

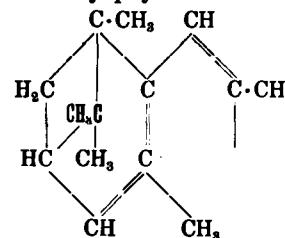
Die Konfiguration der skizzierten Seitenketten legte den Gedanken nahe, Beobachtungen, die Brunni und Tornani⁴⁾ und Balbiano⁵⁾ bei aromatischen Verbindungen mit einer Allyl- oder Propenylgruppe in der Seitenkette machten, beim Caryophyllen anzuwenden. Brunni u. Tornani fanden, daß Methylisoeugenol, Isosafrol u. a. mit der Propenylgruppe $-CH:CH \cdot CH_3$ durch Pikrinsäure in ätherischer, alkoholischer oder Benzollösung in charakteristische Pikrate übergehen, während Methyleugenol, Safrol u. a., die eine Allylgruppe $-CH_2 \cdot CH:CH_2$ besitzen, keine Anlagerung von Pikrinsäure geben. Balbiano untersuchte das Verhalten von Allyl- und Propenylverbindungen gegen Mercuriacetat; so gibt z. B. Safrol bei Zimmertemperatur Acetomercuriadditionsverbindungen $R - C_3H_5 \cdot Hg(OH)CH_3COO$, Isosafrol dagegen mit einer Propenylgruppe im Molekül ein Glykol $R - C_3H_5(OH)_2$ ($R =$ Safrol- oder Isosafrolradikal). Daß Schimmel & Cie.⁶⁾ im Anschluß an Balbianos Versuche eine Quecksilberadditionsverbindung des Camphens darstellten, die in wässriger Aufschwemmung durch Schwefelwasserstoff leicht in die Komponenten zerfiel, mag im Hinblick auf die verschiedene Beständigkeit solcher Quecksilberprodukte erwähnt werden.

Versuche, Pikrinsäure oder o-Nitrophenol, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln, an Caryophyllen anzulagern, waren erfolglos; weder gut rektifiziertes Caryophyllen aus Nelkenöl (also ein Gemisch von β - und α -Caryophyllen) noch γ -Caryophyllen lieferten Pikrate. Hingegen gelang es, wohldefinierte Quecksilberadditionsverbindungen darzustellen, die von Interesse zu sein scheinen.

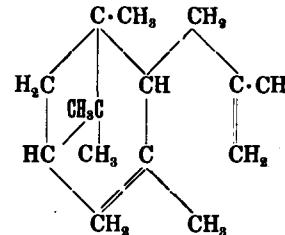
Läßt man bei Zimmertemperatur Mercurialsalze in wässriger Lösung auf gut gereinigtes Caryophyllen aus Nelkenöl einwirken, so beobachtet man, daß das Mercurichlorid mit dem Kohlenwasserstoff nicht reagiert, dagegen Mercurosulfat in verdünnter schwefelsaurer Lösung und besonders Mercuriacetat. Die Einwirkung von Mercuriacetat untersuchte auf meine Veranlassung eingehend Herr E. Ober⁷⁾. Seine Versuchsbedingungen lehnten sich in einigen Punkten an die von Manchot⁸⁾ an. Benutzt wurde gut gereinigtes Caryophyllen (aus Nelkenöl), von dem er 10 g mit 160 ccm einer 10 % igen frisch bereiteten Mercuriacetatlösung mehrere Stunden lang schüttelte. Herr Ober fand, daß bei dieser Operation wie bei den nachfolgenden die Versuchstemperatur möglichst niedrig zu halten ist. Wendet man bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Caryophyllen Temperaturen unter 0° an, so tritt die Anlagerung des Mercuriacetats an den Kohlenwasserstoff sehr glatt ein; es bildet sich in diesem Falle eine weiße, lockere Verbindung, die gegen Temperaturerhöhung sehr empfindlich ist. Die erhaltene feste oder zähflüssige Quecksilberverbindung wurde in alkoholischer Lösung mit Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium umgesetzt. Die Analysen dieser Quecksilberhalogenverbindungen wiesen einwandfrei auf die Formel $C_{15}H_{24} - Hg(OH) -$ Halogen. Das Jodprodukt, das ebenso wie das Chlor- und Bromprodukt farblos ist, zeichnet sich durch gutes Kristallisationsvermögen aus. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol nach der Beckmannschen Gefrierpunktsmethode zeigten beim Chlorprodukte einfache Molekulargröße. Sowohl die Halogenquecksilberprodukte als auch das zuerst entstehende Additionsprodukt von Mercuriacetat, $C_{15}H_{24} - Hg(OH) - CH_3COO$ (?), geben nicht die üblichen Quecksilberionenreaktionen; erst nach Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure ist das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon nachweisbar. Nach Versuchen von Herrn Ober wird durch die Einwirkung von Mercuriacetat auf Caryophyllen eine Trennung in die isomeren α - und β -Caryophyllen nicht herbeigeführt. Vielmehr findet, wie weitere Versuche zeigten, bei Anwendung von 1 Mol. Mercuriacetat auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff eine glatte Addition statt, sofern die Reaktionstemperatur unterhalb 0° gehalten wird. Hieraus ergibt sich, daß sowohl β - wie α -Caryophyllen befähigt ist, Quecksilber in der angegebenen Weise zu addieren und vermutlich an eine der beiden Doppelbindungen, ferner aber auch, daß die erhaltenen Halogenquecksilberadditionsverbindungen Gemische zweier Isomeren sein müssen, genau so, wie wir ein aktives und inaktives Caryophyllennitrosit kennen. Nicht unerwähnt will ich lassen, daß auch ein cyanhaltiges Mercuriadditionsprodukt durch Umsetzung mit Cyankalium darstellbar ist, ausgezeichnet durch seine große Löslichkeit in Äther und Fällbarkeit durch Ligroin. Alles dieses harrt noch der gründlichen Bearbeitung.

Wie Vesterberg bei der Abietinsäure und Ruzicka⁹⁾ bei Mono- und Sesquiterpenen, besonders Cadinen, so wandte Herr Ober beim

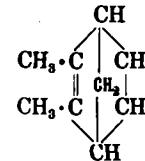
Caryophyllen gepulverten Schwefel als Dehydrierungsmittel an, um einen Einblick in die Konstitution des Moleküls zu erlangen. Es entstand hierbei ein Gemisch verschiedener, teilweise kohlenstoffärmerer Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}$, (tricyclisch), $C_{14}H_{16}$ (?) und $C_{10}H_{14}$; Additionsprodukte mit Pikrinsäure oder Trinitroresorcin wie sie nach Ruzicka für die Naphthalinkohlenwasserstoffe Cadalin und Eudalin charakteristisch sind, wurden nicht erhalten. Das Verhalten des Caryophyllens gegen Schwefel spricht nicht dafür, daß ihm ein Naphthalinskelett zugrunde liegt. Semmler¹⁰⁾ nimmt auf Grund seiner Ozonisierungsversuche für die beiden aktiven Caryophyllene (der β - und γ -Verbindung nach meiner Bezeichnungsweise) folgende Konstitution an: für das Caryophyllen mit dem Terpinolentyp



und für das Caryophyllen mit dem Limonentyp



Die Annahme eines Tetramethylenringes und eines Ringschlusses der aliphatischen Seitenkette würden es vielleicht erklären, warum der durch Dehydrierung mit Schwefel entstandene Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$ ein dem Cadalin, $C_{15}H_{18}$ (Cadinentypus) und dem Eudalin, $C_{14}H_{16}$ (Eudesmoltypus) analoges Pikrat nicht gab. Semmler lässt es auch unentschieden, welcher von den beiden Caryophyllentypen dem β - und welcher dem γ -Caryophyllen entspricht. Wie bekannt, gibt Terpinolen oder sein Acetat ein blaues Nitrosochlorid, da das Molekül tertiar-tertiär gebundene Kohlenstoffatome besitzt; diese Doppelbindung liegt aber in der Seitenkette $> C=C(CH_3)_2$, während sie im Semmlerschen Terp.-Caryophyllen im Ring liegt. Nun besitzt das Santen (Nor-Camphen), C_9H_{14} , die Eigenschaft, ein blaues Nitroschlorid und Nitrosit zu bilden¹¹⁾. Da man für Santen die Konstitution



annahmt, bei der die tertiale Doppelbindung im Ringe liegt, so dürfte auch die gleichgeartete Atomgruppierung im Semmlerschen Terp.-Caryophyllen befähigt sein, ein blaues Nitrosit zu bilden. Caryophyllen mit dem Terpinolentypus entspricht also dem β -Caryophyllen, das mit dem Limonentypus dem γ -Caryophyllen. Da α -Caryophyllen gleichfalls ein blaues, aber inaktives Nitrosit liefert (Chapmans blaues Humusennitrosit), so muß auch in diesem Molekül eine Atomgruppierung mit tertiar-tertiär gebundenen C-Atomen angenommen werden.

Es sei mir noch gestattet, der „Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft“ für die zur Beschaffung von Ausgangsmaterialien bewilligten Mittel meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Über Alkyl- und Alpharylwanderung bei der Reduktion von Nitrobenzoylphenylhydrazenen.

Von GEORG LOCKEMANN.

Aus der chemischen Abteilung des Instituts für Infektionskrankheiten
„Robert Koch“ in Berlin.

Bei den gemeinsam mit O. Liesche¹⁾ ausgeführten Untersuchungen über die isomeren Äthyliden-phenylhydrazine war es gelungen, durch Einwirkung von Benzoylchlorid bei Gegenwart von völlig trockenem Pyridin ein Benzoylderivat darzustellen, das sich bei

¹⁰⁾ Ber. 44, 3657 [1911]. ¹¹⁾ Fr. Müller, Arch. d. Pharm. 258, 369 [1900].

¹⁾ Otto Liesche: Beiträge zur Kenntnis der Phenylhydrazone des Acetaldehyds und des Acetons. Dissertation, Leipzig 1904. G. Lockemann und O. Liesche, Lieb. Annal. 342, 14 [1905].

⁴⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) 13, II, 184 [1904]; Chem. Zentr. Bl. 1904, II, 954.

⁵⁾ Ber. 35, 2995 [1902] u. 42, 1502 [1909]; Ber. v. Schimmel & Cie. 1903, I, 84.

⁶⁾ Schimmeis Ber. 1903, I, 85.

⁷⁾ Inaug. Diss., Leipzig 1923. ⁸⁾ Liebigs Ann. 421, 320 [1920].

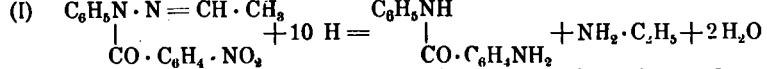
⁹⁾ Act. Helv. chim. 4, 505 [1921] und 5, 345 u. 923 [1922].

näherer Untersuchung als das α -Benzoyl- β -äthyliden-phenylhydrazin vom Schmelzpt. 89–90° erwies. Jedoch lieferten beide Isomere (α -Hydrazone, alkalibeständig, vom Schmelzpt. 98–101°, β -Hydrazone, säurebeständig, vom Schmelzpt. 56–57°) ein und dasselbe Benzoylderivat, welches unter Berücksichtigung der bei der Benzoylierung herrschenden Bedingungen (die Benzoylchlorid-Pyridin-Mischung hat stets sauren Charakter) als das Derivat des β -Hydrazons zu betrachten ist. Eine Annahme, mit der auch die Lage der Schmelzpunkte übereinzustimmen scheint.

Versuche, durch Anwendung stärkerer Basen als Pyridin (Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd) zu einem Benzoylderivat des α -Hydrazons zu gelangen, führten in allen Fällen unter Abspaltung der Äthylidengruppe zu Di- und Tribenzoyl-Verbindungen des Phenylhydrazins. Auch die von Th. Lobe nstein²⁾ ausgeführten Versuche, durch gleichzeitige Anwendung von Pyridin und anorganischen Basen (geglühtem Kaliumcarbonat, trockenem Ammoniakgas, wässriger Natronlauge) das Ziel zu erreichen, verließen ergebnislos. Es wurden entweder Benzoylderivate des Phenylhydrazins erhalten oder das Hydrazon blieb überhaupt unverändert.

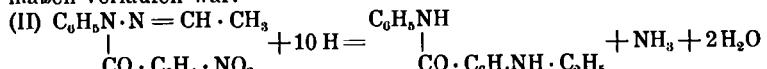
Es erschien nicht ausgeschlossen, durch Verwendung eines Säurechlorids von etwas anderem Charakter und anderer Reaktionsfähigkeit noch zu einem Derivat des α -Hydrazons zu gelangen. Als solches wurde zunächst das p-Nitrobenzoylchlorid gewählt. Unter Ausschluß von jeglicher Spur Wasser gelang es Lobe nstein, bei Gegenwart von Pyridin ein p-Nitrobenzoyl-äthyliden-phenylhydrazin vom Schmelzpunkt 116–116,5° zu gewinnen. Sind die Reagentien nicht aufs sorgfältigst getrocknet, so bildet sich kein Nitrobenzoylderivat des Hydrazons, sondern das Säurechlorid setzt sich mehr oder weniger vollständig in p-Nitrobenzoësäureanhydrid und Salzsäure um. Aber auch hier gelang es immer nur, ein einziges Nitrobenzoylderivat darzustellen.

Zum sicheren Nachweis, daß in der erhaltenen Verbindung die Nitrobenzoylgruppe an den α -Stickstoff gebunden ist, wurde sie der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure unterworfen. Dabei hätte man erwarten sollte, daß sich als Reduktionsprodukte p-Aminobenzanilid und Athylamin bilden würden, gemäß der Reaktionsgleichung:

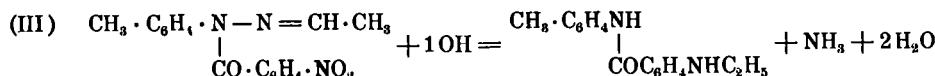


Es wurde nun bei der Reduktion eine kristallinische Verbindung erhalten, die bei 135,5–136,5° schmolz, jedoch mit dem synthetisch dargestellten p-Amino-benzanilid vom Schmelzpt. 137–138° eine erhebliche Schmelzpunktserniedrigung (109–111°) gab. Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Werte deuteten auf eine Verbindung, in der noch eine Äthylgruppe mehr enthalten ist. Diese Äthylgruppe konnte entweder an den in der Verbindung verbleibenden α -Stickstoff der Hydrazingruppe oder an den Stickstoff der zur Amino-reduzierten Nitrogruppe des Benzoylrestes getreten sein. Im ersten Falle würde sich p-Amino-benz-äthylanilid, im zweiten p-Äthyl-amino-benzanilid gebildet haben.

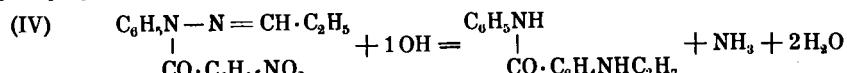
Beide Verbindungen wurden synthetisch dargestellt, und es zeigte sich die überraschende Tatsache, daß das Reaktionsprodukt identisch war mit p-Äthylamino-benzanilid. Das wurde auch noch dadurch erhärtet, daß die Verbindung durch Behandlung mit rauchender Salzsäure im Bombenrohr (12 Stunden auf 130°) in p-Äthylaminobenzosäure und Anilin zerlegt wurde. Hiermit war also bewiesen, daß die Reduktion des α -p-Nitrobenzoyl- β -äthyliden-phenylhydrazins folgendermaßen verlaufen war:



Der Vollständigkeit halber wurde auch in einem besondern Versuche festgestellt, daß sich als Nebenprodukt Ammoniak und nicht



Als weiteres Beispiel untersuchte J. Kali kow sky das p-Nitrobenzoylderivat des Propyliden-phenylhydrazins. Auch hier trat bei der



²⁾ Theodor Lobe nstein: Beiträge zur Kenntnis von Hydrazonen. Dissertation, Leipzig 1909.

³⁾ H. Schiff, Lieb. Annal. 210, 217 [1881].

⁴⁾ v. Miller u. Plöchl, Berichte 25, 2020 [1892].

⁵⁾ G. Schultz, Berichte 16, 2600 [1883]. W. v. Miller, Berichte 25, 2072 [1892].

⁶⁾ Hans Ende: Isomerieerscheinungen bei Phenylhydrazonen und Oximen. Dissertation, Leipzig 1909.

Athylamin gebildet hatte. Es ist also bei der Reduktion der Äthylidenrest von dem Hydrazinstickstoff als Äthyl an den Stickstoff der in die Aminogruppe übergehenden Nitrogruppe hinübergetreten.

Für die Erklärung dieses eigenartigen Vorganges bieten sich zwei Möglichkeiten: Die Reaktion kann entweder intramolekular verlaufen, indem die entstehende Äthylgruppe von dem als freies Ammoniak austretenden Hydrazinstickstoff zu dem in derselben Molekel befindlichen Stickstoff der in eine Aminogruppe übergehenden Nitrogruppe des Benzoyls wandert, oder intermolekular, indem in der sauren Reduktionslösung zunächst Acetaldehyd von der Hydrazingruppe hydrolytisch abgespalten wird, dieser dann mit der naszierenden Aminogruppe des Benzoyls eine Äthyliden-amino-Verbindung, eine sogenannte Schiff'sche Base³⁾ bildet, die unter Wasserstoffaufnahme in die Äthylaminobenzoyl-Verbindung übergeht. Für beide Annahmen lassen sich Gründe und Gegengründe anführen. Von den aus aromatischen Aminen und aliphatischen Aldehyden entstehenden Schiff'schen Basen ist bekannt⁴⁾, daß zwar einige (Formaldehyd- und Isovaleraldehyd-Verbindungen) zu den normalen Alkylaminen reduzierbar sind, daß aber gerade die aus Acetaldehyd entstehenden Verbindungen sogleich aus dem normalen in den doppelmolekularen Zustand von aldolartigem Charakter übergehen und sich nicht zu Athylaminoverbindungen reduzieren lassen. Äthylidenanilin gibt z. B. beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Anilinabspaltung Chinaldin⁵⁾.

So verliefen auch die von H. Ende⁶⁾ angestellten Versuche, durch Reduktion eines Gemisches von Nitrobenzanilid, Nitro- oder Aminobenzoësäure einerseits und Acetaldehyd anderseits die entsprechenden Äthylaminoverbindungen zu erhalten, ergebnislos. Es entstanden vielmehr Produkte, die für die Schiff'schen Basen charakteristische Farbenreaktion⁷⁾ (Rotviolettfärbung mit bichromathaltiger Salpetersäure und allmählicher Übergang in helleres Rot) gaben und bei längerer Behandlung mit dem Reduktionsgemisch zu ölichen Schmieren verharzten.

Diese im früheren Beckmann'schen Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführten Untersuchungen habe ich neuerdings wieder aufgenommen und im Verein mit einigen Mitarbeitern in der chemischen Abteilung des Instituts „Robert Koch“ in Berlin weitergeführt.

An einigen Beispielen wurde geprüft, ob die geschilderte Reaktion auch eintreten würde, wenn es sich um das Nitrobenzoylderivat eines Äthyliden-phenylhydrazins von etwas anderer Zusammensetzung handelt, oder auch wenn statt des Äthylidens ein anderer aliphatischer oder auch aromatischer Aldehydrest an die Hydrazingruppe gebunden ist.

Nach E. G. Laws und N. V. Sidgwick⁸⁾ verhält sich das Äthyliden-p-tolylhydrazin gegenüber schwachen Säuren und Basen ähnlich wie das Äthyliden-phenylhydrazin, das nach Lockemann und Liesche⁹⁾ durch Einwirkung von wenig Säure (schweflige Säure) in das niedrigschmelzende β -Hydrazon, durch Einwirkung von wenig Lauge (Natronlauge, Ammoniak) in das hochschmelzende α -Hydrazon übergeht. H. Kügler¹⁰⁾ konnte bei dem Äthyliden-p-tolylhydrazin die Angaben von Laws und Sidgwick im allgemeinen bestätigen. Es wurden zwei Isomere vom Schmelzpt. 102 bis 103,5° (α -) und 72–73° (β)-festgestellt¹¹⁾, die aber noch leichter zersetzblich sind als das Äthylidenphenylhydrazin. Mit p-Nitrobenzoylchlorid und trockenem Pyridin wurde das α -p-Nitrobenzoyl- β -äthyliden-p-tolylhydrazin vom Schmelzpt. 149–150° gewonnen. Dieses ging nun bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure, wie zu erwarten war, tatsächlich in das p-Äthylaminobenz-p-Toluid vom Schmelzpt. 167 bis 168° über (Formel III):



Reduktion die erwartete Reaktion ein, indem sich p-Propylaminobenzanilid bildete (Formel IV):



⁷⁾ H. Schiff, Lieb. Annal. 210, 217 [1881].

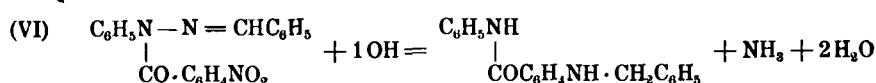
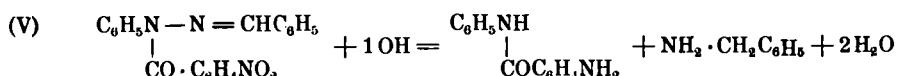
⁸⁾ E. G. Laws u. N. V. Sidgwick, Journ. of the Chem. Soc. 99, 2085 [1911].

⁹⁾ G. Lockemann u. O. Liesche, Lieb. Annal. 342, 27 [1905].

¹⁰⁾ Hermann Kügler: Zur Kenntnis der Reduktionsprodukte von Tolylhydrazonen. Dissertation, Berlin 1923.

¹¹⁾ Laws und Sidgwick machen über die Schmelzpunkte keinerlei Angaben.

Und schließlich wurde noch als Beispiel eines rein aromatischen Hydrazons das Benzyliden-phenylhydrazin von H. Rein¹²⁾ näher geprüft. Von diesem Hydrazon wurden die drei isomeren p-, m-, o-Nitrobenzoylderivate dargestellt und der Reduktion unterworfen.



Während unter Verwendung von verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub die Reaktion bei der p-Nitrobenzoyl-Verbindung vorwiegend, bei den m- und o-Verbindungen ganz im Sinne der Gleichung V verlief, trat unter Anwendung von Essigsäure statt der Schwefelsäure die Umsetzung zu einem erheblichen Prozentsatz (p- 60%, m- 35%, o- 42%) gemäß der Gleichung VI ein.

Über das Ergebnis der dann weiter angestellten Versuche, durch welche der Verlauf der hier mitgeteilten Reaktionen im einzelnen aufgeklärt wurde, werde ich an anderer Stelle berichten.

Über Strukturassoziation.

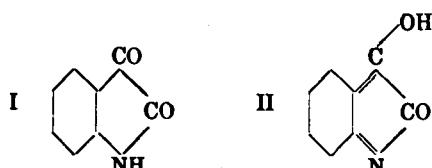
Von GUSTAV HELLER.

Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig.

Unsere Kenntnisse über die Assoziation von Molekülen in Lösungen beruhen auf der Bestimmung des Molekulargewichts durch E. Beckmann, K. Auwers u. a., wobei sich ergeben hat, daß manche Stoffe, namentlich hydroxylhaltige, die Neigung haben, sich zusammenzuschließen. Bevorzugt ist die Bildung von Doppelmolekülen, wie sich bei zahlreichen Phenolen in schmelzendem Naphthalin, Alkoholen der Terpenreihe in Benzol (W. Biltz) usw. zeigt; aber auch organische Säuren weisen in diesem Medium, ebenso in Nitrobenzol und siedendem Benzol Bimolarität auf und einfache Alkohole der Fettreihe vermögen sich zu mindestens 4–5 Mol. zusammenzuschließen, wie beim Methylalkohol nachgewiesen wurde.

Ferner sind namentlich Amide und Anilide durch starke Assoziationsfähigkeit ausgezeichnet, wobei drei und vier Moleküle zusammentreten können. Manche Lösungsmittel begünstigen aber den Zusammenschluß nicht, und man hat natürlicherweise das in solchen Medien gefundene Molekulargewicht als das normale betrachtet, wobei Unstimmigkeiten bisher nicht vorgekommen zu sein scheinen.

Vor einigen Jahren¹⁾ war es mir gelungen, das Isatal darzustellen, welches dem Iastin I seiner Zusammensetzung und seinen Eigen-

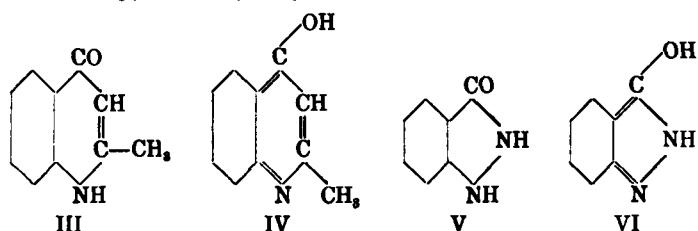


schaften nach isomer ist und für welches die Formel II am besten den Tatsachen entsprach. Die Substanz besitzt aber in schmelzendem Phenol und Veratrol, auch in siedendem Eisessig das dreifache Molekulargewicht. Es wurde infolgedessen zwar auf ein starkes Assoziationsvermögen der Substanz geschlossen, doch schien das kein Hindernis zu sein, die Verbindung als monomolekular anzusehen, da sie einerseits wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht bezüglich der Assoziationsfähigkeit in anderen Lösungsmitteln geprüft werden konnte, so daß Monomolekularität in anderen Medien nicht ausgeschlossen ist, andererseits aber als entscheidender Grund angesehen wurde, daß die Substanz 6° niedriger schmilzt als das isomere Isatin, da bisher kein Fall bekannt ist, daß eine trimolekulare Verbindung niedriger schmilzt als man es für das einfache Molekül erwarten sollte.

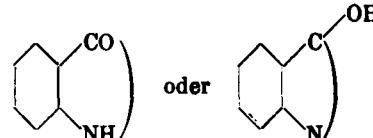
Diese Verhältnisse finden nun eine interessante Beleuchtung durch den Umstand, daß hier nicht das einzige Paar einer neuen Art von Isomerie vorliegt. Es gehört ferner hierher γ-Ketohydrochinaldin III und γ-Oxychinaldin IV, sowie das neuerdings näher studierte o-Hydra-

Hierbei konnten als Reaktionsprodukte neben Aminobenz-anilid, Benzylamin und Ammoniak auch die drei isomeren Benzylamino-benzanilide nachgewiesen werden (Formel V u. VI):

zinobenzoësäureanhydrid (3 Keto 1,3 dihydroindazol) V von E. Fische und Benzoisopyrazolon (3 Oxyindazol) VI von Thode.



Wie man sieht, haben diese verschiedenen Substanzen das gemeinsam, daß in ihnen die Gruppierung



vorkommt. Diese Tatsache ist deshalb besonders bemerkenswert, weil die erste Anordnung auch im Indigo vorliegt, welcher ebenso wie Isatin bei zahlreichen Reaktionen erhalten wird, also jedenfalls eine bevorzugte Gruppierung ist. Die einzelnen Substanzen stehen demnach im Verhältnis von p-Lactam und p-Lactim zueinander. Nun weiß man aber von den o-Lactamen und Lactimen, daß zwar Derivate beider Formen existieren, daß aber nur eine Substanz in freiem Zustande in der Regel bekannt ist. Auch für die Verbindungen der Parareihe wird man gleiche Beweglichkeit des Wasserstoffatoms anzunehmen haben, wenn man sich die Identität von Benzolazo-α-naphthol und α-Naphthochinonphenylhydrazon nach Zincke und Bindewald, sowie die Tautomerieerscheinungen der Phtaleine, Nitrosophthalone, Indophenole, Indamine und ähnlicher Substanzen vor Augen hält. Die Verschiebbarkeit des Wasserstoffatoms ist aber bei diesen Verbindungspaaren nur in geringem Maße vorhanden. Am stärksten ist sie noch bei den Körpern der Chinaldinreihe ausgeprägt, da beide Substanzen in dasselbe γ-Chlorchinaldin mittelst Chlorphosphor übergeführt werden können. Bei den anderen Paaren konnte das Lactam bisher nicht in das Lactim oder umgekehrt verwandelt werden²⁾. (Dafür auch hier, wie meist in der organischen Chemie, die Grenzen keine starren sind, geht daraus hervor, daß bei einem vierten Paar — 8-Oxy-2-phenylindazol und sein Isomeres — die Zusammengehörigkeit der Formen eine engere ist. Die beiden Substanzen lassen sich in reinem Zustande darstellen, doch ist die eine Verbindung die beständiger, welche beim Aufbewahren oder häufigen Umkristallisieren der Präparate schließlich allein erhalten wird³⁾). Aus diesem Grunde scheidet die Substanz für die weitere Besprechung aus.)

Die Verhältnisse fanden nun eine Klärung, als auch bei den anderen Substanzen das Molekulargewicht bestimmt wurde, wobei sich zeigte, daß alle drei p-Lactime: Isatol, Oxyindazol und auch das lange bekannte γ-Oxychinaldin trimolekular assoziiert sind. In Kampfer nach Rast wurden hierfür scharfe Zahlen erhalten; doch ist ein Unterschied im Zusammenschluß vorhanden. Während Isatol auch in Phenol trimolekular ist, zeigt Oxyindazol darin vorwiegend Bimolekularität, was auch als beginnende Dissoziation aufgefaßt werden kann, Oxychinaldin ist auch in siedendem Aceton trimolar, zeigt aber schon in verdünnter Kämpferschmelze beginnende Dissoziation und hat in Phenol das einfache Molekulargewicht.

In dieser Tendenz der Moleküle zum dreifachen Zusammenschluß dürfte demnach der Grund dafür liegen, daß die p-Lactime als selbstständige Formen beständig sind, und die Tautomerie verlorengegangen ist. Es hat also den Anschein, als ob für diese Fälle eine neue Art von Assoziation vorliegt, durch welche die p-Lactimform als gesonderte

¹²⁾ Herbert Rein, Über die Reduktion der Nitrobenzoylderivate des Benzylidenphenylhydrazins. Dissertation, Berlin 1923.

¹⁾ B. 49, 2757 [1916].

²⁾ Bei der Nitrosierung des Oxyindazols entsteht ein Derivat der isomeren Form.

³⁾ B. 55, 2680 [1922].