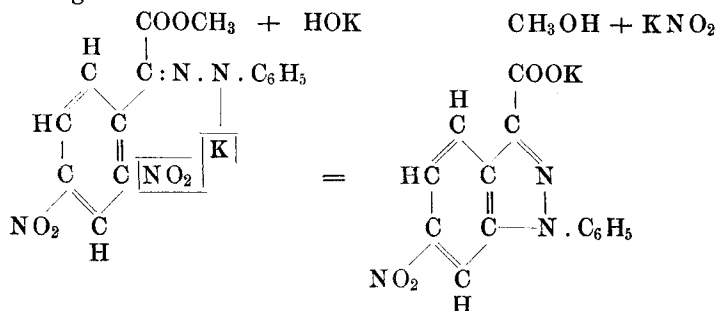


245. H. C. Fehrlin: Ueber eine Isomerieerscheinung beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

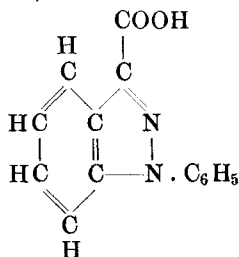
(Eingegangen am 24. Mai.)

Anlässlich einer Untersuchung über die Constitution des von Alex. Meyer¹⁾ dargestellten Azoderivates des Dinitrophenylessigesters entdeckte Victor Meyer in Gemeinschaft mit G. Haussknecht und R. Demuth eine interessante Reaction, welche Ersterer in diesen »Berichten XXII, pag. 319« ausführlich beschreibt.

Bei der Verseifung jenes Esters trat nämlich, selbst in verdünntester Lösung und schon in der Kälte, Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern, wahrscheinlich unter Ringschliessung zu einem Benzopyrazolderivat, ein, wie dies folgende Gleichung veranschaulichen mag:



Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure zeigte auch wirklich, in Form ihres Esters untersucht, schwach die Pyrazolreaction, deren Schönheit aber offenbar durch die Anwesenheit störender Gruppen, namentlich der Nitrogruppe, sehr beeinträchtigt war. Indessen durfte man hoffen, die angenommene Structurformel controliren zu können mittelst des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure. Es war zu erwarten, dass dasselbe bei der Behandlung mit KOH in ähnlicher Weise reagiren werde, wie das Dinitrophenylessigesterderivat, und die dadurch entstehende Verbindung



¹⁾ Diese Berichte XX, 535; XXI, 1307.

hätte sich dann — besonders beim Eliminiren der Carboxylgruppe — mit Bestimmtheit als ein Pyrazol charakterisiren lassen müssen. Die diesbezügliche Untersuchung, welche ich nun auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath Victor Meyer unternahm, führte jedoch zu einem ganz anderen, völlig unerwarteten Ergebniss.

Versetzt man nämlich eine alkoholische Lösung des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure in der Kälte mit einer Lösung von Kali- oder Natronhydrat und zerlegt darauf das in Lösung bleibende Kalisalz durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so scheidet sich nicht die erwartete Phenylbenzopyrazolcarbonsäure aus, sondern es entsteht unter diesen Bedingungen ein Körper, der bei gleicher procentischer Zusammensetzung wie das Ausgangsproduct ganz andere Eigenschaften als dieses zeigt. Man gewinnt also auf diese Weise ein Isomeres zum Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

Diese überraschende Thatsache veranlasste mich, eine eingehende Untersuchung über die beiden Isomeren zu unternehmen, vor Allem aber auch genau zu prüfen, ob nicht die Hydrazone von einfacher constituirten Körpern, wie die der Phenylglyoxylsäure, des Acetophenons, des Benzaldehyds unter geeigneten Bedingungen in gleicher Weise befähigt wären, Isomere zu bilden.

Diese letztere Frage beschäftigte mich in erster Linie; es möge mir daher auch gestattet sein, die Darstellung und die nähere Untersuchung der Isomeren später zu beschreiben, an dieser Stelle aber diejenigen Resultate mitzutheilen, welche sich aus den Versuchen über die Hydrazone der Phenylglyoxylsäure, des Acetophenons und des Benzaldehyds ergeben haben. Dieselben wurden folgender Behandlung unterworfen.

Bei einem ersten Versuch löste ich sie, wie dies beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure geschah, in Alkohol, setzte Alkali und darauf verdünnte Schwefelsäure, resp. Wasser zu und erhielt so jeweils nur unverändertes Ausgangsproduct zurück, auch wenn ich die Lösungen mit Alkali lange Zeit hatte stehen lassen. Ebenso wenig veränderten sich die Hydrazone, als ich sie mit verdünnter und schliesslich mit äusserst concentrirter alkoholischer Kalilösung längere Zeit auf dem Wasserbad oder über freier Flamme erhitzte.

Hatten nun diese Versuche gezeigt, dass die einfacheren Hydrazone sich gegen Alkali durchaus indifferent verhalten, so war es mir doch überraschend, dass auch für das Hydrazon der Metanitrophenylglyoxylsäure kein Isomeres gefunden werden konnte.

Dasselbe scheidet in alkoholischer Lösung auf Zusatz von KOH (oder NaOH) sehr rasch ein gelbes, krystallinisches Kalisalz aus, und wenn man nun dieses, nachdem es mit Wasser gewaschen worden ist,

einige Zeit auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so erhält man wieder das Hydrazon zurück, dessen Eigenschaften sogleich beschrieben werden sollen.

Die Darstellung des Hydrazons der Metanitrophenylglyoxylsäure geschieht in der Weise, dass man die Säure in Wasser löst und dazu in der Kälte die berechnete Menge einer Lösung von Phenylhydrazin in 50 procentiger Essigsäure setzt. Das Hydrazon scheidet sich sofort als ein gelber Niederschlag aus, den man zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin mit concentrirter Salzsäure und darauf mit Wasser wäscht. Trocknet man dann das Product auf porösen Thonplatten und wäscht nachher mit Aether, bis dieser nicht mehr gefärbt wird, so erhält man dasselbe ganz rein. Der Körper kann auch durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden; man gewinnt ihn so als hellgelbe, durchsichtige, vierseitige Täfelchen, die bei 174—175° unter Zersetzung schmelzen. Das Resultat der Analysen ist folgendes:

I. 0.1347 g Substanz gaben 17.6 cem feuchten Stickstoff bei 18° und 753 mm Druck.

0.2500 g Substanz gaben 0.5413 g Kohlensäure und 0.0952 g Wasser.

II. 0.2396 g Substanz gaben 0.5162 g Kohlensäure und 0.0914 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$		Gefunden	
		I.	II.
N	14.73	14.95	— pCt.
C	58.95	59.02	58.76 »
H	3.86	4.23	4.24 »

Bezüglich der Analysen möchte ich hier bemerken, dass die Verbrennungen sämtlicher Hydrazone wegen der leichten Zersetzlichkeit der letztern im Bajonnetrohr (die Substanz in sehr viel Kupferoxyd vertheilt) ausgeführt werden mussten, und dass in Folge dessen grössere Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen für Wasserstoff nicht vermieden werden konnten.

Aus dem vorher Entwickelten ergibt sich, dass die Fähigkeit der Hydrazone, mit Alkali Isomere zu liefern, in hohem Maasse von der Constitution derselben abhängig ist. Der Vollständigkeit halber hätte ich nun gern noch die Möglichkeit einer Isomerisirung beim Hydrazon der Paranitrophenylglyoxylsäure geprüft. Es gelang mir aber trotz mannichfacher Versuche nicht, diese Säure darzustellen; das Verfahren von Claisen und Shadwell, welches bei der Ortho- und Metanitrophenylglyoxylsäure angewandt wird, versagte mir hier und die Oxydation von Paranitroacetophenon mit alkalischer Ferricyankalilösung nach Buchka's Methode lieferte mir immer nur Paranitrobenzoësäure.

Ebenso misslangen sämtliche Versuche zur Darstellung von symmetrischer Dinitrophenylglyoxylsäure, durch deren Hydrazon ich

die Frage über die Abhängigkeit der Isomeriebildung von der Stellung der Nitrogruppe vollständig zu lösen beabsichtigte.

Im Folgenden sollen nun die Isomeren selbst charakterisirt werden.

Darstellung des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

Bei der Gewinnung dieses Hydrazons ist die Verwendung einer möglichst reinen Orthonitrophenylglyoxylsäure aus später zu erläuternden Gründen von grösstem Vortheil. Da ich nun überdies zur Genüge erfahren musste, dass die Darstellung jener Säure nicht so leicht gelingt, wie man dies nach der von Claisen und Shadwell in diesen Berichten XII, 353, 1945 beschriebenen Methode erwarten dürfte, so möchte ich mir erlauben, die relativ kurzen Angaben jener Forscher etwas zu modificiren. Man geht am besten folgendermaassen zu Werke:

Etwas mehr als die theoretisch nöthige Menge Cyansilber wird im Trockenschrank bei hoher Temperatur so lange (5—6 Stunden) erhitzt, dass dasselbe beim Zerreiben in einem heissen Mörser zu feinem Staub verwandelt werden kann. Man lässt es dann erkalten und stellt sich nunmehr das Orthonitrobenzoylchlorid dar, wobei das nebenher gebildete Phosphoroxychlorid so vollständig als nur möglich zu entfernen ist.

Nun wird das Gemenge der beiden Substanzen, welches man sehr bequem erhält, indem man zuerst das lose, pulverige Cyansilber und dann das flüssige Säurechlorid einfüllt, im zugeschmolzenen Rohr bei 100° mindestens 24 Stunden erhitzt. Das Cyanid kann so in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden: 20 g Säure lieferten mir 17—20 g Cyanid, während Claisen und Shadwell bei blos 12stündigem Erhitzen nur 9—10 g erhielten.

Es sei hier noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass der zum Ausziehen des Cyanids zu verwendende Aether durchaus absolut sein muss, da das Nitril sich mit Wasser ausserordentlich leicht in Orthonitrobenzoësäure zurückverwandelt. — Schliesslich möchte ich noch eine Thatsache nicht unerwähnt lassen, die ihrer Eigenheit wegen wohl einiges Interesse beanspruchen darf. Zu Anfang meiner Versuche erhielt ich nämlich zu wiederholten Malen beim Ausziehen des Röhreninhaltes mit absolutem Aether nicht das erwartete Cyanid, sondern einen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt, sowie die Verseifbarkeit zu Orthonitrophenylglyoxylsäure als das Amid dieser Säure zu erkennen gab.

Aus Wasser umkrystallisirt, zeigte dasselbe einen Schmelzpunkt von 192°, der durch Umkrystallisiren aus Benzol auf 199° erhöht wurde (Claisen und Shadwell hatten für die aus Wasser umkrystal-

lisirte Substanz »nach einer vorläufigen Bestimmung« den Schmelzpunkt 189° gefunden).

Fast zum Ueberfluss führte ich noch eine Analyse eines auf obige Art gewonnenen Productes aus; sie ergab die von der Formel des Amids verlangten Zahlen:

0.1665 g Substanz gaben 22 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 747 mm Druck.

0.2647 g Substanz gaben 0.4764 g Kohlensäure und 0.0769 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_6N_2O_4$	Gefunden
N	14.43	14.78 pCt.
C	49.48	49.09 »
H	3.09	3.23 »

Später blieb diese directe Bildung von Amid im zugeschmolzenen Rohr aus, trotzdem ich wissentlich in keiner Weise von den früheren Versuchsbedingungen abgewichen war.

Ich konnte nur constatiren, dass der beim Oeffnen der Bomben sich zeigende Druck, welcher auf Nebenreactionen schliessen lässt, jetzt, wo ich stets nur das Cyanid erhielt, bedeutend stärker war, als in den vorhergehenden Fällen.

Das Cyanid kann sehr rasch in das Amid übergeführt werden, wenn man dasselbe als Oel zuerst mit concentrirter rauchender Salzsäure tüchtig schüttelt und dann erst mit derselben stehen lässt. Die Umwandlung erfolgt so schon binnen 3—4 Stunden. Nun wird das Amid zur Verarbeitung auf Orthonitrophenylglyoxylsäure aus Wasser, oder besser aus Benzol umkrystallisirt, wodurch man ein rein weisses Product gewinnt. Dasselbe darf nicht als solches, sondern nur in Wasser gelöst zur Verseifung verwendet werden; andernfalls erfolgt — auch unter Anwendung einer äusserst verdünnten Lösung des genau zu berechnenden Aetzkalis — eine nicht unbedeutende Zersetzung der Lösung unter Bildung bittermandelölartig riechender Producte. Ferner darf man nicht so lange erhitzen, bis der ammoniakalische Geruch eben verschwunden ist, sondern muss die Lösung vom Wasserbad nehmen, wenn derselbe schwach zu werden beginnt. Mit dem Erkalten der Lösung wird die Verseifung vollständig zu Ende geführt.

Wenn man nun alle diese Vorschriften gewissenhaft befolgt hat, so resultirt eine klare, hellgelb gefärbte Lösung des Kalisalzes, aus welcher die Säure als ein schwach bräunlich gefärbtes Oel erhalten wird, das unter dem Exsiccator zu rosettenartig gruppirten, fast farblosen Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisiren dieses Productes aus Wasser erhielt ich die Säure nicht, wie Claisen und Shadwell, als lange Nadeln vom Schmelzpunkt 47° , sondern stets als sehr feine, starkglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadelchen vom Schmelzpunkt 49° .

Entsteht durch irgend einen Fehler nicht die reine Säure, sondern ein schmieriges Product, so kann es für die Verarbeitung auf Hydrazon

noch brauchbar gemacht werden, indem man dasselbe mit warmem Wasser übergiesst, tüchtig schüttelt und dann mehrmals durch doppelte Filter filtrirt, an welchen die ungelöst gebliebenen Schmieren hängen bleiben. Besser kann man eine solche Säure nicht reinigen, weil die Lösungen derselben auch nach Behandlung mit Thierkohle nicht krystallisationsfähig sind; letztere vermag nämlich die Schmieren durchaus nicht aufzunehmen, verursacht hingegen einen auffallend grossen Verlust an Substanz.

Bei Verwendung eines derartigen Productes kann natürlich auch kein reines Hydrazon entstehen. Ein allfälliger Ueberschuss von Phenylhydrazin, der eben in solchem Falle nicht zu vermeiden ist, wirkt zwar an und für sich auf die Bildung des Hydrazons in keiner Weise schädlich ein, aus einer Lösung der unreinen Säure scheint dasselbe jedoch alle noch vorhandenen Nebenproducte aufzunehmen, so dass ein harzig aussehendes Hydrazon entsteht, welches nur dadurch gereinigt werden kann, dass man seine alkoholische Lösung sehr oft mit Thierkohle behandelt, wodurch aber die Ausbeute sehr erheblich sinkt.

Löst man hingegen ganz reine Orthonitrophenylglyoxylsäure in ungefähr der 20fachen Menge warmen Wassers und setzt dann in der Kälte die berechnete Menge einer Lösung von Phenylhydrazin in 50 procentiger Essigsäure zu, so fällt das Hydrazon nach kurzem Stehen, rascher beim Schütteln, als röthlichgelber Körper aus, der schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von $163-164^{\circ}$ zeigt, während die ganz reine Verbindung bei $165-166^{\circ}$ schmilzt.

Als schön ausgebildete Krystalle erhält man das Hydrazon, wenn man unter folgenden Bedingungen arbeitet. Man erwärmt die in Wasser gelöste Säure in einer Schale auf dem Wasserbad, giebt die Lösung des essigsauren Phenylhydrazins zu, löst die dadurch entstehende Trübung sogleich durch ganz wenig Alkohol und concentrirt dann die Lösung unter fortwährendem Umrühren, bis keine Krystallbildung mehr erfolgt.

Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol völlig gereinigte Hydrazon vom Schmelzpunkt $165-166^{\circ}$ besteht aus derben, rubinrothen, durchsichtigen Gebilden, welche unter dem Mikroskop pyramidenförmige und prismatische Krystalle erkennen lassen. Aus Eisessig krystallisirt die Verbindung in hellgelben, durchsichtigen Täfelchen, die ebenfalls bei $165-166^{\circ}$ schmelzen.

Die Analysen des Hydrazons lieferten folgende Werthe:

I. 0.2797 g Substanz gaben 38 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 742 mm Druck.

0.2172 g Substanz gaben 0.4684 g Kohlensäure und 0.0813 g Wasser.

II. 0.3164 g Substanz gaben 41.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 751 mm Druck.

0.2467 g Substanz gaben 0.5302 g Kohlensäure und 0.0948 g Wasser.

III. 0.2726 g Substanz gaben 0.5863 g Kohlensäure und 0.1005 g Wasser.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
N	14.73	14.93	14.89	— pCt.
C	58.95	58.81	58.61	58.66 »
H	3.86	4.16	4.27	4.09 »

Darstellung des Isomeren vom Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

Die Darstellung des Isomeren wurde im Wesentlichen schon oben beschrieben.

Der beim Ansäuern der alkalisch-alkoholischen Lösung des Hydrazons entstehende hellgelbe Niederschlag wird nach dem Abfiltriren mit Wasser gewaschen und dann ein oder zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt so prachtvolle, goldglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 189—190°, welche durch diffuses Tageslicht langsam, durch Sonnenlicht aber in kurzer Zeit an der Oberfläche grünlich gefärbt werden.

Die Analysen verschiedener so dargestellter Präparate führten übereinstimmend zu der Formel des Hydrazons:

I. 0.2043 g Substanz gaben 27.8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 749 mm Druck.

II. 0.2408 g Substanz gaben 32.9 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und 753 mm Druck.

0.2102 g Substanz gaben 0.4551 g Kohlensäure und 0.0800 g Wasser.

III. 0.3331 g Substanz gaben 44.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 750 mm Druck.

0.2552 g Substanz gaben 0.5485 g Kohlensäure und 0.0962 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
N	14.73	15.11	14.93	14.98 pCt.
C	58.95	—	59.06	58.62 »
H	3.86	—	4.23	4.19 »

Die Eigenschaften der beiden Isomeren.

Im Vorhergehenden habe ich für das Hydrazon und sein Isomeres die »Schmelzpunkte« 165—166° und 189—190° angegeben. Ich muss nun bemerken, dass diese Temperaturgrade nicht eigentliche Schmelzpunkte, sondern Zersetzungspunkte der beiden Verbindungen sind, da sich diese bei den genannten Graden unter starker Gasentwicklung zu tief braun gefärbten Flüssigkeiten zersetzen. Ferner sei darauf aufmerksam gemacht, dass jene Schmelzpunkte immer constant gefunden

werden, wenn man die im Capillarrohr befindliche Probe langsam erhitzt, dass man hingegen bei sehr raschem Erhitzen Schmelzpunkte erhält, welche bis zu 10^0 höher liegen.

Ich erwähne dies, weil nach den Beobachtungen von Emil Fischer¹⁾ die meisten Hydrazone, welche unter Zersetzung schmelzen, gerade die umgekehrte Erscheinung zeigen.

Ausser in Schmelzpunkt und Krystallform unterscheiden sich die beiden Körper durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Das Hydrazon ist unlöslich in Wasser und Ligoïn, nahezu unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Das Isomere ist ebenfalls unlöslich in Wasser und Ligoïn, etwas löslich in Benzol, schwerer löslich als das Hydrazon in Alkohol, Aether und Eisessig.

Eine genaue Löslichkeitsbestimmung der beiden Isomeren nach der Methode von Victor Meyer habe ich mit Eisessig vom spec. Gewicht 1.06 ausgeführt. Die Resultate derselben sind folgende:

I. A. Hydrazon.

3.5380 g Lösung von 19^0 gaben 0.0373 g Rückstand.

B. Isomeres.

7.7680 g Lösung von 19^0 gaben 0.0184 g Rückstand.

II. (Controlversuch). A. Hydrazon.

12.2642 g Lösung von 20^0 gaben 0.1513 g Rückstand.

B. Isomeres.

13.9252 g Lösung von 20^0 gaben 0.0389 g Rückstand.

Die Löslichkeit in Procenten beträgt demnach:

bei 19^0	für das Hydrazon	. . .	1.06 pCt.
» 19^0	» » Isomere	. . .	0.24 »
» 20^0	» » Hydrazon	. . .	1.24 »
» 20^0	» » Isomere	. . .	0.28 »

und daraus ergibt sich, dass das Isomere in Eisessig 4.42—4.43 mal schwerer löslich ist als das Hydrazon.

Verdünnte Säuren vermögen die beiden Körper nicht anzugreifen, auch durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure werden sie nicht verändert, während die meisten Hydrazone bei solcher Behandlung die Hydrazinbase regeneriren oder in Indole übergehen.

Durch concentrirte Schwefelsäure erhält man hellgelbe Lösungen der Körper, welche beim Verdünnen mit Wasser ein harziges Product ausscheiden.

Ganz verschieden verhalten sich die beiden Verbindungen gegenüber concentrirter Salpetersäure. Während sich das Hydrazon in derselben unter starker Wärmeentbindung sofort löst, wird das Isomere in der Kälte äusserst langsam angegriffen; um dasselbe ganz zu lösen, muss die Salpetersäure erhitzt werden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 827; XXI, 984.

Das Reactionsproduct des Hydrazons scheidet sich beim Erkalten der Lösung fast momentan als ein dicker gelber Krystallbrei aus, während dasjenige des Isomeren erst bei Kühlung, und auch dann nur unvollkommen ausfällt.

Giesst man die Lösungen vorher in Wasser, so erhält man hellgelbe Körper, welche, im rohen Zustand untersucht, wie die beiden Isomeren einen Unterschied in ihren Schmelzpunkten aufweisen; die aus dem Hydrazon gewonnene Substanz schmilzt bei ungefähr 77 bis 80°, die andere bei 95—100°. Diese Beobachtungen zeigen, dass die beiden Körper nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch isomer sind.

Die Nitroproducte sind durch ihr eigenthümliches Verhalten gegen Alkalilösungen und Ammoniakgas ausgezeichnet. Mit ersteren bilden sie nämlich purpurrothe Lösungen, welche ihre schöne Färbung bei längerem Stehen, sowie durch Kochen, oder Verdünnen mit Wasser verlieren. Ammoniakgas verwandelt die trockenen Verbindungen augenblicklich in tief violett aussehende Substanzen, welche sich in Wasser mit jener purpurrothen Farbe lösen. Die Producte sind nur in einer Ammoniakatmosphäre beständig, frei aufbewahrt verändern sie sich sehr rasch und bilden schliesslich dunkle Massen, welche in Wasser nur wenig mit schmutzigbräunlicher Farbe löslich sind.

Das Hydrazon und sein Isomeres unterscheiden sich ferner durch ihre Löslichkeit in wässrigen Alkalien. Ersteres ist in diesen leicht, das Isomere sehr schwer löslich. Aus den Lösungen beider fallen beim Ansäuern die unveränderten Ausgangsproducte wieder aus; wässriges Alkali vermag also das Hydrazon nicht in sein Isomeres umzuwandeln.

Nach dieser Beobachtung drängte sich die Frage auf, ob denn die umlagernde Einwirkung auf das Hydrazon lediglich nur alkoholischem Kali, und nicht auch denjenigen Mitteln zukommen sollte, welche gewöhnlich zu Umlagerungsversuchen dienen.

Ich erhitzte daher das Hydrazon mehrere Stunden mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, gewann dasselbe aber immer unverändert zurück; ferner versuchte ich dasselbe durch Sättigen seiner ätherischen Lösung mit Salzsäuregas und mittelst des bekannten Beckmann'schen Gemisches umzulagern; aber auch diese Versuche blieben erfolglos.

Constitution des Isoderivates.

Ersetzt man im Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure das noch im Hydrazinrest vorhandene Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe, so tritt durch Einwirkung von Alkali auf ein solches Product keine Isomerieerscheinung mehr auf. Dieselbe beruht demnach beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure auf der Anwesenheit des Wasserstoffatoms der Gruppe = N—NH C₆ H₅.

Die Untersuchung des Methylhydrazons der Ortho-phenylglyoxylsäure

liefert den experimentellen Beleg zu dem Gesagten: Wenn man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Kali versetzt und darauf mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so fällt das unveränderte Hydrazon mit seinen charakteristischen Eigenschaften wieder aus.

Dasselbe wird am besten folgendermaassen dargestellt: Man löst reine Orthonitrophenylglyoxylsäure in warmem Wasser, giebt dazu eine Lösung von Methylphenylhydrazin in 50 procentiger Essigsäure und löst die dadurch entstehende schwache Trübung sogleich durch einige Tropfen Alkohol. Wenn man dann das Ganze auf 60—65° erwärmt, so fällt das Hydrazon sehr rasch und vollständig in Form rothgelber, derber Nadeln aus, welche zur Reinigung von der Mutterlauge mit Salzsäure und Wasser gewaschen werden. Krystallisirt man hierauf das Product noch aus Alkohol um, so entstehen rothgelbe, glänzende, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 141—142°. Für dieses Hydrazon gilt nun die Beobachtung, welche Emil Fischer bezüglich der Schmelzpunktsbestimmung bei gewissen Hydrazonen gemacht hat: Der Schmelzpunkt desselben wird nur bei raschem Erhitzen der Schmelzprobe constant gefunden.

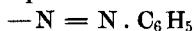
Eine Stickstoffbestimmung des Hydrazons gab folgendes Resultat:

0.1542 g Substanz gaben 18.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 764 mm Druck.

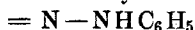
Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
N 14.05	14.30 pCt.

Das Methylhydrazon giebt mit concentrirter Salpetersäure tief blaugrüne Lösungen, welche rasch in blau und dann in violett übergehen; beim Verdünnen mit Wasser behalten sie ihre Farbe eine Zeit lang bei, werden aber schliesslich ganz farblos. Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen aus dem Methylhydrazon rothviolette Lösungen, welche beim Verdünnen mit Wasser unter Entfärbung weitere Veränderung erleiden.

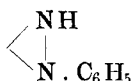
Betreffs der Constitution des Isomeren kann man sich nun vorstellen, dass durch die Wanderung des Wasserstoffatoms entweder aus dem Hydrazon der entsprechende Azokörper mit der Gruppe



entstanden ist, oder dass sich die Hydratingruppe

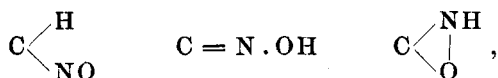


in den isomeren Atomcomplex

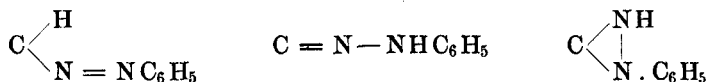


umgelagert hat.

Wie nämlich für die Derivate des Hydroxylamins — Oxime — drei Formen denkbar sind:

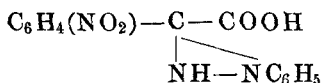


so erscheinen auch für die Hydrazinderivate die drei analogen Formen:



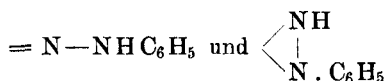
möglich.

Mit Rücksicht darauf, dass das Isomere, wie nachher gezeigt werden soll, sich im Gegensatz zu den Azokörpern gegen reducirende Mittel sehr resistenzfähig zeigt, ist es nun nicht sehr wahrscheinlich, dass dasselbe die Constitution eines Azokörpers besitzt; man wird vielmehr eher annehmen können, dass ihm die Formel

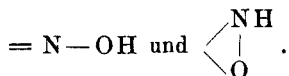


zukommt.

Nach dieser Anschauung bestände also zwischen der Constitution des Hydrazons und der des Isomeren ein ähnlicher Unterschied, wie ihn Beckmann zur Erklärung der Isomerie zwischen Benzaldoxim und Isobenzaldoxim angenommen hat; die Atomverschiebung zwischen den Gruppen



entspricht ganz derjenigen bei den Oximidogruppen:



Nun haben Untersuchungen von Emil Fischer¹⁾ u. B. Philips²⁾, auf welche hier nur verwiesen werden kann, gezeigt, dass eine derartige ringförmige Atomgruppierung bei den gewöhnlichen Hydrazonen nicht vorkommt und H. Goldschmidt³⁾, sowie Hantzsch und Werner⁴⁾ haben vor Kurzem die Ansicht ausgesprochen, dass eine analoge Form auch beim Isobenzaldoxim nicht vorliegt. Bedenkt man aber, dass gerade der Isomeriefall selbst das Orthonitrophenylglyoxylsäurehydrazon als eine Verbindung von eigenartigem Verhalten

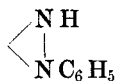
¹⁾ Diese Berichte XXI, 986.

²⁾ Diese Berichte XX, 2487.

³⁾ Diese Berichte XXII, 3113.

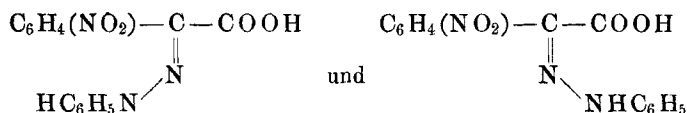
⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 11.

charakterisirt, so darf man die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass in diesem besonderen Falle eine Umlagerung der Hydrazingruppe in die ringförmige Gruppe



erfolgt sein kann.

Nach der Hypothese von Hantzsch und Werner¹⁾ scheint zwar noch eine andere Erklärung der Isomerieerscheinung möglich: die Ursache derselben könnte in der Stickstoffgruppe liegen, so dass man sich »Stickstoff-Isomere« im Sinne der Formeln



vorzustellen hätte.

Diese Interpretation des beschriebenen Isomeriefalles ist aber nicht wahrscheinlich, da so nicht einzusehen wäre, warum nicht auch vom Methylhydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure zwei solche geometrische Isomere existiren sollten; der Versuch zeigt, dass die Anwesenheit des — erfahrungsmässig beweglichen — Wasserstoff-atomes der Hydrazongruppe nothwendig ist, und die Isomerie wird daher am einfachsten durch eine Verschiebung dieses Wasserstoff-atomes erklärt. — Diese Ansicht findet auch eine Stütze in dem Verhalten, welches die Alkyläther der Benziloxime einerseits und der Benzaloxime andererseits zeigen. Benziloxime sowie Benzaloxime zeigen die Eigenschaft, sich in Isomere verwandeln zu lassen. Aber bei den ersteren, welche stereochemisch isomer sind, bleibt diese Eigenschaft in den Alkyläthern erhalten, bei den Benzaloximen, welche nach der Ansicht von Beckmann und V. Meyer verschiedene Structur haben, wird sie durch Alkylierung aufgehoben. So hört auch in dem von mir untersuchten Falle die Isomerisirbarkeit bei den methyilirten Derivaten auf, was ebenfalls als ein Argument für die Structurverschiedenheit der beiden Säuren zu betrachten ist.

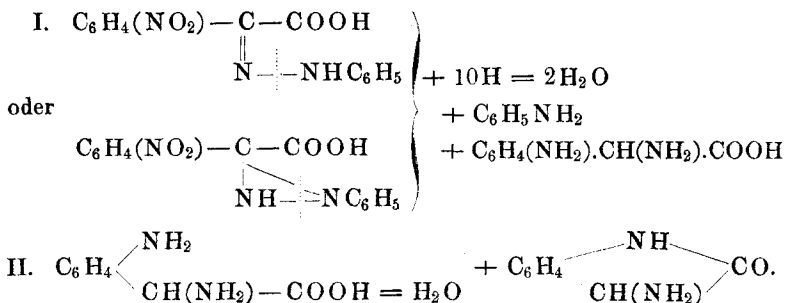
Eine stereochemische Isomerie scheint also nicht vorzuliegen, und man wird daher der vorher ausgeführten Erklärung vorläufig den Vorzug geben, nach welcher die beiden Körper als structurisomere aufzufassen sind, deren Verschiedenheit in der verschiedenen Bindungsweise der Atome begründet ist.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 11.

Um nun zu prüfen, ob die für das Isoderivat angenommene
Constitutionsformel auch wirklich einige Berechtigung habe, schritt
ich zur

Reduction der beiden Isomeren.

Wenn sich dieselben im Bau ihrer Moleküle wirklich nicht weiter unterschieden, als dies durch ihre Structurformeln ausgedrückt wurde, so mussten sie bei der Reduction ein und dasselbe Endproduct liefern und zwar war anzunehmen, dass aus denselben in erster Linie (neben Anilin) Amidophenylamidoessigsäure entstehe, welche dann wohl unter Lactambildung in das Baeyer'sche Amidooxindol¹⁾ übergehen werde, wie dies folgende Gleichungen veranschaulichen:



Nach den ersten Versuchen schien die Reduction überhaupt nicht einzutreten; als ich dann aber die Versuchsbedingungen änderte, gelangte ich zu dem Resultat, dass in der That aus beiden Isomeren dasselbe Reductionsproduct entsteht. Zwar vermochte ich Amidooxindol nicht zu isoliren oder wenigstens nicht sicher rein zu erhalten, wohl aber erhielt ich aus beiden Producten bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure einen sehr charakteristischen, schönen und intensiv gelben Farbstoff. Da auch Baeyer's Amidooxindol mit Salzsäure leicht in einen gelben Farbstoff übergeht, so ist es wohl möglich, dass das von mir erhaltene Product aus zuvor gebildetem Amidooxindol entstanden ist. Der von mir erhaltene gelbe Körper wird durch Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so als lange, seidenglänzende, weiche Nadeln erhalten, welche bei 210 — 211° schmelzen. Er ist chlorfrei, unlöslich in Alkalien, auch in concentrirten, heissen, ebenso unlöslich in heisser concentrirter Salzsäure und in verdünnten Säuren; er giebt mit concentrirter Schwefelsäure blutrothe Lösungen, die sich beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen entfärben. Die alkoholische Lösung der Substanz färbt Baumwolle und Seide schön gelb. Dieser sehr charakteristische Körper wird nun aus beiden Isomeren mit ganz denselben Eigenschaften erhalten.

¹) Ann. Chem. Pharm. 140, 37.

Leider musste ich, bei diesem Stadium der Arbeit angelangt, meine Versuche abbrechen und eine eingehende Untersuchung dieses Reductionsproductes, die Ermittlung seiner Zusammensetzung und eine Vergleichung desselben mit dem von Baeyer erwähnten Zersetzungsproducte des Amidooxindols meinem Nachfolger überlassen. Ich möchte indessen constatiren, dass schon aus diesen Beobachtungen das gleiche Verhalten der beiden Isomeren bei der Reduction mit Sicherheit folgt¹⁾.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

246. John A. Gardner: Ueber Verbindungen tertiärer Amine mit Essigsäure und deren Homologen.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Als ich bei Gelegenheit einer auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer unternommenen Untersuchung die Frage zu entscheiden hatte, ob ein Gemisch einer pyridinähnlichen Base mit Essigsäure durch fractionirte Destillation in seine Componenten zerlegt werden könnte, fractionirte ich eine Mischung von 10 g Pyridin mit 10 g Essig und machte hierbei die Beobachtung, dass der grösste Theil derselben bei ungefähr 140° C. überdestillirte. Diese Fraction wurde nochmals rectificirt und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

- I. 0.1730 g Substanz gaben 12.4 ccm Stickstoff bei 10.5° und 751 mm Druck.
- II. 0.2382 g Substanz gaben 16.3 ccm Stickstoff bei 10° und 765 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für Base: Säure			
I.	II.	1:1	1:2	1:3	2:3
N 8.46	8.21	10.07	7.03	5.40	8.28 pCt.

Es schien demnach eine constant siedende Verbindung von zwei Molekülen Pyridin mit drei Molekülen Essigsäure vorzuliegen.

Dieses Resultat war die Veranlassung, dass ich untersuchte, ob das Pyridin und andere tertiäre Basen sich nicht allgemein mit den Säuren der Essigsäurereihe zu leicht flüchtigen Doppelverbindungen vereinigen.

¹⁾ Die merkwürdigen, von Hrn. Fehrlin entdeckten Isomeren, sowie das Reductionsproduct derselben sollen im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht werden.

Victor Meyer.