

säureäther Veranlassung zur Befestigung der doppelten Bindung geben, ist durch die Beobachtung von mir und Tutein¹⁾ zu beseitigen, dass die Monooxytetrahydrotrephthalsäure sich ganz ähnlich wie die Succinylobernsteinsäure verhält.

434. Adolf Baeyer, R. Jay und L. Jackson: Die Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. August.)

Knorr und Bülow²⁾ haben durch Kochen von Succinylobernsteinsäureäther mit Phenylhydrazin, Toluol und etwas Essigsäure verschiedene nicht näher untersuchte Substanzen erhalten, von denen die eine — Diphenylzinsuccinylobernsteinsäureester genannte — die Zusammensetzung eines doppelten Phenylhydrazons des Succinylobernsteinsäureäthers besitzt.

Die Reaction verläuft viel einfacher, wenn man das Phenylhydrazin ohne Zusatz von Essigsäure in alkoholischer Lösung einwirken lässt, indem dabei nur der eben genannte Körper von gelber Farbe neben einem isomeren von weißer Farbe entsteht.

Zur Darstellung dieser beiden Substanzen verfährt man nach einer von uns aufgefundenen und später von G. von Brüning verbesserten Methode folgendermaassen:

Zu einem Gemisch von 5 g fein zerriebenem Succinylobernsteinsäureäther und 15 ccm absolutem Alkohol werden 4.2 g Phenylhydrazin zugesetzt — es können übrigens auch grössere Mengen genommen werden. Nachdem auf dem Wasserbade erwärmt worden ist, bis vollständige Lösung eingetreten, überlässt man die Flüssigkeit 3 bis 4 Tage sich selbst, filtrirt das alsdann abgeschiedene Gemenge des weißen und gelben Körpers ab und kocht dasselbe mit Alkohol aus. Beim Abköhlen des Filtrates scheidet sich der weiße Körper ab, der durch mehrmaliges Umkristallisiren aus demselben Lösungsmittel rein erhalten wird. Der gelbe Körper, welcher in Alkohol so gut wie unlöslich ist, wird durch wiederholtes Auskochen damit gereinigt. Die ursprüngliche Mutterlauge liefert bei längerem Stehen und allmählichem Versetzen mit Wasser noch weitere Mengen beider Sub-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2178.

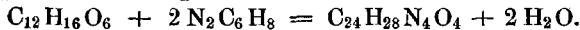
²⁾ Diese Berichte XVII, 2053.

stanzen. Aus 80 g wurden auf diesem Wege in einer Operation 40 g des weissen Körpers erhalten.

Weisser Körper.

p-Benzoldishydrozono- $\text{A}^{2.5}$ -Dihydroterephthalsäureäther der folgenden Abhandlung.

Die Substanz hat die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$ und entsteht nach folgender Gleichung:



Succinyl- Phenyl-
bernsteinsäureäther. hydrazin.

Berechnet	Gefunden		
	Jay	Jackson	v. Brüning
C 66.05	—	66.01	66.00 pCt.
H 6.42	—	6.73	6.56 »
N 12.84	12.94	12.93	— »

Diese weisse Hydrazoverbindung ist in 15 Theilen siedendem, viel mehr kaltem Alkohol löslich und krystallisiert daraus in weissen Nadeln, die ziemlich beständig sind und erst nach Wochen gelblich werden. Wärme verträgt der Körper nicht, indem er sich sowohl beim Trocknen auf dem Wasserbad als beim Erhitzen in alkoholischer Lösung unter Bildung des isomeren Körpers gelb färbt. In Folge dieser Veränderlichkeit besitzt er auch keinen bestimmten Schmelzpunkt. Bei $135-140^{\circ}$ färbt er sich gelb, sintert bei 145° zusammen und schmilzt bei 165° unter Gasentwicklung. Gegen Säuren und Alkalien ist er unbeständig. Concentrirte Mineralsäuren lösen ihn in der Kälte mit rother Farbe. Ameisensäure und Essigsäure wirken ähnlich, Propionsäure löst ihn mit schwach rother Farbe, Valeriansäure farblos. Beim Erhitzen färbt sich letztere Lösung plötzlich gelb und scheidet dann Krystalle der isomeren gelben Verbindung ab. Alkoholisches Kali löst ihn unter Verseifung mit rother Farbe, Säuren scheiden Flocken ab.

Gelber Körper.

Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester von Knorr und Bülow.

p-Benzoldishydrozono- $\text{A}^{1.4}$ -Dihydroterephthalsäureäther der folgenden Abhandlung.

Diese Substanz ist in allen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass sie nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden konnte. Sie bildet dann ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver, welches bei 208° schmilzt und ohne Zweifel mit dem bei $205-206^{\circ}$ schmelzenden Product von Knorr und Bülow identisch ist. Das Verhalten des gelben Körpers gegen Säuren und Alkalien ist genau so wie das des weissen. Ebenso ist die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$ dieselbe.

Berechnet	Gefunden	
	Jackson	Knorr u. Bülow
C 66.05	65.43	65.65 pCt.
H 6.42	6.31	6.63 »
N 12.84	12.92	— »

Versetzt man eine alkoholische Lösung des weissen Körpers mit Eisenchlorid, so erhält man einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper, der mit dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Benzoldisazoterephthsäureäther identisch zu sein scheint. Eine wässrige Kupferacetatlösung giebt mit der Lösung des weissen Körpers in Alkohol die ebenfalls in der folgenden Abhandlung beschriebene bei 180° schmelzende Verbindung. Aeussere Verhältnisse nöthigten uns, die Arbeit an diesem Punkte abzubrechen.

435. Adolf Baeyer und G. von Brüning: Ueber die Constitution der Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 8. August.)

Bei der Wiederaufnahme der am Schlusse obiger Mittheilung beschriebenen Oxydationsversuche des weissen Körpers mit essigsaurem Kupfer begegneten wir zunächst der Schwierigkeit, dass die Producte der Reaction sich zwar im Aeasseren vollständig glichen, dabei aber bei den einzelnen Versuchen verschiedenen Schmelzpunkt und verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigten. Nach dem in der obigen Abhandlung beschriebenen Verfahren erhielten wir in der Regel den Körper vom Schmelzpunkt 180° , sowie die Verhältnisse aber etwas anders gewählt wurden, bildeten sich ganz ähnliche Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen 155 und 180° lagen.

Schliesslich fanden wir nach zahlreichen Versuchen, dass hier eine ähnliche Umlagerung stattfindet, wie bei dem Uebergang der weissen Hydrazoverbindung in die gelbe, und dass der Körper vom Schmelzpunkt 155° der weissen, der vom Schmelzpunkt 180° der gelben Hydrazoverbindung entspricht.

**Das Oxydationsproduct der weissen Hydrazoverbindung.
Benzoldisazo- $\text{A}^{2,5}$ -Dihydroterephthsäureäther.**

Um die eben besprochene Umlagerung aus der Reihe der weissen in die der gelben Hydrazoverbindung zu verhindern, muss man das Wasser ausschliessen.