

Kehrmanns seit fast drei Jahren wiederholte Anzweiflungen und Angriffe, die freilich schon von Anfang an mit dem Verhalten dieser farbverschiedenen Sulfite unvereinbar und deshalb unbegründet waren, und die schließlich mangels einer experimentellen Begründung in Behauptungen des Inhalts gipfelten, daß er »zeigen werde, was von dieser sogenannten Chromoisomerie der Acridinsalze zu halten ist«, können also, da sie lediglich ein Charakteristikum für diese Art der Polemik sind, auf sich beruhen.

Hrn. Dr. M. Dabelow, der die obigen Versuche in einigen Wochen ausgeführt hat, danke ich für seine Mitwirkung bestens.

**230. Carl Bülow und Peter Neber: Über die Einwirkung von Cyankallium auf Oxalmonoester-[2.4-dichlorphenylhydrazon]-säure-chlorid (Umwandlung von Acet- in Cyan-essigester-Derivate).**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. Januar 1914.)

Haller<sup>1)</sup> fand vor 28 Jahren, daß sich die Natriumverbindung des Cyan-essigsäureesters mit neutralen Diazoniumsalzen verkuppeln läßt. Die Reaktionsendkörper faßt er als wahre Azoverbindungen der Formel  $[C_6H_5.N:N].CH^*(CN).COOR$  auf, deren saure Natur durch das Methinwasserstoffatom\* bedingt sein soll; denn sie lösen sich unverändert auf in kalten, stark verdünnten, ätzenden und selbst in schwachen, kohlensauen Alkalilaugen.

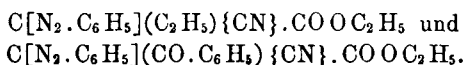
1892 teilte Krückeberg<sup>2)</sup> mit, daß man im Gegensatz zur vorstehenden ersten Beobachtung kein einheitliches Produkt erhält, wenn man Phenyldiazoniumchlorid mit dem aliphatischen Komponenten in essigsaurer Lösung zusammenlegt.

Denn löst man es in alkoholischem Kali und fügt nachher die berechnete Menge Säure hinzu, so fällt ein gereinigt bei 82° schmelzender Körper aus, während man einen ganz anderen, sich erst bei (108°) 125° verflüssigenden erhält, wenn die Salze durch stark überschüssige Mineralsäure zerlegt werden. Der zweite kann wieder in den ersten zurückverwandelt werden, indem man ihn auf 130° erhitzt, und der erste in den zweiten, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid kocht.

<sup>1)</sup> Haller, C. r. 106, 1171 [1888].

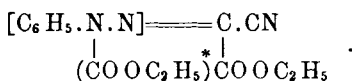
<sup>2)</sup> Krückeberg, J. pr. [2] 46, 579 [1892].

Aus dem Kaliumsalz, welches jene beiden isomeren Ester liefert, gewinnt man mit Jodäthyl oder Benzoylchlorid die einheitlichen Verbindungen:

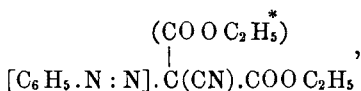


Außerdem aber ist noch besonders bemerkenswert, daß das gleiche, bei 275° schmelzende Amid entsteht, wenn man die zwei Isomeren mit starkem, alkoholischem Ammoniak behandelt.

Haller und Brancovici<sup>1)</sup> isolierten ein Jahr später durch fraktionierte Krystallisation ebenfalls die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation (Schmp. 124° und 85°) der Cyanessigester-Kombinationen und werfen zuerst die Frage auf, ohne den Versuch zu machen, sie abschließend zu beantworten, ob man die beiden Verbindungen als stereoisomere oder als Azo- und Hydrazonkörper anzusehen habe. Im gleichen Jahre bestätigt Krückeberg<sup>2)</sup> die Hallerschen Beobachtungen, gewinnt das niedriger schmelzende Isomere glatt durch Zerlegung des Kaliumsalzes mittels Kohlensäure, verseift die Benzoylderivate des »Benzolazo-cyanessigsäureesters« zu den entsprechenden Säuren — ohne daß dabei die Nitrilgruppe irgendwie in Mitleidenschaft gezogen wird — und erteilt dem Chlorkohlensäureester-Abkömmling, welcher sich im übrigen wie der entsprechende Benzoylkörper verhält, die Konstitution eines substituierten Hydrazons:



Seine Versuche, zum stellungsisomeren fett-aromatischen Azokörper:



oder ähnlich substituierten Verbindungen, durch Kombination von Diazobenzol mit Cyan-malonsäureester, Benzoyl- oder Äthylcyanessigester zu gelangen, lieferten kein greifbares Endresultat<sup>3)</sup>.

In der letzten, experimentell erweiterten Abhandlung, in welcher neue labile  $\alpha$ - und stabile  $\beta$ -Kombinationen des Cyanessigesters und deren Umsetzungen beschrieben werden, kommt Krückeberg<sup>4)</sup> — ohne irgendwelche Beweise zu erbringen — zu der Behauptung: Für

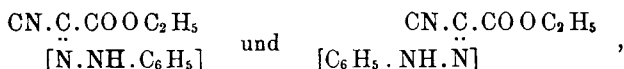
<sup>1)</sup> Haller und Brancovici, C. r. 116, 714—718 [1893].

<sup>2)</sup> Krückeberg, J. pr. [2] 47, 591 [1893].

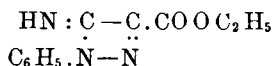
<sup>3)</sup> Bülow und Hailer, B. 35, 915—938 [1902].

<sup>4)</sup> Krückeberg, J. pr. [2] 49, 321 [1894].

die stabilen  $\beta$ -Verbindungen sei anzunehmen, daß sie — als Ester der Hydrazon-essigsäure — die Formel  $[\text{R.NH.N}]:\text{C}(\text{CN}).\text{COOR}$  besitzen. Ihr Kaliumsalz, durch Ersatz des Imidwasserstoffatoms\* entstehend, soll ein Abkömmling dieser  $\beta$ -Verbindungen sein. Zur Erklärung der  $\alpha, \beta$ -Isomerie müsse man entweder die Haller-Bancovicische stereochemische Formulierung:



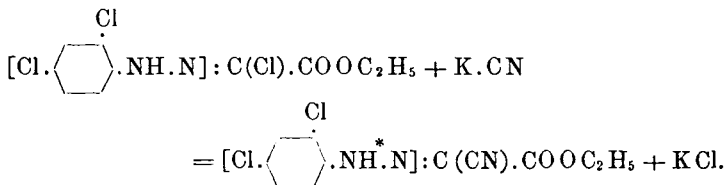
die Desmotropie der Verbindungen als Azo- und Hydrazonkörper, oder endlich die für die  $\alpha$ -Kombinationen durch das Formelbild:



ausgedrückte Struktur in Erwägung ziehen.

Einige weitere Arbeiten von Uhlmann<sup>1)</sup>, B. Marquardt<sup>2)</sup>, G. Favrel<sup>3)</sup>, H. Weisbach<sup>4)</sup>, W. Lax<sup>5)</sup> und Bowack und Lapworth<sup>6)</sup> lieferten zur Aufklärung des Gebietes kein neues experimentelles, sondern nur präparatives Material. Hantzsch und Thompson halten alle von früheren Experimentatoren<sup>7)</sup> aufgefundenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen für »stereoisomere« Körper.

Wir haben nun im vorigen Jahre einen völlig neuen Weg aufgefunden, der uns durch übersichtlichen Verlauf zu den Hydrazonen der Cyan-glyoxylsäureester führt: Läßt man das Oxalmonoester-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-chlorid in absolut-alkoholischer Lösung auf Cyankalium einwirken, so verläuft die Reaktion in ihrem wesentlichen Teile nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Uhlmann, J. pr. [2] 51, 217 [1895].

<sup>2)</sup> B. Marquardt, J. pr. [2] 52, 164 [1895].

<sup>3)</sup> G. Favrel, C. r. 122, 844—846 [1896]; 127, 116—118 [1898]; 131, 190—192 [1900]; Bl. [3] 19, 438 [1898]; 27, 104—124 [1902].

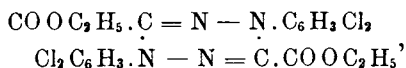
<sup>4)</sup> H. Weisbach, J. pr. [2] 57, 206 [1898].

<sup>5)</sup> W. Lax, J. pr. [2] 63, 1 [1901].

<sup>6)</sup> Bowack und Lapworth, Soc. 85, 42—46 [1904].

<sup>7)</sup> Hantzsch und Thompson, B. 38, 2266 [1905].

Nebenher wirkt aber auch noch das blausaure Alkali auf je zwei Moleküle des reaktionsfähigen Chlorids ein, ihnen Salzsäure entziehend. Dadurch entstehen Körper von der Zusammensetzung:



deren weiteres Studium Hr. Lapworth<sup>1)</sup> übernehmen will.

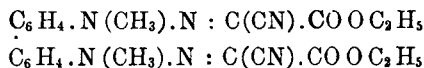
Genau den gleichen, in Hauptreaktion entstehenden Körper erhält man durch Kupplung diazotierten reinsten 2.4-Dichlor-anilins (Kahlbaum) mit Cyan-essigester in alkoholisch-essigsaurer Lösung, wobei das niederschmelzende Isomere entsteht, und seine Umwandlung durch Kochen mit Eisessig.

Dies »stabile  $\beta$ -Kondensationsprodukt«, dessen Konstitution sich aus unserer Chlorid-Synthese mit Sicherheit ableitet, krystallisiert in gelben, breiten, bei 177° schmelzenden Nadeln. Seine schwach sauren Eigenschaften müssen durch das Imidwasserstoffatom\* der Hydrazongruppe bedingt sein, da ein anderes bewegliches H-Atom im Molekül überhaupt nicht vorhanden ist. Zerlegt man die wäßrige Lösung seines Kaliumsalzes durch Kohlensäure, so fällt das 2.4-Dichlorphenylhydrazon unverändert aus, behandelt man sie jedoch mit stark überschüssiger Mineralsäure, so erhält man eine isomere **weiße**, bei 103—103½° schmelzende, labile Verbindung, deren Verflüssigungspunkt langsam höher steigt, wenn man sie längere Zeit im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure liegen läßt. Schneller vollzieht sich die Umwandlung des  $\alpha$ - in den  $\beta$ -Körper im Trockenschrank bei 60° oder höher und glatt bei 130°.

Diese beiden isomeren Verbindungen liefern, rückwärts laufend, dasselbe ursprüngliche, gelbe Kaliumsalz, das uns in weiterer Reaktion mit Dimethylsulfat zu einem indifferenten, weißen Methylderivat führt.

Es blieb uns zur Aufklärung des Molekularbaues noch übrig, die Stellung des reaktiven Wasserstoffatoms experimentell zu ermitteln.

Ein mißglückter Versuch nach dieser Richtung hin liegt vor. Favrel<sup>2)</sup> erhielt durch Methylierung der Kombination von Tetrazodiphenyl mit 2 Molekülen Cyanessigester einen Körper, dem er die Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> Lapworth und Bowack, Soc. 87, 1856 [1905].

<sup>2)</sup> G. Favrel, Bl. [3] 27, 104—124 [1902].

zuerteilt. Ihn aufzuspalten gelang ihm mit allen angewandten Hilfsmitteln indessen nicht.

Reduziert man unser neues Methylierungsprodukt nach später beschriebener Methode und acetyliert den faßbaren, basischen Spaltkörper, so bekommt man ein Präparat, das seiner prozentischen und seinem chemischen Verhalten gemäß als Dichlor-methyl-acetanilid zu bezeichnen ist.

Andererseits aber kann man die monomethylierte Base in ein Nitroso-alkylamin überführen.

Aus diesen Versuchen geht also eines mit aller Sicherheit hervor: es sitzt das saure reaktionsfähige Wasserstoffatom nicht nur der stabilen, sondern auch der labilen Form der Grundkörper an jenem Stickstoffatom, welches dem Dichlorphenylrest benachbart ist.

Durch diese Tatsache wird die zuerst von Haller und Brancovich in Erwägung gezogene Azoformel:  $[R.N:N].CH(CN).COOR$  mit saurem Methinwasserstoff\* für das intensiver gefärbte der beiden Kupplungsprodukte aus Diazoniumsalz und Cyanessigester völlig ausgeschlossen; denn es müßte in diesem Falle, nach seiner Methylierung und reduktiven Aufspaltung, ein primäres, aromatisches Amin entstehen, während sich tatsächlich ein sekundäres bildet.

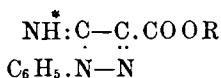
Dieses Faktum ist gleichzeitig ein weiterer, erwünschter Beweis für den von Bülow aufgestellten Lehrsatz, daß aus aromatischen Diazoniumverbindungen und aliphatischen Komponenten mit einer »reaktionsfähigen« Methylengruppe nicht, wie in allen anderen Fällen Azokörper, sondern Hydrazone entstehen, wenn eines der beiden Wasserstoffatome keine Gelegenheit hat, an einen benachbarten Keto-Sauerstoff zu wandern<sup>1)</sup>.

Im vorliegenden Molekulargefüge fehlt ein solches Sauerstoffatom. Fernerhin würde es rein theoretisch nicht ausgeschlossen sein, daß das H-Atom zum benachbarten Stickstoff des Cyans wanderte im Sinne der Formel:  $[R.N:N].C(C:NH).COOR$ .

Auch eine so zusammengesetzte Verbindung müßte Alkalisalze bilden, die durch Kohlensäure zerlegbar sind. Da ihr Methylierungsprodukt reduktiv gespalten, indessen kein sekundäres, aromatisches Amin liefern kann, so ist diese Annahme von vornherein unhaltbar,

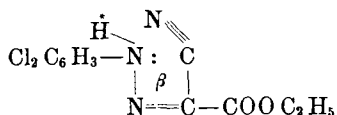
<sup>1)</sup> Bülow und Ganghofer, B. 37, 4170 [1904].

und aus demselben experimentellen Grunde wird endlich die von Krückeberg aufgestellte dritte Formel:

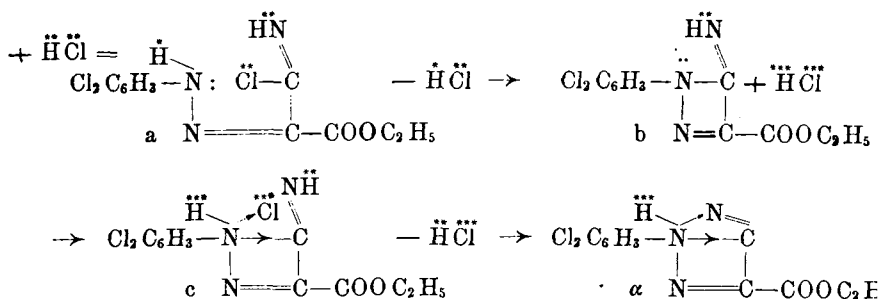


hinfällig.

Die primäre, gelb gefärbte, stabile  $\beta$ -Verbindung (Schmp. 177°) ist ihrer neuen Bildung gemäß unzweifelhaft ein Hydrazon, dem wir die rationellere Formel:



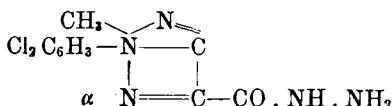
zuerteilen. Durch überschüssige Salzsäure geht es in den labilen  $\alpha$ -Körper über, wobei es durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff die nicht faßbaren Zwischenstufen a, b und c:



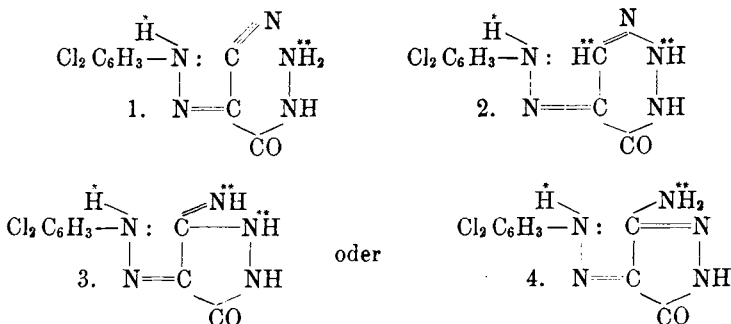
durchläuft, um endlich zur fast farblosen labilen  $\alpha$ -Form zu führen. Alle charakteristischen Eigenschaften und Umsetzungen der Verbindung — auch die Rückbildung in das gelbe Hydrazon — lassen sich aus ihr ohne jeden Zwang erklären.

Zum Nachweis der Carbäthoxylgruppe ließen wir überschüssiges Hydrazin auf den methylierten Ester einwirken. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Alkohol ein weißes Kondensationsprodukt.

Die Formel des neuen Körpers ist, der Farblosigkeit wegen, eindeutig. Sie ist als das Hydrazid:

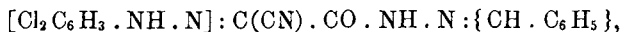


aufzufassen. Würde man der Kondensationsreaktion mit Diamid das Hydrazon zugrunde legen, so könnte die Umwandlung den Formeln 1—4:



entsprechend verlaufen.

2, 3 und 4 müssen jedoch ausgeschlossen werden, da sich das neue Säurehydrazid leicht und glatt mit Benzaldehyd zum:



dem Benzaldehydhydrazon des Cyan-glyoxylsäure-hydrazid-[2.4-dichlor-phenylhydrazons] kondensiert. Da 1 aber gelb sein sollte, so lagert es sich durch die Wirkung der starken Base in den isomeren  $\alpha$ -Körper um.

Schließlich muß noch bemerkt werden, daß es uns seither noch nicht nach bekannten Methoden<sup>1)</sup> gelungen ist, weder die Carbäthoxyl- noch die Cyangruppe<sup>2)</sup> des [2.4-Dichloranilin-azo]-cyanessigesters zu verseifen. Die Cyangruppe und die Chloratome des Phenylrestes verleihen also dem ganzen Gefüge besondere Stabilität gegenüber andern ähnlich zusammengesetzten, fettaromatischen Azokombinationen.

Ganz ähnliche Resultate lieferte uns, wie das aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, das zum Vergleiche herangezogene 2.5-Dichloranilin.

#### Experimenteller Teil.

Cyan-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]  
(Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon-säurecyanid])  
und seine Cycloverbindung.

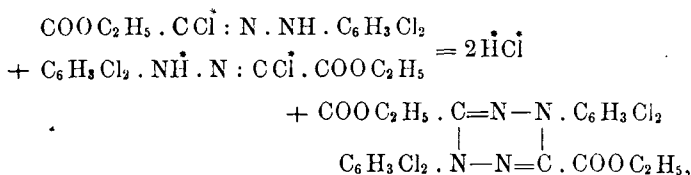
3 g Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurechlorid werden in 30 ccm absolutem, frisch über Kalk destilliertem Alkohol gelöst und zur heißen Solution eine Lösung von 0.7 g Cyankalium in

<sup>1)</sup> B. 10, 262 [1877]; 18, 355, 2957 [1885]; 19, 782, 1951 [1886]; 28, 2785 [1895]; A. 149, 305; Bl. [3] 9, 370.

<sup>2)</sup> Corrado Bertini, G. 31, 578—588 [1901].

2 ccm Wasser hinzugegeben. Die Mischung färbt sich sofort rot, und die Abscheidung eines dicht werdenden Krystallbreies beginnt gleich nachher. Man läßt das Ganze  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, kühlt die Flüssigkeit mit Eis, saugt das Kondensationsprodukt ab, wäscht es mit möglichst kaltem Weingeist und trocknet es. Diesen Rohkörper nimmt man in der eben genügenden Menge Chloroform auf, filtriert vom primär mitausgeschiedenen Chlorkalium ab und läßt das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur verdunsten. Den Rückstand krystallisiert man aus Eisessig und zur Analyse nochmals aus viel Alkohol um: rein goldgelbe Nadeln, die bei  $177^{\circ}$  schmelzen. Ausbeute nur 5 g aus 12 g des Chlorids.

Nebenher entsteht de facto Bis-(2,4-dichlor-phenyl)-dihydro-tetrazin-dicarbonsäureester<sup>1)</sup> im Sinne der Gleichung:



während Bülow und Neber<sup>2)</sup> früher fälschlich annahmen, daß die durch Ätzkali bewirkte Salzsäureabspaltung intramolekular vor sich gehe.

$\alpha$ -Cyan-glyoxylsäureester-(2,4-dichlor-phenylhydrazon) wird von konzentrierter Schwefelsäure leicht aufgenommen. Die kalte Lösung ist rein gelb. Sie färbt sich beim Erhitzen auf etwa  $70^{\circ}$  dunkler, mit einem Strich ins Braune. Verdünnt man sie mit Wasser, so fällt der Cyanester unverändert heraus. Die Beständigkeit der Carbäthoxyl- und der Cyangruppe ist bemerkenswert. Sie setzen ihrer Verseifung ähnliche Schwierigkeiten entgegen, wie die strukturell verwandten Dialkylmalonsäureester, welche in Säureamide oder -hydrazide überzuführen, weder E. Fischer und Dilthey<sup>3)</sup> noch Bülow und Bozenhardt<sup>4)</sup> gelungen ist.

Das Imid-Wasserstoffatom des Hydrazons besitzt saure Eigenschaften; denn es löst sich die Substanz reingelb in kalter, besser noch in erwärmter, stark verdünnter, wäßriger Kalilauge und kommt aus ihr, wenn auch molekular verändert, durch Einleiten von überschüssigem Kohlendioxyd wieder heraus. Ein schwer lösliches Ka-

<sup>1)</sup> Bowack und Lapworth, Soc. 87, 1856 [1905].

<sup>2)</sup> Bülow und Neber, B. 45, 3734 [1912].

<sup>3)</sup> E. Fischer und Dilthey, B. 35, 844 [1902].

<sup>4)</sup> Bülow und Bozenhardt, B. 42, 4785 [1909].



liumsalz, in gelben Nadeln krystallisierend, fällt aus, wenn man mehr Ätzkali zur Lösung hinzufügt. Daß die Verbindung keine »Enolgruppe« besitzt, ergibt sich aus der Tatsache, daß ihre alkoholische Lösung sich auf Zusatz von Eisenchlorid nur ganz unwesentlich durch geringe Verdunkelung verändert. Dies Verhalten dürfte sich zu einem weiteren, einfachen Unterscheidungsmerkmal zwischen rein »enolischen« und »enoloid-imidischen« Wasserstoffatomen ausbilden lassen.

Das Cyan-glyoxylsäureester-[2,4-dichlor-phenylhydrazon] löst sich leicht in siedendem Pyridin (aus dem es in reinster Form durch Zusatz von wenig Wasser krystallinisch ausgefällt werden kann), ziemlich schwer in kochendem Alkohol, etwas besser in Aceton, gut in Chloroform, leicht in heißem Benzol, aus dem es sich jedoch beim Erkalten langnadelig abscheidet, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, gut in Essigester, etwas weniger in Tetrachlorkohlenstoff, befriedigend in kochendem Paraldehyd — die Lösung, aus welcher sich das rein gelbe Hydrazon beim Stehenlassen krystallinisch abscheidet, ist fast wasserhell — und gut in erhitztem Eisessig.

0.1752 g Sbst.: 0.2970 g CO<sub>2</sub>, 0.0487 g H<sub>2</sub>O. — 0.1339 g Sbst.: 0.1345 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (285.9). Ber. C 46.17, H 3.15, Cl 24.80.

Gef. » 46.23, » 3.12, » 24.82.

#### Kupplung von diazotiertem 2,4-Dichlor-anilin mit Cyan-essigsäureester.

Da das 2,4-Dichlor-anilin (Kahlbaum) beim Diazotieren in schwach salzsaurer Lösung sehr gern in Nebenreaktion reichliche Mengen Diazoamidoverbindung liefert, so verfährt man nach Hrn. Dr. Huss, der sich mit dieser Kupplung eingehender beschäftigt hat, so, daß das aus 20 g 2,4-Dichloranilin und reiner Salzsäure entstandene Hydrochlorid der Base in 120 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure suspendiert und dann, bei tiefer Temperatur, mittels kalter, schwach angesäuertes Natriumnitritlösung, nach dem Titrationsverfahren, diazotiert wurde.

Die klare, von Nebenprodukten freie Lösung läßt man ganz langsam einlaufen in ein Gemisch von 14 g Cyanessigester mit 1000 ccm Alkohol, dem 225 g krystallisiertes Natriumacetat in Substanz zugefügt worden waren. Die Reaktionstemperatur soll +1° nicht überschreiten. Im Laufe der Zeit löst sich, dem Zuflusse von Diazoniumchlorid entsprechend, das Acetat, während gleichzeitig das schwach gelbweiß gefärbte Kupplungsprodukt, gemischt mit Natriumchlorid, ausfällt.

Das Ende der Reaktion wird auf folgende Weise kontrolliert: Man gibt einige Tropfen der Reaktionsflüssigkeit auf ein Uhrglas und

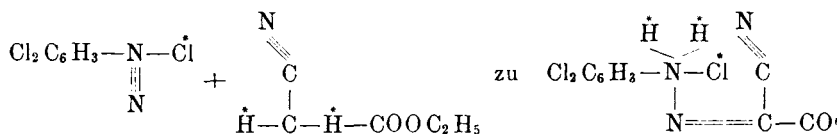
fügt einige Körnchen Kochsalz und einen Tropfen Wasser hinzu. Dadurch wird die Kombination ausgesalzen. Schüttet man das Ganze jetzt auf ein Stück Filtrierpapier, so zieht sich etwa vorhandene, unveränderte Diazolösung weit über den Kern bis an den farblosen Rand des feuchten Fleckes. Setzt man nun unmittelbar daneben einen Tropfen stark sodaalkalischer R-Salzlösung (2-Naphthol-3.6-disulfonsäure), so bildet sich sofort eine rote Zone. Bleibt diese Reaktion aus, dann ist keine freie Diazoniumsalzlösung mehr vorhanden; man kann also zur Weiterverarbeitung schreiten.

Das ausgeschiedene Präparat wird scharf abgenutscht, zur Entfernung anhaftender anorganischer Salze und Sonstigem, 10-mal mit je 100 ccm Wasser gedeckt und gewaschen. Den Rückstand trocknet man langsam bei 50°. Die Ausbeute ist gut: 34 g. Die weiß bis citronengelbe Substanz ist rein. Sie schmilzt bei 103—103½° (zuweilen von 103—104½°) und geht dabei in die bei 177—178° schmelzende isomere, vorstehend beschriebene Form über.

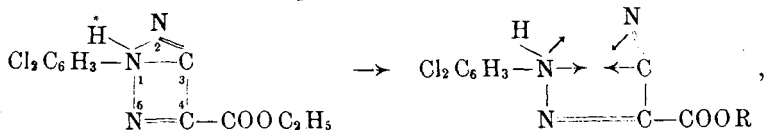
Die Umwandlung der niederschmelzenden in die um mehr als 70° höher schmelzende vollzieht sich glatt beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder noch besser aus Eisessig, wobei man allerdings die Lösung zum mindesten eine halbe Stunde mit den genügenden Mengen der genannten Solvenzien am Rückflußkühler kochen muß.

Der Chemismus der Reaktion ist so zu erklären:

Die Explosibilität aller Diazoverbindungen beweist die nach Ausgleich suchende Spannung, in der sich die Atomgruppierung des Moleküls befindet. Sie findet ihren inneren Grund in der dreifachen Bindung der zwei Stickstoffe unter sich. Deswegen neigen Diazoniumsalze in primärer Wechselwirkung zu Additionsreaktionen. Diese Tendenz führt für den vorliegenden Fall im Sinne der Gleichung:

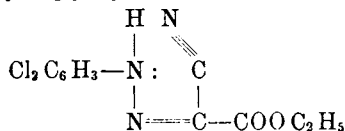


Spaltet sich aus diesem »Zwischenprodukt«  $\text{HCl}$  ab, so erscheint uns das selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß auch die labile  $-\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe in eine stabilere Form überzugehen hinneigen muß. Daraus ergibt sich die energetische Zwischenform:



welche dann zum labilen, bei 103—103½° schmelzenden Isodihydro-osotriazol-Abkömmling führt.

Daß eine solche Verbindung sich durch Kochen mit Alkohol oder Eisessig rücklaufend aufspaltet, wobei sich die Solvensane<sup>1)</sup> an den Spaltstellen anlagern, später, bei Konzentrationen der Lösung oder Temperaturherabsetzung wieder abspalten und so zum Schluß das beständigere Cyan-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]:



liefern.

Ebenso leicht vollzieht sich unter stark veränderten Bedingungen die rückläufige Bildung des Iso-dihydroosotriazolderivats aus dem »Hydrazon«, worauf bereits in der Einleitung hingewiesen worden ist.

Umwandlung des bei 177° schmelzenden  $\alpha$ -Cyan-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazons] in das bei 103—103½° schmelzende Isomere.

1 g des aus Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurechlorid und Cyankalium gewonnenen Hydrazons vom Schmp. 177° wird mit 5 ccm absolutem Alkohol und 1.5 ccm 20-prozentiger Kalilauge übergossen, das Gemisch 15 Minuten am Rückflußkühler aufgeköcht, bis alles gelöst ist, abgekühlt und das entstandene Kaliumsalz mit Äther ausgefällt.

Man behandelt letzteres nochmals ebenso, löst das nun reine Präparat in heißem Wasser und läßt diese Lösung einlaufen in einen starken Überschuß 10-prozentiger Salzsäure. Der aus viel Alkohol umkrystallisierte Niederschlag bildet sehr schöne, lange, schwach gelbliche Nadeln, die bei 103—103½° schmelzen. Sie stimmen in allen ihren Eigenschaften vollkommen überein mit jenem einheitlichen Körper, den wir aus dem direkten Kombinationsprodukt von 2.4-Dichlor-phenyldiazoniumchlorid mit Cyanessigester isoliert haben.

0.1176 g Sbst.: 0.1993 g CO<sub>2</sub>, 0.0358 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (285.9). Ber. C 46.17, H 3.15.

Gef. » 46.22, » 3.42.

Methylierung des Cyan-glyoxylsäure-äthylester-[2.4-dichlor-phenylhydrazons] vom Schmp. 177° mittels Dimethylsulfats.

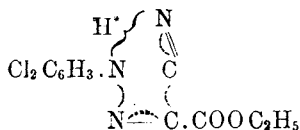
5 g des nach irgend einer der beiden Methoden erhaltenen Cyankörpers, gleichgültig, ob hoch oder niedrig schmelzend, werden in 20 ccm frisch über

<sup>1)</sup> C. Bülow: Über eine neue monistische Theorie von der Welt chemischer Verbindungen, auf Grund der Sechswertigkeit des Sauerstoffes. Tübinger Chem. Ges., Sitzung vom 9. Juli 1915: Ch. Z. 1915, Nr. 129, S. 820.

Kalk destilliertem, absolutem Alkohol gelöst und 7.5 ccm einer 20-prozentigen Kalilauge hinzugefügt. Dann kocht man das Gemisch, bis alles in Lösung gegangen ist, kühlt es ab und mengt es mit 200 ccm getrocknetem, absolutem Äther. Setzt man nun das Ganze in eine Kältemischung, so scheidet sich das citronengelbe Kaliumsalz,  $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{N}\overset{*}{\text{K}}.\text{N}:]\text{C}(\text{CN}).\text{COOC}_2\text{H}_5$ , ab. Das scharf abgenutzte, dann getrocknete Salz übergießt man in einem 100-ccm-Kölbchen mit gerade so viel Dimethylsulfat, daß es eben durchfeuchtet ist und erhitzt die Paste, im lose verschlossenen Gefäß, 15 Minuten im siedenden Wasserbade. Nachher fügt man Wasser hinzu, kocht zur Zerstörung überschüssigen Sulfats auf und kühlt wieder ab. Das neue Methylierungsprodukt hat sich als dickflüssiges Öl abgeschieden. Man gießt die saure (!) Mutterlange ab, wäscht es nochmals mit Wasser nach, fügt endlich ganz wenig Alkohol hinzu und reibt die zähe Masse so lange mit dem Glasstabe, bis sie zu erstarren beginnt. Den festen Kuchen krystallisiert man aus geeignet verdünntem Alkohol, für die Analyse nochmals aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch um. Ausbeute: 4 g aus 5 g Ausgangsmaterial. Schmp.  $84^\circ$ .

Während die Muttersubstanz und ihr Kaliumsalz intensiv gelb gefärbte Körper sind, bildet das (Cyclo)-Cyan-glyoxylsäure-äthylester- $[\alpha\text{-methyl-2.4-dichlor-phenylhydrazon}]$  schneeweiße, derbe, zu Rosetten vereinigte, bei  $80^\circ$  schmelzende Nadeln.

Eine rationelle Erklärung zu geben für die Tatsache, daß die Grundsubstanz und ihr Kaliumsalz intensiv gelb sind, ihr Methylierungsprodukt aber völlig farblos ist, hält nicht allzu schwer mit Rücksicht auf die Ergebnisse der reduktiven Aufspaltung. Am weitesten kommt man wohl noch mit der Annahme »rollender Bindung« der reaktiven  $\overset{*}{\text{H}}$ - und  $\overset{*}{\text{K}}$ -Atome, die am bezeichnendsten durch das Formelbild:



ausgedrückt wird.

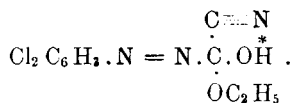
Diese Hypothese im Verein mit den dadurch bedingten (punktiert gezeichneten) »schwankenden Valenzen« verleihen dem Molekül ein vibrierendes, »lebendiges«, die Färbung bewirkendes Gefüge, während durch den Eintritt der fest am  $\alpha$ -Stickstoff haftenden Methylgruppe ein starres, »totes« Gerippe entsteht.

(Cyclo)-Cyan-glyoxylsäureester- $[\alpha\text{-methyl-2.4-dichlor-phenylhydrazon}]$  destilliert unzersetzt. Es löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure. Verdünnt man die Lösung, so trübt sie sich milchig, dann scheidet sich das unveränderte Produkt langsam in schön gruppierten Nadeln aus. Es löst sich auch leicht in Äther, sehr leicht in Chloroform, Benzol und Essigester, aus deren

konzentrierten Lösungen es durch geeigneten Zusatz von niedrig siedendem Ligroin krystallinisch fällbar ist. Ähnlich verhält es sich gegen Aceton und Alkohol und beim Verdünnen dieser Solutionen mit Wasser.

Kocht man das »Methyl-hydrizon« mit 10-prozentiger Kalilauge, so schmilzt es zunächst zu einem Öl, das sich aber relativ schnell verseift. Das Salz der Carbonsäure scheidet sich aus der konzentrierten Lösung in büschelig gruppierten, weißen Nadeln aus, löst sich beim Verwässern wieder auf. Aus dieser Lösung wird die freie Säure durch Einleiten von Kohlensäure nicht ausgefällt; sie scheidet sich aus ihr erst durch Zusatz von Salzsäure ab.

Auch nach dieser Richtung hin hat sich der ganze Charakter des Moleküls durch den Ersatz des einzigen »rollenden, lebendigen Wasserstoffatoms«, das in ihm vorhanden war und nun durch die »starre, befestigende, inaktivierende« Methylgruppe ersetzt worden ist, verändert: Das Hydrizon setzt der Verseifung den energischsten Widerstand entgegen; sein cyclisches Methylderivat zeigt diese besondere Eigenschaft nicht mehr. Es verhält sich wie andere Ester auch; denn es wird in ganz »normaler Weise« verseift. Dort stabilisiert es das Gefüge der Carbäthoxylgruppe, wofür die herrschende Theorie wohl nur die eine Erklärung hat, daß es sich ihr selber als wesentliches Glied einfügt im Sinne des Ausdruckes:



Solche Verschiebungen haben nur einen begrenzten Möglichkeitsbereich und sind nur dann zulässig, wenn der Methylengruppe kein Keto-Sauerstoff benachbart ist.

Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Kochen mit  $\alpha$ -Cyan-glyoxylsäureester-[methyl-2.4-dichlorphenylhydrizon] nicht reduziert. Selbst allerreinste Präparate beginnen etwas vor dem Schmelzen zusammenzusintern.

0.1246 g Sbst.: 0.2213 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O. — 0.1550 g Sbst.: 0.1471 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (299.9). Ber. C 48.02, H 3.67, Cl 23.64.

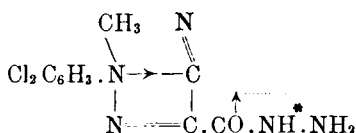
Gef. » 48.43, » 4.01, » 23.47.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das bei 79—80° schmelzende Methylderivat.

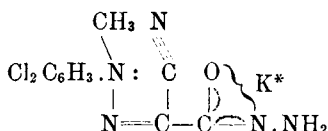
1 g (Cyclo)- $\alpha$ -Cyan-glyoxylsäureester-[ $\alpha'$ -methyl-2.4-dichlor-phenylhydrizon] wird unter Zusatz von 1 g Hydrazinhydrat 100% in 10 ccm siedendem Alkohol gelöst. Dann verdampft man langsam auf dem

Wasserbade zwei Drittel des Lösungsmittels. Beim Erkalten scheidet sich das Säurehydrazid aus: 0.7 g. Aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in sternförmig angeordneten, wasserhellen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 172° liegt.

»Cyclo«- $\alpha$ -Cyan-glyoxylsäure-[ $\alpha'$ -methyl-2.4-dichlorphenylhydrazon]-hydrazid löst sich mit schwach gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und kommt beim Verwässern nicht wieder heraus. Verdünnte Salzsäure nimmt es seiner basischen Natur entsprechend auf; Zusatz von Soda fällt es wieder aus. Die chlorwasserstoffsäure Lösung wird durch Natriumnitrit sofort milchig getrübt. Einige Stunden später haben sich aus ihr eichenblattartig gezahnte, kleine aber jerbe Krystalle abgeschieden, die ihrer Einheitlichkeit wegen zu weiterer Untersuchung einladen. Auch siedendes Wasser löst das Hydrazin, nicht so kaltes. Die Solution ist farblos im Gegensatz zur schwach gelben ätzalkalischen. Aus ihr wird die somit amphotere Substanz durch Essigsäure, schwieriger durch Kohlensäure ausgefällt. Nimmt man 10-prozentige Lauge, so löst sie sich zunächst, alsbald aber scheidet sich ein gelbes Kaliumsalz ab, das beim Verdünnen und Erwärmen auf 40° wieder in Lösung geht. Im Sinne weiter vorne stehender Erörterungen hat die bleiche Substanz die (cyclische) Formel:



mit saurem Imidwasserstoff, das gefärbte, »lebendigere« Salz-Molekül mit »schwankenden, vibrierenden Valenzen« die davon verschiedene:



Das Hydrazid (Schmp. 172°) ist sehr schwer löslich in Äther, viel besser in Chloroform und Benzol — aus beiden in krystallinischer Form fällbar durch Ligroin — in Essigester und Aceton. Zum Umkrystallisieren verwendet man am besten siedenden Alkohol.

Charakteristisch ist es, daß selbst sehr verdünnte salzsaure Lösungen des Säurehydrazides durch ganz schwaches Bromwasser sofort milchig getrübt werden. Später setzen sich undeutlich krystallinische Flocken ab. Die Reaktion harret der Untersuchung.

0.1195 g Sbst.: 0.1875 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O. — 0.1219 g Sbst.: 0.1887 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O. — 0.1249 g Sbst.: 0.1258 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (285.9). Ber. C 41.97, H 3.15, Cl 24.80.

Gef. » 42.70, 42.22, » 3.62, 3.54, » 24.90.

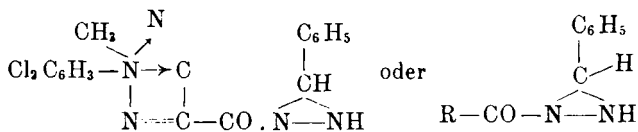
Daß voranstehender, bei 172° schmelzender Körper tatsächlich eine reaktionsfähige Carbonsäure-hydrazid-Gruppe besitzt, bewiesen wir durch seine Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden:

Man löst 0.6 g (Cyclo)- $\alpha$ -Cyan-glyoxylsäure-[ $\alpha'$ -methyl-2.4-dichlor-phenylhydrazon]-hydrazid in 10 ccm heißem Alkohol, fügt 0.5 ccm, d. h. einen Überschuß von frisch destilliertem Benzaldehyd hinzu und kocht das Gemisch eine Stunde am Rückflußkühler. Beim Erkalten krystallisiert ein dichter Filz haarfeiner, weißer Nadeln aus. Sie sintern, umkrystallisiert, gewaschen und »auf dem Ofen« getrocknet, bei 205° und schmelzen.

Das Benzaldehydrazon löst sich schwach gelb in konzentrierter Schwefelsäure; Zusatz von Bichromat macht sie tief dunkelbraun, Wasser scheidet es wieder ab. Ganz auffallend — wenn auch mit dem Verhalten anderer Repräsentanten dieser Körperordnung übereinstimmend — ist die vom theoretischen Standpunkt aus höchst interessante Erscheinung, daß das Benzaldehydrazon, dem wir gemeinhin die Formel: R.CO.NH.N:[CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] die sauren Eigenschaften, welche das **freie** Hydrazid zeigt, verloren hat, trotzdem sein der CO-Gruppe benachbarter Imidwasserstoff\* (unseren Anschauungen gemäß) unverändert erhalten geblieben und die benachbarte basische NH<sub>2</sub>-Gruppe verschwunden ist, denn es löst sich nicht mehr in Lauge.

Man hätte wahrlich meinen sollen, daß nach der Kupplung erst recht der saure Charakter des Grundmoleküls zum Ausdruck kommen würde. Nichts von dem! Das Verschwinden der reaktionsfähigen, basischen Wasserstoffatome in amphoteren Säurehydraziden zieht im Gegenteil eine entsprechende Verminderung der sauren Eigenschaften nach sich.

Das widerspricht aber allen Erfahrungen, und so liegt der Schluß viel näher, daß bei dem Kupplungsprozeß das saure, zweifelsohne stark reaktionsfähige Imid-H in Mitleidenschaft gezogen ist und dem Säurehydrazon die zu verallgemeinernde Formel:



zukommt.

$\alpha$ -Cyan-glyoxylsäure-[ $\alpha'$ -methyl-2.4-dichlor-phenylhydrazon]-benzaldehydrazon löst sich sehr leicht in Chloroform

(daraus und aus ähnlichen Solutionen fällbar durch Ligroin), sehr schwierig in Äther, mäßig gut in siedendem Benzol, leicht in Aceton, ähnlich in Essigester und Alkohol und ganz besonders gut in Pyridin, aus dem es durch geeignetes Verwässern in krystallinischen Büscheln und Rasen herauskommt.

0.1213 g Sbst.: 0.2425 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O. — 0.1387 g Sbst.: 0.1056 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (373.9). Ber. C 54.56, H 3.48, Cl 18.96.

Gef. » 54.52, » 3.80, » 18.82.

### Reduktive Aufspaltung des bei 79–80° schmelzenden Cyclo- $\alpha$ -Cyan-glyoxylsäure-ester- $\alpha'$ -methyl-2.4-dichlor- phenylhydrazons].

Man löst 4 g des  $\alpha'$ -Methylhydrazons (Schmp. 79–80°) in 35 ccm Alkohol, gibt 3.5 g Zinkstaub hinzu, erhitzt am Rückflußkühler zum Sieden und läßt 15 ccm konzentrierte Salzsäure im Laufe von 1½ Stunden zutropfen. Nach dieser Zeit hat sich die Flüssigkeit vollständig geklärt. Man filtriert sie vom unangegriffenen, zusammengeballten Zink ab und verjagt den Alkohol, bis das Volumen der Lösung nur noch wenige ccm beträgt. Die nach dem Erkalten zur Krystallisation gebrachte Masse wird zunächst auf Tonteller gestrichen, dann wieder in Wasser gelöst und so viel reinste Natronlauge hinzugefügt, bis das zunächst ausgeschiedene Zinkhydroxyd in Lösung gegangen ist. Nun äthert man die sekundäre Base aus, wäscht den Extrakt mehrere Male mit Wasser, trocknet ihn mittels gekörnten Kaliumcarbonates und destilliert das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt in einer Kältemischung.

Das rein weiße Rohprodukt: 2.4-Dichlor-monomethyl-anilin schmilzt bei etwa 40°. Da wir bei den Versuchen, es umzukrystallisieren, zu große Verluste hatten, wurde es sofort weiter acetyliert durch ½-stündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Dann dampft man auf dem Wasserbade ein, bis nichts Flüchtigtes mehr entweicht. Das restierende, in einer Kältemischung zum Erstarren gebrachte, mit etwas Öl durchtränkte Präparat wird auf Tonteller gestrichen, im Exsiccator getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert: durchscheinende große, gut ausgebildete und durchaus einheitliche, prismatische Tafeln, die bei 90° schmelzen.

Acetyl-2.4-dichlor-methyl-anilin löst sich fast farblos in konzentrierter Schwefelsäure; die mit Eis verdünnte Lösung färbt sich durch Natriumnitrit gelb. Es wird sehr leicht aufgenommen von Äther, noch leichter von Chloroform, Benzol, Essigester und siedendem Alkohol, viel schwieriger aus heißem Ligroin, aus dem man es deswegen auch am besten umkrystallisiert, oder aber, indem man es in wenig Eisessig oder in Pyridin aufnimmt und durch geeignete Mengen Wasser krystallinisch abscheidet.

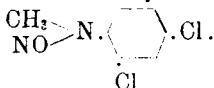


0.1395 g Sbst.: 0.2550 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O. — 0.1515 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 740 mm). — 0.1459 g Sbst.: 0.1917 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>. Ber. C 49.56, H 4.13, N 6.43, Cl 32.54.

Gef. » 49.85, » 4.51, » 6.83, » 32.48.

Sekundäres Nitroso-methyl-2.4-dichlor-anilin,



3.5 g des vorstehend erwähnten »rein weißen, bei etwa 40° schmelzenden 2.4-Dichlor-monomethylanilin-Rohproduktes« wurden in 25 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Die stark abgekühlte, mit wenig Eis gemischte Solution wird mit 1.7 g NaNO<sub>2</sub>, gelöst in der vierfachen Menge Wasser, versetzt. 5 Minuten später äthert man zweimal aus und läßt dann das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur verdunsten. Den feuchten, sauer reagierenden Rückstand streicht man auf Tonteller und läßt ihn so trocknen: 3.5 g gelblich-weiße Nadeln, die aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle für die Analyse dreimal unkrystallisiert werden.

Das reine Präparat schmilzt bei 54°.

Nitroso-monomethyl-2.4-dichlor-anilin löst sich recht gut in Petroläther (Sdp. 40°), leicht in Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform und den gebräuchlichen Solvenzien. Aus denjenigen Lösungen, die sich mit Wasser mischen lassen, kommt es beim vorsichtigen Verdünnen damit in schönen, fast zentimeterlangen Nadeln heraus.

0.1902 g Sbst.: 2.4 ccm N (22°, 736 mm). — 0.3048 g Sbst.: 0.4272 g AgCl<sub>2</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 13.67, Cl 34.60.

Gef. » 13.85, » 34.67. (Dr. Huß.)

Chloroplatinat des Monomethyl-2.4-dichlor-anilins.

0.22 g derselben Rohbase, welche für die Darstellung des reinen Nitroso-methyl-2.4-dichloranilins benutzt worden war, wurden in einem siedenden Gemisch von 1.2 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Wasser gelöst und kochend gemischt mit 1.3 ccm einer 10-prozentigen Platinchloridlösung von Kahlbaum. Nach ganz kurzer Zeit schied sich das platinchlorwasserstoffsäure Salz in einem dichten Filz hellbräunlicher Nadeln ab. Da die Mutterlauge wasserhell erschien, wurden noch 0.5 ccm PtCl<sub>4</sub>-Lösung hinzugegeben. Da sich das Chloroplatinat beim Aufkochen des Ganzen nicht löst, wurden noch 10 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure hinzugegeben. Unter diesen Umständen löst sich das Ausgeschiedene bei andauerndem Sieden. Aus der fil-

trierten Solution scheidet sich beim Erkaltenlassen das platinchlorwasserstoffsäure Monomethyl-2.4-dichlor-anilin in langen, sehr schön ausgebildeten, orangebräunlichen, derben Nadeln ab, die unter lebhafter Zersetzung bei 197—198° schmelzen, nachdem sie schon von 190° an dunkler geworden waren.

Zum Vergleich mit den Resultaten der vorstehenden Untersuchung wurde das 2.5-Dichlor-anilin in den Kreis der Beobachtungen hineingezogen.

Wir erhielten das Präparat von einer größeren Fabrik unter einer irreleitenden Bezeichnung. Hr. Dr. rer. nat. Frhr. v. Klitzing stellte seine wahre Konstitution fest. Ihm haben wir dafür an dieser Stelle zu danken und für die Herstellung des reinen Präparates aus jener »technischen« Base.

#### Kupplung von diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin mit Cyan-essigsäureester.

20 g 2.5-Dichloranilin wurden mit 220 ccm Wasser und 70 ccm konzentrierter Salzsäure erwärmt. Die Lösung filtriert man von etwas Verunreinigung ab und ermäßigt die Temperatur durch Einstellen in Kältemischung auf 5° unter Null. Dabei scheidet sich das Hydrochlorid zum größten Teile aus. Fügt man nun 8.5 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser langsam und unter Turbinieren hinzu und kontrolliert das Ende der Reaktion durch die Jodstärke-reaktion<sup>1)</sup>, so erhält man eine Lösung, in der nur sehr geringe Mengen flockiger Diazoamidoverbindung schwimmen. Andererseits mischt man 14 g cyanessigsäures Äthyl und 95 g geschmolzenes Natriumacetat in 168 ccm Wasser mit 640 ccm Alkohol und läßt bei 0° die filtrierte, wäßrige Diazoniumsalzlösung in die alkoholische des »Komponenten« langsam einlaufen. Hält man die Verdünnungsverhältnisse genau ein, so scheidet sich alsbald ein dichter Brei von gelbroten Krystallen aus, die man abnutschet, mit 50-prozentigem Alkohol wäscht und »auf dem Ofen« trocknet: Ausbeute 35 g.

Krystallisiert man das bei 103—105° schmelzende »Rohprodukt« aus angesalzsäuertem Alkohol um, so erhält man ein völlig einheitlich aussehendes Präparat, welches zwischen 146—147° schmilzt und Analysenzahlen liefert, die glatt auf die Formel  $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$  stimmen.

0.1594 g Subst.: 0.2719 g  $CO_2$ , 0.0453 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$  (285.9). Ber. C 46.17, H 3.15.

Gef. » 46.52, » 3.18.

Das Präparat löst sich mit bräunlich gelbgrüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, fällt aber beim Verdünnen wieder als amor-

<sup>1)</sup> Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, Bd. II, S. 9.

phes, hellgelbes Pulver aus. Noch viel leichter löst es sich in heißem Pyridin. Verwässert man die Solution, so scheidet es sich in rötlich-gelben, krystallinischen Blättern ab. Die siedende Eisessiglösung ist hellgelb; auch aus ihr fällt Wasser die Substanz in Nadeln aus.

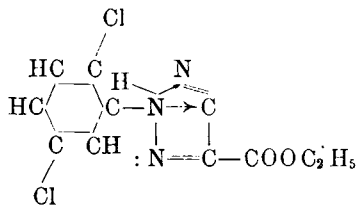
#### Isolierung des bei $104-104\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzenden Isomeren.

10 g des auf die eine oder die andere Weise erhaltenen, nicht ganz einheitlichen Gemisches werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und 5 ccm 50-prozentiger Kalilauge hinzugegeben. Man kocht die Lösung auf und kühlt sie dann rasch in Kältemischung ab. Dabei fällt bereits ein Teil des gelben Kaliumsalzes aus, noch mehr, wenn man die gleiche Menge reinen Äthers zumischt. Man nutsch es ab, löst es unter Zusatz einiger Tropfen Lauge in viel heißem Wasser, kühlt, leitet in die klare Lösung Kohlendioxyd ein, bis das Salz zersetzt ist und wiederholt die Prozedur noch einmal, mit dem Unterschiede, daß man diesmal nur 3 ccm Lauge anwendet. Die gereinigte Kaliumverbindung wird in 300 ccm Wasser aufgenommen und die alkalisch reagierende Flüssigkeit unter heftigem Turbinieren einlaufen gelassen in 300 ccm Wasser + 10 ccm konzentrierte Salzsäure.

Die ausfallende, schwach gelbliche Verbindung  $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$  wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem indifferenten Lösungsmittel gereinigt. Sie krystallisiert in Nadeln, die bei  $100^{\circ}$  zu sintern beginnen und bei  $104\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzen. Die Verbrennung ergibt dieselben Prozentzahlen wie das Gemisch der Isomeren und wie der bei  $177^{\circ}$  schmelzende Körper.

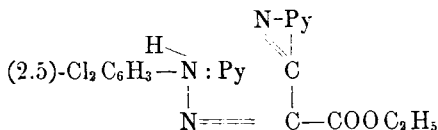
$C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$  (Cl:Cl = 2:5, Schmp.  $104-104\frac{1}{2}^{\circ}$  rein), löst sich gelb, doch nicht besonders farbstark in konzentrierter Schwefelsäure (Halochromie). Beim Verdünnen wird die Flüssigkeit zuerst milchig weiß, dann scheiden sich langsam Krystallnadeln aus. Es löst sich ferner sehr leicht in Chloroform, Benzol, Essigester und Eisessigsäure und zwar fast völlig farblos im scharfen Gegensatz zur gelben pyridinigen Solution.

Jene Solvenzien verändern den cyclischen Bau des Moleküls:



nicht, während das stark basische Pyridin, dem Alkali ähnlich, die Aufspaltung zum Cyanglyoxylsäureester-[2.5-dichlor-phenylhydrazon]

bewirkt, unter gleichzeitiger Anlagerung des Lösungsmittels im Sinne des Ausdrucks:



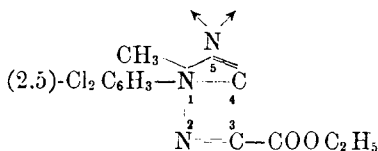
0.1359 g Sbst.: 0.2296 g CO<sub>2</sub>, 0.0415 g H<sub>2</sub>O. — 0.1664 g Sbst.: 0.1676 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 46.17, H 3.15, Cl 24.80.  
Gef. » 46.08, » 3.42, » 24.91.

#### Methylierung des bei 104—104½° schmelzenden Isomeren der 2.5-Dichlor-anilin-Kombination.

4 g des reinen, bei 104—104½° schmelzenden Körpers werden gelöst in 16 ccm siedendem, absolutem Alkohol + 6 ccm 20-prozentiger Kalilauge. Nach Abkühlen durch Kältemischung und Zusatz absoluten Äthers saugt man das ausgeschiedene gelbe Salz ab und trocknet es scharf auf dem Wasserbade. Es wird in kleinem Kölbchen mit Dimethylsulfat durchfeuchtet, dann 15 Minuten in kochendem Wasserbade erhitzt. Dabei entsteht eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die zur Zerstörung überschüssigen Dimethylsulfats mit warmem Wasser behandelt wird. Das ausgeschiedene dicke Öl muß mehrmals mit Wasser gewaschen werden. Zuletzt gießt man dies so gut wie möglich vom zähflüssigen Teile ab, fügt einige Tropfen Weingeist hinzu und kratzt die Masse so lange mit dem Glasstabe, bis sie zu erstarren beginnt. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Präparat (3.4 g) bildet wasserhelle, derbe Platten, die bei 128—129° — nach längerer Zeit schon etwas niedriger — schmelzen. Analysen Nr. 1.

Genau dasselbe Produkt erhält man bequemer, wenn man das durch Kupplung gewonnene Gemisch der beiden isomeren Grundkörper methyliert und so die umständliche Isolierung des bei 104—104½° schmelzenden Körpers umgeht. Das »Verfahren zur Darstellung« entspricht völlig dem vorstehend beschriebenen. Man erhält aus 5 g Ausgangsmaterial 3 g der reinen, schön krystallisierten, bei 128—129° schmelzenden Substanz (Analysen Nr. 2), der wir die cyclische, stabilisierte Formel:



zuerteilen. Das starre, nicht rollende Methyl stabilisiert den Molekularbau. Die »lockere Bindung« andeutenden »Valenzpfeile« der Formel von S. 2197 zwischen den Atomen 1.4 und 1.5 des fünfgliedrigen heterocyclischen Ringes sind hier durch die »normale«

Bindung kennzeichnenden Striche ersetzt, die der Aufspaltung, wie aus seinem Verhalten gegen Pyridin (s. u.) hervorgeht, größeren Widerstand leistet.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure völlig farblos auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus, wird aufgenommen: nicht besonders gut von siedendem Äther, sehr leicht von Chloroform, Benzol und Essigester, recht gut von Aceton und Alkohol, etwas schwieriger von Eisessig und zerfließend leicht in Pyridin. Aus all diesen ungefärbten Lösungen kann man das Präparat durch geeigneten Zusatz von Ligroin oder Wasser wieder krystallinisch fällen.

1. 0.1254 g Sbst.: 0.2186 g CO<sub>2</sub>, 0.0415 g H<sub>2</sub>O. — 0.1165 g Sbst.: 0.2047 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O. — 2. 0.1447 g Sbst.: 0.2533 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O. — 0.1569 g Sbst.: 0.1496 g AgCl.

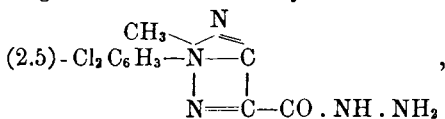
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> .	Ber. C 48.02,	H 3.67,	Cl 23.64.
Nr. 1.	Gef. » 47.52, 47.92,	» 3.71, 3.87,	» —
Nr. 2.	» » 47.74,	» 3.79,	» 23.57.

#### Einwirkung von Hydrazin auf das bei 128—129° schmelzende isomere 2.5-Dichlor-methyl-Produkt.

Die Darstellung des Hydrazides schließt sich eng an die des 2.4-isomeren, vorne beschriebenen, an. Schon als Rohprodukt bildet es schöne, weiße Büschel. Krystallisiert man es aus kochendem Wasser um, so erhält man einen dichten Filz weißer Nadeln, die bei 161—162° schmelzen. Ausbeute 0.7 g.

Das Hydrazid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure nur mit schwach gelber Farbe (Cyclokörper!), die beim Verdünnen erhalten bleibt. Zusatz von Bichromat bewirkt Aufschäumen und Übergang in ein schmutziges Grün (Zerstörung!). Natriumnitrit macht die saure Solution zunächst gelber, dann trübt sie sich milchig (Azid!). Auch in stark verdünnter Kalilauge löst sich der amphotere Körper nur schwach gelb. Kohlendioxyd und Essigsäureüberschuß fällen ihn in büschelig gruppierten, farblosen Nadeln aus. Erhitzt man die wäßrige Flüssigkeit zum Sieden, so lösen sie sich, krystallisieren aber beim Erkalten wieder aus. Deswegen kann man die saure Base aus ihren kalten, verdünnt salzsauren Lösungen durch Natriumacetat abscheiden.

Dieses »stellungsisomere 2.5-Dichlorhydrazid«:



ist nicht gut löslich in Äther, viel besser in Chloroform, Benzol und

Essigester und daraus in Nadelbüscheln fällbar durch geeigneten Ligroinzusatz.

0.1221 g Sbst.: 0.1892 g CO<sub>2</sub>, 0.0382 g H<sub>2</sub>O. — 0.1251 g Sbst.: 0.1258 g Ag Cl.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (285.9). Ber. C 41.97, H 3.15, Cl 24.80.

Gef. » 42.26, » 3.56, » 24.86.

Löst man 0.5 g des Präparats in 10 ccm absolutem Alkohol, gibt 0.5 g Benzaldehyd hinzu und kocht das Gemisch 1½ Stunden am Rückflußkühler, so kommt beim Erkalten ein dicker Brei weißer Nadeln heraus: 0.5 g. Das Hydrazon wird aus 90 ccm Alkohol umgelöst: derbe, wasserhelle, sternförmig angeordnete Krystalle, die unter Zersetzung bei 197° schmelzen.

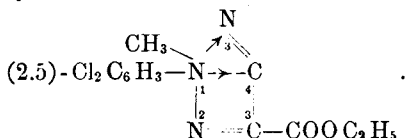
Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb; Kaliumbichromat färbt die Solution tief dunkelbraun; Verwässern bewirkt Ausscheidung. Sie ist fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform, noch besser in Pyridin und wird aus jenem durch Ligroin, aus diesem durch wenig Wasser in schneeweißen Büscheln gefällt.

0.1349 g Sbst.: 0.2747 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O. — 3 Stunden getrocknet bei 80°: 0.1218 g Sbst.: 0.2438 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.1463 g Sbst.: 0.1110 g Ag Cl.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (373.9). Ber. C 54.56, H 3.48, Cl 18.96.

Gef. » 55.52, 54.59, » 4.28, 3.84, » 18.76.

Reduktive Aufspaltung des bei 132° schmelzenden, methylierten 2.5-Dichlor-Isomeren:



Durch Reduktionsmittel wandelt sich fünfwertiger Stickstoff im Sinne der herrschenden Theorie in dreiwertigen um. Seine beiden »Kryptovalenzen«<sup>1)</sup>, welche in Konstitutionsformeln das besondere Bindungszeichen: → erhalten sollen, entsprechen in ihrer Bindungsstärke oder »Kondensationsenergie« nicht den drei Haupt- oder »Primärvalenzen«. Diese vermögen benachbarte Atome quantitativ stärker als jene zu verketten. Je lockerer die Kupplung, um so größer ist die »Reaktionsfähigkeit«, welche also nur als ein nachweisbarer Ausdruck ungleichwertiger, im Atom ruhender Elementarkräfte

<sup>1)</sup> Bülow und v. Sicherer, B. 34, 3920 [1901]; Bülow, B. 44, 601 [1911].

anzusehen ist. Stickstoffderivate mit besonders ausgeprägter Aktivität (Diazomethan, Diazoessigester, Diazoniumsalze, auch wohl das sich von letzterem ableitende Phenylhydrazen usw.) enthalten also zum mindesten ein fünfwertiges Stickstoffatom.

Zur reduktiven Aufspaltung unseres durch die Formel gekennzeichneten Körpers vom Schmp. 128—129° lösten wir 5 g in 40 ccm heißen Alkohols, gaben 4 g Zinkstaub hinzu und ließen unter Sieden am Rückflußkühler 10—12 ccm konzentrierte Salzsäure zutropfen. Die anfangs farblose Lösung wird schmutziggelb, das Zink ballt sich zusammen und nach 1½ Stunden ist die Flüssigkeit wasserhell. Man filtriert sie, destilliert die Hälfte des Alkohols ab und läßt einen weiteren Teil in offener Schale langsam verdunsten. Dabei scheiden sich im Laufe von 24 Stunden derbe Krystalle eines Zinkdoppelsalzes ab. Man saugt sie ab, löst sie in Wasser, übersättigt die Solution mit Lauge, schüttelt sie mit Äther aus, wäscht den Extrakt mit Wasser, trocknet ihn mit Kaliumcarbonat und verjagt zum Schlusse das Lösungsmittel. Ein Teil des als Öl hinterbleibenden Monomethyl-2,5-dichlor-anilins, welches auch in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wird im Reagenrohr mit 1.5 ccm Essigsäure-anhydrid 24 Stunden unter Rückfluß zum Kochen erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit mehrmals mit heißem Wasser behandelt, der Rückstand in Äther aufgenommen, der Extrakt mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Dabei scheiden sich derbe Krystalle der acetylierten, sekundären Base ab, die auf Ton gestrichen, von anhaftendem Öl befreit und endlich aus niedrigsiedendem Ligroin (35—70°) umkrystallisiert werden. Wir erhielten 1.5 g derbe, wasserhelle, analysenreine Substanz, die bei 69—70° schmilzt (Acetyl-methyl-2,5-dichlor-anilin).

0.1384 g Sbst.: 0.2527 g CO<sub>2</sub>, 0.0533 g H<sub>2</sub>O. — 0.1566 g Sbst.: 0.2047 g AgCl<sub>2</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub> (217.9). Ber. C 49.56, H 4.13, Cl 32.54.

Gef. » 49.80, » 4.31, » 32.32.

Das wie vorstehend durch Abbau aus C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> gewonnene Acetyl-dichlor-methyl-anilin stellten wir, zur Kontrolle, auf synthetischem Wege her, indem wir 2 g 2,5-Dichloranilin vorsichtig mit wenig mehr als einem Molekül Dimethylsulfat erwärmten, bis Reaktion eintritt. Dann kocht man das Öl, zur Zerstörung überschüssigen Methylierungsmittels, auf, macht die Flüssigkeit alkalisch, treibt das Dichlor-monomethylanilin mit Wasserdampf über, äthert das Destillat aus, trocknet den Extrakt mittels Pottasche und läßt das Lösungsmittel bei Tagestemperatur verdunsten. Der zähe Rückstand erstarrt nicht. Man wandelt ihn, wie das im vorhergehenden Präparat beschrieben worden ist, in 2,4-Dichlor-methyl-acetanilid um, das gereinigt, wie jenes, bei 69—70° schmilzt. Ausbeute 0.4 g.

0.1445 g Sbst.: 0.2614 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>. Ber. C 49.56, H 4.13.

Gef. » 49.34, » 4.45.

Nitroso-methyl-2.5-dichloranilin,  $(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$ -(2.5).

Das durch reduktive Aufspaltung aus dem methylierten Kupplungsprodukt von 2.5-Dichlorphenyldiazoniumsalz mit Cyanessigester erhaltene »rohe Monomethyl-2.5-dichloranilin, welches auch in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte«, wurde nach unten angegebenem Verfahren in das reine Nitroso-monomethyl-2.5-dichloranilin übergeführt. Es schmilzt bei 66—67°.

Um seine Konstitution mit Sicherheit zu beweisen, wurde 2.5-Dichlor-anilin mit Dimethylsulfat monomethyliert, die sekundäre Base mit Wasserdampf übergetrieben, das getrocknete Öl für sich destilliert und seine salzsaure Lösung mit genügend Natriumnitrit versetzt. Aus dieser von Diazoverbindung freien Lösung schied sich das Nitroso-monomethyl-2.5-dichloranilin in öligen, bald erstarrenden Tropfen aus. Krystallisiert man das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol um, so schmilzt auch dieses synthetisch gewonnene Nitrosamin bei 66°.

Damit nicht genug, haben wir das rohe destillierte Monomethyl-2.5-dichloranilin in seine reine (vorstehend beschriebene) Acetylverbindung  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2.\text{CO})\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -(2.5) (Schmp. 69—70°) übergeführt, die Acetylgruppe abgespalten und die nun unbedingt einheitliche sekundäre Base nitrosiert, krystallisiert und umgelöst. Schmelzpunkt wiederum 66—67°.

Und endlich schlugen wir noch einen letzten Weg ein, um mit absoluter Sicherheit zum absolut reinen Endprodukt zu kommen. Das aus der schon geputzten und destillierten Base in sekundärer Reaktion gewonnene, schmelzpunktneue Nitroso-methyl-2.5-dichlor-anilin verwandelten wir durch Reduktion in die sekundäre Base zurück. Diese wurde acetyliert (aus 25 g Base: 20 g Acetylrat, Schmp. 69—70°), das Acetylrat entacetyliert und endlich die regenerierte, sekundäre Base aufs neue mit demselben Endresultat nitrosiert: Schmp. 66—67°.

Durch diese mannigfachen Reaktionen ist die Stellung der Methylgruppe und somit indirekt auch die des reaktiven Wasserstoffatoms in den »Isomeren« völlig sichergestellt: sie haftet in den verschiedenen Formen am primären, der Phenylgruppe benachbarten Stickstoffatom.

Nitroso-methyl-2.5-dichloranilin, Schmp. 66—67°, analysiert von Weil in München:

45.121 mg Sbst.: 68.12 mg  $\text{CO}_2$ , 13.12 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1460 g Sbst.: 19.5 ccm N (22°, 712 mm). — 0.1499 g Sbst.: 0.2064 g Cl.

Dr. Elias, Tübingen: 0.1018 g Sbst.: 0.1510 g  $\text{CO}_2$ , 0.0294 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2560 g Sbst.: 32.6 ccm N (21°, 731 mm). — 0.1342 g Sbst.: 0.1831 g Ag Cl.

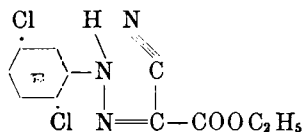


$C_7H_6ON_2Cl_2$  (204.99). Ber. C 40.9, H 2.95, N 13.67, Cl 34.6.

(Weil): Gef. » 41.17, » 3.25, » 14.46, » 34.15.

(Elias): » » 40.45, » 3.23, » 14.22, » 33.75.

Die Umwandlung des niederschmelzenden Kupplungsprodukts (Schmp.  $104-104\frac{1}{2}^\circ$ ) aus 2,5-Dichloranilin und Cyanessigester in das höher, bei  $145-146^\circ$  schmelzende isomere  $\beta$ -Hydrazon:



gelingt ohne Schwierigkeit durch längeres Kochen des ersteren mit Alkohol, besser noch mit Eisessig am Rückflußkühler. Das auskrystallisierende Präparat ist sehr beständig. Man kann es auf Temperaturen zwischen  $170^\circ$  und  $235^\circ$  erhitzen, ohne daß es, wieder abgekühlt, seinen Schmelzpunkt von  $145-146^\circ$  wesentlich verändert hat.

Die Rückverwandlung des höher (bei  $145-146^\circ$ ) in den (bei  $104-104\frac{1}{2}^\circ$ ) niederschmelzenden, isomeren 1-[2,5-Dichlorphenyl]-isodihydro-osotriazol-4-carbonsäureäthylester vollzieht sich, wie hier zum Schluß verallgemeinernd noch einmal bemerkt werden mag, durch Überführung des ersteren in sein Kaliumsalz, das man reinigt und mit viel Salzsäure zerlegt. Das ausfallende Produkt wird aus indifferenten Lösungsmitteln umkrystallisiert.

Hr. Dr. rer. nat. R. Huss hat uns bei einzelnen Abschnitten dieser langwierigen Untersuchungen mit viel Geschick und Eifer und vollem Verständnis für die Ziele der Arbeit unterstützt. Wir sprechen auch ihm unsern besten Dank aus.

### 231. W. Dieckmann: Über vermeintliche Isomerieerscheinungen beim Keto-acetyl-dibenzoyl-methan. (I. Mitteilung über Keto-Enol-Isomerie.)

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 14. August 1916.)

A. Michael hat in ausführlichen Abhandlungen<sup>1)</sup> über das Auftreten des Keto-acetyldibenzoylmethans in zwei isomeren Formen berichtet und aus seinen Beobachtungen weitgehende theoretische Folgerungen gezogen. Nach Michael wird das von Claisen<sup>2)</sup> ent-

<sup>1)</sup> A. Michael, B. 39, 206 [1906]; A. 390, 30 u. 46 ff. [1912].

<sup>2)</sup> Claisen, A. 291, 78 [1896].