eintauchen des Thermometers in die schmelzende Masse. Bei Anwendung dieser Methode erhält man mit reinem Phenylhydrazin den Schmp. $+19.6^{\circ}$, der ungefähr in der Mitte zwischen der von Berthelot und mir gefundenen Zahl liegt.

Für die Bereitung der reinen Base wurde das käufliche Produkt (Farbwerke zu Höchst a. M.) zuerst bei 15–20 mm Druck destilliert, dann viermal durch Abkühlung zu etwa 90 % krystallisiert und jedesmal der flüssig gebliebene Teil abgossen. Der Rückstand wurde in $\frac{3}{4}$ seines Vo-

¹⁾ Diese Berichte 8, 1006 [1875].

²⁾ Ann. chim. phys. [7] 4, 124 [1895].

lumens reinem, über Natrium getrocknetem Äther gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle bei niedriger Temperatur scharf abgenutscht und mit sehr wenig stark gekühltem Äther gewaschen. Zum Schluß erfolgte die Destillation unter 0.5 mm Druck aus einem Ölbad, wobei die erste ziemlich erhebliche Fraktion, die kleine Mengen von Wasser und Äther enthalten konnte, abgetrennt wurde.

Das so gewonnene Phenylhydrazin hat nur eine ganz schwache gelbe Färbung, so daß einzelne Tropfen farblos erscheinen. Als dieses Präparat durch Abkühlung in Eiswasser zur Krystallisation kam, stellte sich ein feines, von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüftes Thermometer bei passendem Rühren konstant auf $+19.6^{\circ}$ ein, und genau derselbe Punkt wurde bei der nachfolgenden Schmelzung der festen Masse durch Einstellen in warmes Wasser wiedergefunden. Ich glaube demnach, den Wert $+19.6^{\circ}$ als den wahren Schmelzpunkt der Base betrachten zu können.

Die obige, umständliche Reinigung des Phenylhydrazins kann natürlich wesentlich vereinfacht werden, wenn es sich um gewöhnliche präparative Zwecke handelt. Ich lasse dann die Base 1—2-mal aus ungefähr dem gleichen Volumen reinem Äther umkrystallisieren, wobei es nötig ist, in einer Kältemischung gut zu kühlen und jedesmal scharf abzunutschen, und dann unter einem Druck von 10—20 mm destillieren. Das so erhaltene Präparat darf nur schwach gelb gefärbt sein und muß sich außerdem in der 10-fachen Menge eines Gemisches von 1 Teil 50-prozentiger Essigsäure und 9 Teilen Wasser völlig klar lösen. Wegen der Empfindlichkeit gegen die Luft ist es ratsam, die Base in zugeschmolzenen Glasgefäßen aufzuheben.

Osazone.

Die meisten Osazone, besonders diejenigen der Zuckerarten, schmelzen unter Zersetzung und haben deshalb keinen konstanten Schmelzpunkt. Er schwankt vielmehr mit der Art des Erhitzens und ist sogar in geringem Maße von der Weite des Schmelzpunktröhrchens und von der Dicke der Glaswand abhängig, weil sie bei rascher Steigerung der Temperatur die Verteilung der Wärme innerhalb des Röhrchens beeinflussen. Ich habe hierauf schon vor 20 Jahren in der zweiten Abhandlung¹⁾ über die »Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten« aufmerksam gemacht. Aus demselben Grunde habe ich später die Schmelzpunkte solcher Stoffe mit dem Zusatz »gegen« angeführt, z. B. in der ersten zusammenfassenden Abhandlung »Synthesen in der Zuckergruppe«²⁾. Dieser Zusatz sollte die Unsicherheit andeuten, die der betreffenden Schmelzpunktzahl anhaftet. Das hat aber nicht genügt, Mißverständnisse zu vermeiden,

¹⁾ Diese Berichte **20**, 827 [1887]. ²⁾ Diese Berichte **23**, 2119 [1890].

denn von Zeit zu Zeit tauchen in der Literatur Notizen auf, die eine Berichtigung meiner Angaben bezwecken: als Beispiel dafür mag das

Phenyl-Glucosazon

dienen. In der ersten Abhandlung¹⁾ habe ich den Schmp. 204—205° angegeben, zugleich aber bemerkt, daß in der geschmolzenen Masse Gasentwicklung stattfindet. In der zusammenfassenden Abhandlung ist für die Substanz mit Rücksicht auf die oben angeführten Gründe der Schmelzpunkt »gegen 205°« gesetzt (der Wert ist unkorrigiert, wie es zur damaligen Zeit allgemein üblich war). Die meisten Fachgenossen, die sich mit den Zuckern beschäftigten und dabei auch das Glucosazon darstellten, haben diesen Wert anerkannt, weil sie sich der von mir hervorgehobenen Unsicherheit bewußt waren, welche mit der Bestimmung des Schmelzpunktes hier verbunden ist. Widersprechende Angaben sind mir nur zwei bekannt geworden. Hr. Le Goff gibt gelegentlich den Schmp. 230° an²⁾, und in jüngster Zeit hat Hr. Frank Tutin als Mittelwert von einer ganzen Reihe Bestimmungen die Zahl 217° gefunden³⁾. Er glaubt, daß der von mir früher gefundene niedrigere Schmelzpunkt durch die Unreinheit des Präparates bedingt gewesen sei.

Ich habe deshalb die alten Versuche wiederholt und kann dem Urteil des Hrn. Frank Tutin durchaus nicht beistimmen.

Das Glucosazon wurde aus den reinsten Materialien hergestellt und auf verschiedenartige Weise umkrystallisiert: entweder aus verdünntem Alkohol oder aus Pyridin durch Zusatz von Alkohol bezw. Wasser. Die verschiedenen Krystallisationen zeigten nach längerem Trocknen im Vakuumexsiccator keine Differenz im Schmelzpunkt. Für seine Bestimmung wurde, wie allgemein üblich, die gepulverte Substanz in enge, dünnwandige Capillarröhren eingebracht. Wenn die Erhitzung des Bades so geleitet war, daß die Temperatursteigerung um 1° nur 2—3 Sekunden dauerte, so begann die Schmelzung gegen 205° (korrigiert 208°) und vollendete sich auch bei dieser Temperatur, wenn man mit dem Erhitzen aufhörte, ziemlich bald. Dabei fand Gasentwicklung und starke Dunkelfärbung statt. Fuhr man dagegen in dem gleichen Tempo mit dem Erhitzen fort, so stieg das Thermometer, ehe die Schmelzung vollendet war, bis etwa 209° (korr. 213°).

Wurde umgekehrt so langsam erhitzt, daß die Steigerung von 195° auf 200° 1 Minute in Anspruch nahm, so begann auch hier schon die Zersetzung unter starker Sinterung und Schmelzung. Man sieht daraus, daß diese Beobachtungen meine alte Angabe rechtfertigen.

¹⁾ Diese Berichte **17**, 579 [1884]. ²⁾ Compt. rend. **127**, 819 [1898].

³⁾ Proc. Chem. Soc. **23**, 250 [1907].

tigen, und ich kann hier anführen, daß andere Herren im hiesigen Institut, z. B. Hr. Prof. O. Diels, bei der üblichen Art der Schmelzpunktsbestimmung zu demselben Resultat, d. h. ungefähr 205°, gelangten.

Zum Vergleich will ich einige andere Osazone heranziehen. Für Phenyl-Galaktosazon habe ich die Unsicherheit in der Bestimmung des Schmelzpunktes früher eingehend besprochen¹⁾. Beim sehr raschen Erhitzen trat gegen 188° Dunkelfärbung und bei 193° unter Gasentwicklung völlige Schmelzung ein. Bei langsamem Erhitzen erfolgte das Gleiche erheblich tiefer, wenig über 180°. Für die folgenden Beobachtungen diente ein Präparat, das aus umkrystallisiertem Galaktose-Phenylhydrazon vom Schmp. 158° (korr. 160°) bereitet und mehrmals aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert war. Bei einer Temperatursteigerung von 1° in 2—3 Sekunden schmolz es unter Gasentwicklung und starker Dunkelfärbung in der Nähe von 186° (korr. 188°), wobei Schwankungen von einigen Grad-n bei den einzelnen Bestimmungen unvermeidbar waren.

Phenyl-Maltosazon: In der gewöhnlichen Weise hergestellt, mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet, schmolz es unter den gleichen Bedingungen wie oben, entsprechend der früheren Angabe, gegen 205° (korr. 208°).

Phenyl-Lactosazon: Wie früher angegeben, beginnt die Schmelzung gegen 200° (korr. 203°), wird aber erst vollständig bei 210—212° (korr. 213—215°), wobei ebenfalls starke Zersetzung eintritt.

Ähnlich verhalten sich die Hydrazone, wenn die Schmelzung mit Zersetzung verbunden ist. Ein treffliches Beispiel dafür ist das Brenztraubensäure-Phenylhydrazon, das nach meiner früheren Angabe²⁾ unter Gasentwicklung bei 192° schmilzt. Bei raschem Erhitzen habe ich ungefähr die gleiche Zahl wiedergefunden, die Beobachtung wird aber durch die starke Gasentwicklung etwas erschwert. Bei langsamem Erwärmen findet man den Schmelzpunkt erheblich niedriger, und darauf beruht der Unterschied zwischen meiner Angabe und derjenigen von Behrend und Tryller³⁾, die je nach der Art des Erhitzens die Schmelzung zwischen 178° und 183° beobachteten.

Selbstverständlich ist die Schmelzpunktsbestimmung in allen solchen Fällen mehr oder weniger abhängig von der individuellen Ausführung; und will man sie zur Identifizierung eines Stoffes benutzen, so ist es immer ratsam, sich ein Vergleichspräparat zu verschaffen und damit die Kontrollbestimmung genau unter denselben Bedingungen anzustellen. Diese Schwierigkeit fällt natürlich weg bei denjenigen Osazonen, die ohne Zersetzung schmelzen; als Beispiel dafür mag das Glyoxal-Phenylosazon dienen, dessen Schmelzpunkt mit einem neuen Präparat, ebenso wie früher, bei 169—170° (korr. 171—172°) gefunden wurde.

¹⁾ Diese Berichte **20**, 826 [1887].

²⁾ Diese Berichte **16**, 2242 [1883]; **17**, 578 [1884].

³⁾ Ann. d. Chem. **283**, 227.

Ich benutze diese Gelegenheit, einige Erfahrungen über die Darstellung der Osazone mitzuteilen. An Stelle des zuerst von mir empfohlenen Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat kann man, wie ich öfter getan habe, eine Auflösung von Phenylhydrazin in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure anwenden, dann ist es aber ratsam, das käufliche Phenylhydrazin, welches meist durch Oxydation rot bis braun geworden ist, durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen. Löst sich die Base nicht völlig klar in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 9 Vol. Wasser und 1 Vol. 50-prozentiger Essigsäure, so ist sie vorher auch noch durch Krystallisation aus Äther, wie oben beschrieben, zu reinigen. Ich habe fernerhin die Beobachtung gemacht, daß es für die Osazonbildung bei Anwendung von essigsauerm Phenylhydrazin in manchen Fällen vorteilhaft ist, der Flüssigkeit noch Kochsalz zuzufügen. Ich halte es deshalb im ganzen für bequemer, bei der Bereitung der in Wasser schwer löslichen Osazone das alte Gemisch von 2 Teilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Teilen wasserhaltigem Natriumacetat anzuwenden. Das salzsaure Phenylhydrazin muß allerdings rein sein, und es ist deshalb nötig, das meist stark gefärbte käufliche Präparat aus heißem Alkohol umzukrystallisieren, bis es ganz farblos geworden ist.

20. M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins. III.

(Eingegangen am 6. Januar 1908.)

Vor kurzem habe ich in diesen »Berichten« mitgeteilt, daß sich das Acetyltannin (Schmp. 146°) in zwei Acetylderivate A (Schmp. 203—206°) und B (Schmp. 166°) auflösen, und daß sich das Acetylprodukt A zu Ellagsäure oxydieren läßt.

Es wurde des weiteren gefunden, daß sich das Acetylprodukt A mittels Zinkstaub und Eisessig teilweise zu B reduzieren läßt, dagegen blieb unter denselben Reduktionsbedingungen B unverändert. Bei Versuchen, in Pyridin mittels Acetylchlorid weiter zu acetylieren, blieb A unverändert, dagegen trat ein weiteres Acetyl bei B ein, wobei sich ein Produkt vom Schmp. 159° bildete, welches mehr oder weniger auf ein Hexaacetylderivat stimmte. Es sei hier noch vorausgeschickt, daß eine weitere Untersuchung der Oxydationsprodukte von B

¹⁾ Diese Berichte 38, 3641 [1905]; 40, 917 [1907]. Vergl. auch Chem.-Ztg. 1907, Vol. II, Nr. 72.