

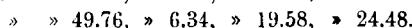
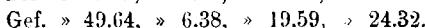
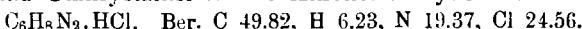
236. Heinrich Brunner und Karl Eiermann: Ueber die Einwirkung halogensubstituirter aliphatischer Verbindungen auf Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Im Anschluss an die von Heinrich Leins und dem Einen von uns ausgeführte Untersuchung¹⁾ über die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin haben wir dieselbe zunächst wiederholt, eingehender verfolgt und sodann auf andere halogensubstituirte Verbindungen ausgedehnt.

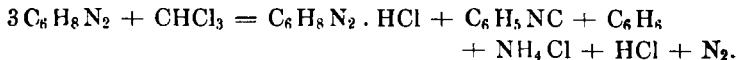
1. Chloroform und Phenylhydrazin.

2.5 g Phenylhydrazin wurden in 25 g Chloroform in einem Glaskolben gelöst und derselbe mit einem Gasentwickelungsrohr versehen; ohne dass erwärmt wurde, schieden sich bald glänzende Blättchen von Phenylhydrazinchlorhydrat aus, die nach dem Auswaschen mit Aether und Umkristallisiren aus Alkohol analysirt wurden.



Bald nach dem Ausscheiden der Krystalle entwich Stickstoff und zeigte sich ein intensiver, wieder verschwindender Geruch nach Isonitril, was zu der Annahme führte, letzteres werde durch gleichzeitig sich bildende Salzsäure verseift. Das Gemisch wurde destillirt; bei 80° ging eine nach Benzol riechende Flüssigkeit über, die durch Nitrieren und darauf folgende Reduction zu Anilin sich auch als solches zu erkennen gab; bei 180° destillirt Anilin über. Um das Phenylcarbylamin nachzuweisen, wurde eine neue Probe des Chloroform-Phenylhydrazin-Gemenges nach dem Auftreten des Isonitril-Geruches und Abfiltriren des Phenylhydrazinchlorhydrates noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und einer Destillation unterworfen. Nachdem das bei 80° abermals übergehende Benzol entfernt war, wurde das bei 100° erhaltene Destillat mit Bleicarbonat erhitzt, filtrirt und eingedampft; es schieden sich nach dem Erkalten glänzende Nadeln von Bleiformiat aus.

Die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:

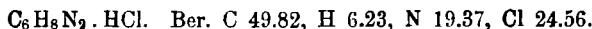


2. Tetrachlorkohlenstoff und Phenylhydrazin.

Auch diese, bereits von Heinrich Leins und dem Einen von uns begonnene Untersuchung wurde weiter verfolgt. 3.3 g Phenyl-

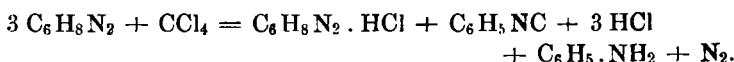
¹⁾ Diese Berichte 30, 2581.

hydrazin, mit 1.6 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt, schieden bald glänzende Blättchen von Phenylhydrazinchlorhydrat aus, deren Analyse nach dem Reinigen folgende Zahlen ergab:



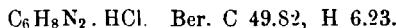
Gef. » 49.72, » 6.43, » 19.55, » 24.44.

Die Krystalle schmolzen bei 208° und gaben mit Traubenzucker das charakteristische Glucosazon. Als weitere Einwirkungsproducte wiesen wir Stickstoff, Phenylcarbylamin, Salzsäure und Anilin nach; die Menge des letzteren war so bedeutend, dass sie nicht allein aus zersetztsem Isonitril stammen konnte, sodass der Verlauf der Reaction folgender sein wird:



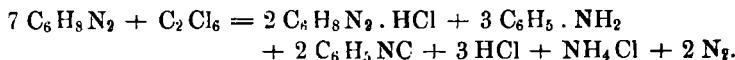
3. Hexachlorkohlenstoff und Phenylhydrazin.

12 g Hexachlorkohlenstoff, in 50 ccm Aether gelöst, wurden zu 26 g Phenylhydrazin gegossen. Auch hier schied sich nach einiger Zeit bei 208° schmelzendes Phenylhydrazinchlorhydrat aus.



Gef. » 49.67, » 6.33.

Der Verlauf der Reaction ist analog demjenigen zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Phenylhydrazin:



4. Aethylenchlorid und Phenylhydrazin.

8 g Aethylenchlorid wurden zu 2.5 g Phenylhydrazin gegossen; es schieden sich bald Krystalle von Phenylhydrazinchlorhydrat aus, die sich auf Zusatz von Aether vermehrten.



Gef. » 49.60, » 6.39.

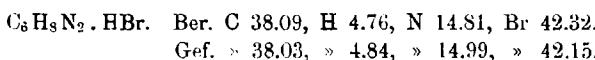
5. Trichloreessigsäureäthylester und Phenylhydrazin

in ätherischer Lösung geben ebenfalls nach kurzer Zeit Krystalle von salzaurem Phenylhydrazin neben einem weissen, krystallinischen und einem orangefarbenen Körper, über deren Natur der Eine von uns mit Herrn v. Borosini in Bälde berichten wird, ebenso wie über die Einwirkung von Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid auf Phenylhydrazin.

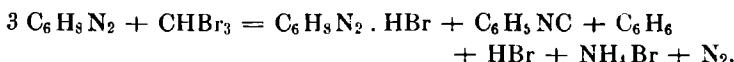
6. Versuche mit Hexachlorbenzol und Benzolhexachlorid waren, wie zu erwarten, erfolglos.

7. Bromoform und Phenylhydrazin.

45 g Bromoform und 5 g Phenylhydrazin gaben nach längeren Stehen eine ziemlich bedeutende Ausscheidung weisser, perlmutterglänzender Krystalle von Phenylhydrazinbromhydrat.



Gleichzeitig wiesen wir die Bildung von Isonitril, Benzol und Stickstoff nach, was folgender Reaction entspricht:



8. Aethylenbromid und Phenylhydrazin.

Da sich Bromoform ganz analog dem Chloroform verhielt, so war zu erwarten, dass auch Aethylenbromid sich ähnlich wie Aethylenchlorid verhalten würde. C. D. Harries¹⁾ hat hierüber bereits Versuche angestellt, jedoch Resultate erzielt, welche mit unseren Beobachtungen nicht übereinstimmen. Er constatirte, dass Aethylenbromid in der Kälte nur sehr langsam auf Phenylhydrazin einwirkt, dass aber beim Erwärmen eine so stürmische Reaction eintritt, dass dieselbe bis zur Verkohlung führt. Harries erhitzte daher 3 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Aethylenbromid, mit dem siebenfachen Volum Alkohol verdünnt, 10 Stunden lang auf dem Wasserbade. Es schieden sich grosse Mengen krystallinischer Verbindungen ab, welche Harries für ein Gemisch der Hofmann'schen Aethylenbasen erkannte und aus dem er mit Sicherheit durch fractionirte Krystallisation Diäthylentriphenylhydrazin gewinnen konnte.

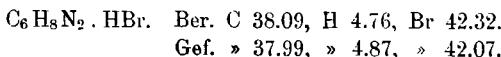
Wir suchten nun zunächst festzustellen, in welchem Verhältnisse Aethylenbromid und Phenylhydrazin auf einander einwirken und mischten zu dem Zwecke

1.	1 Mol.	Phenylhydrazin	mit	1 Mol.	Aethylenbromid.
2.	2 »	»	»	1 »	»
3.	3 »	»	»	1 »	»
4.	1 »	»	»	2 »	»
5.	1 »	»	»	3 »	»

Alle fünf Mischungen wurden gleichzeitig auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 2 und 3 trat bereits nach drei Minuten eine heftige, bis zur Verharzung führende Reaction ein, bei 1 erst nach fünf Minuten, und als nach Eintritt der Reaction das Gemisch vom Wasserbade entfernt wurde, hörte dieselbe auf. In der Mischung 4 begann nach drei Minuten, in der Mischung 5 schon nach zwei Minuten eine

¹⁾ Diese Berichte 26, 1865.

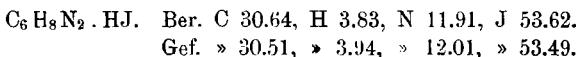
Ausscheidung von Phenylhydrazinbromhydrat, ohne dass, selbst nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Erwärmen, eine heftige Reaction eintrat.



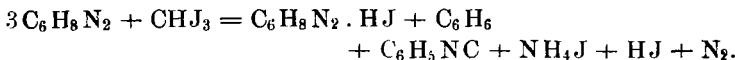
Unter obigen Bedingungen verhält sich demnach das Aethylenbromid genau so wie das Aethylchlorid.

9. Jodoform und Phenylhydrazin.

19 g Jodoform, in Aether gelöst, mit 6 g Phenylhydrazin versetzt. Nach zweistündigem Stehen war der Kolben mit weissen Krystallen angefüllt; werden diese von der Flüssigkeit getrennt und letztere nochmals mit Aether versetzt, so scheiden sich neue Mengen derselben ab; sie sind Phenylhydrazinjodhydrat:

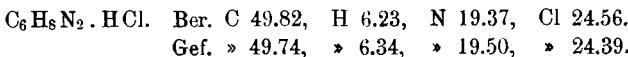


Unter den Einwirkungsproducten erkannten wir ferner Isonitrit, Benzol, Jodwasserstoff und Stickstoff, sodass auch diese Reaction derjenigen mit Chloroform und Bromoform entspricht:

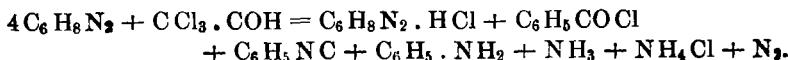


10. Chloral und Phenylhydrazin.

Als Hermann Reisenegger¹⁾ Chloral mit Phenylhydrazin vermischte, constatirte er eine äusserst stürmische, ein halbverkohltes Product liefernde Reaction. Um dieselbe zu mässigen, verdünnte er das Phenylhydrazin mit der zehnfachen Menge Aether und liess das Chloral allmählich unter Abkühlen zufliessen. Als Product erhielt er weisse Krystalle, deren grosse Zersetzung kein näheres Studium zuliess. Wir traten der Frage abermals näher und arbeiteten wie folgt: Das Chloral wurde mit der 25-fachen Menge Aether verdünnt und allmählich zu dem Phenylhydrazin gefügt; die Flüssigkeit färbt sich gelb, es entwich Stickstoff und nach vorübergehender Trübung schieden sich Krystalle von salzaurem Phenylhydrazin ab.



In der von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit konnten wir Isonitrit, Anilin und Benzoylchlorid nachweisen, letzteres durch Ueberführung in Benzoësäure. Der Verlauf der Reaction dürfte nachstehender Gleichung entsprechen:



¹⁾ Diese Berichte 16, 661.

Diese Arbeit war bereits seit einem Jahre beendet, als H. Causse¹⁾) eine Mittheilung über den gleichen Gegenstand machte; wir werden auf seine, von den unseren völlig verschiedenen Resultate später zurückkommen.

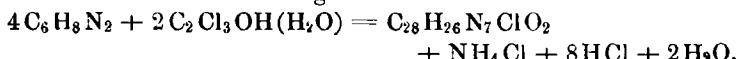
11. Chloralhydrat und salzaures Phenylhydrazin.
Verbindung $C_{28}H_{26}N_7ClO_2$.

1.25 g salzaures Phenylhydrazin wurden in wenig Wasser gelöst und eine Lösung von 1 g Chloralhydrat in Wasser zugefügt. Das Gemisch färbt sich sofort gelb, dann braun und schied bei gelindem Erwärmen ein braunes Harz unter gleichzeitiger Bildung von viel Salzsäure aus. Das nach dem Erkalten fest gewordene Harz wurde pulverisiert und bis zum Entfernen der Salzsäure mit Wasser ausgewaschen. Es hinterblieb ein rothbrauner Körper, der sich leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin löst und unlöslich in Wasser und Aether ist. Alle Versuche, ihn krystallisiert zu erhalten, scheiterten. Aus seiner Lösung in Chloroform fällt Aether ihn mit gelbrother Farbe; löst man ihn in Alkohol oder Eisessig und setzt schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser hinzu, so fällt er in orangefarbenen Flocken aus. Beim Erwärmen auf 140° fängt er an, sich zu bräunen und beginnt bei 145° zu verkohlen. Mit Salpetersäure erwärmt, giebt der Körper Pikrinsäure; mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, entweicht zuerst Ammoniak, dann tritt starker Isonitrilgeruch auf. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht ebenfalls Ammoniak, Anilin und Isonitril.

Die Analyse des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Körpers ergab die Formel $C_{28}H_{26}N_7ClO_2$.

$C_{28}H_{26}N_7ClO_2$. Ber. C 63.69, H 4.93, N 18.56, Cl 6.73.
Gef. » 63.59, 63.62, » 5.02, 4.88, » 18.93, 18.76, » 6.91.

Die Reaction verläuft folgendermaassen:



Acetyl derivat, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$.

Versuche, dasselbe durch Erhitzen der Substanz mit Acetylchlorid darzustellen, scheiterten. Demgemäss wurden zu seiner Darstellung 5 g des Körpers und 10 g entwässertes Natriumacetat mit soviel Essigsäureanhydrid versetzt, bis die Mischung flüssig wurde und darauf am Rückflusskühler $\frac{3}{4}$ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die in Wasser gegossene Reactionsmasse schied sich als braunes, bald erstarrendes Oel ab, das durch mehrmaliges Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt wurde. Das Derivat bildet ein hellbraunes, nicht krystallisirendes Pulver.

¹⁾ Bull. Soc. chim. Paris 17—18, No. 11, 547.

Eine zweite Darstellung wurde mit dem weiter unten beschriebenen Silbersalz ausgeführt; 5 g desselben wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler $\frac{3}{4}$ Stunden lang zum Sieden erhitzt; die rothbraune Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Chlorsilber getrennt und in Wasser gegossen. Die weitere Reinigung erfolgt wie vorhergehend.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_3O)_2$.	Ber. C 62.83,	H 4.91.
(I)	Gef. » 62.63,	» 4.84.
(II)	» » 62.69,	» 5.08.

Benzoylderivat (I), $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_7H_5O)_2$.

5 g Substanz wurden mit 4 g Benzoylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich, die dunkelbraune Flüssigkeit alsdann in Wasser gegossen, worauf sich ein braunes Oel abschied. Behufs Entfernung der Benzoësäure wurde dasselbe mit ganz verdünntem Ammoniak erwärmt und mit Wasser ausgewaschen; es hinterblieb das Product als eine hellbraune, amorphe Masse, die sich in Eisessig, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Benzol löst, ohne aus ihnen zu krystallisiren. Der Körper wurde zur Reinigung wiederholt in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt; er bildet ein hellbraunes Pulver.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_7H_5O)_2$.	Ber. C 68.57,	H 4.62.
	Gef. » 68.75,	» 4.82.

Benzoylderivat (II), $C_{28}H_{20}N_7ClO_2(C_7H_5O)_6$.

Um zu erfahren, ob unter Umständen nicht mehr Benzoylgruppen einführbar seien, wurde ein neuer Versuch angestellt und 5 g Substanz mit 10 g Benzoylchlorid unter Druck am Rückflusskühler, dessen oberes Ende mit einer in Quecksilber tauchenden Glasküvette versehen war, eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nachdem keine Salzsäure mehr entwich, wurde die dunkelbraune Flüssigkeit in Wasser gegossen und wie oben, unter I angegeben, gereinigt. Hellbraunes Pulver.

$C_{28}H_{20}N_7ClO_2(C_7H_5O)_6$.	Ber. C 72.98,	H 4.34.
	Gef. » 72.83,	» 4.46.

Unter diesen Umständen waren demnach sechs Benzoylgruppen eingetreten.

Silbersalz, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2Ag_2$.

Die alkoholische Lösung der Substanz wurde mit einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt, der hellbraune Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2Ag_2$.	Ber. Ag 29.15.	Gef. Ag 28.93.
------------------------------	----------------	----------------

Aethyläther, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$.

5 g Silbersalz wurde mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodäthyl versetzt, das Ganze mit Alkohol verdünnt und eine Stunde lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt in Wasser gegossen, abfiltrirt und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt, da Versuche, den Aether zur Krystallisation zu bringen, erfolglos blieben. Hellgelbes Pulver.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_2H_5)_2$. Ber. C 65.79, H 5.83.

Gef. » 66.00, » 5.67.

n-Propyläther, $C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_3H_7)_2$.

5 g Silbersalz, 3 g n-Propyljodid und etwas Propylalkohol wurden eine Stunde lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Reinigung wie beim Aethyläther; gelbes Pulver.

$C_{28}H_{24}N_7ClO_2(C_3H_7)_2$. Ber. C 66.77, H 6.22.

Gef. » 66.60, » 6.30.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

5 g Substanz wurden mit 4 g Phosphorpentachlorid im Chlorcalciumbade eine Stunde lang auf 110° erhitzt und die Masse sodann mit Wasser ausgekocht. Es hinterblieb eine hellbraune Substanz, die durch Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt und bei 60° getrocknet wurde. Es geht aus der Analyse hervor, dass zwei Hydroxylgruppen der Verbindung durch Chlor versetzt wurden.

$C_{28}H_{24}N_7Cl_3$. Ber. C 59.57, H 4.25, Cl 18.79.

Gef. » 59.40, » 4.40, » 18.60.

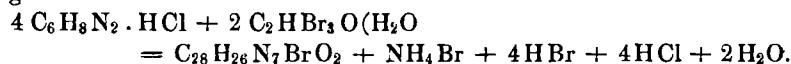
12. Bromalhydrat und salzaures Phenylhydrazin.**Verbindung $C_{28}H_{26}N_7BrO_2$.**

2 Mol. Bromalhydrat, in Wasser gelöst, wurden zu einer wässrigen Lösung von 4 Mol. salzaurem Phenylhydrazin gefügt. Es schied sich bald ein gelbes Oel ab, das beim Erwärmen Bromwasserstoff entwickelte, sich dann harzartig zusammenballte und beim längeren Erwärmen mit Wasser hellbraune Flocken bildete. Die Substanz löst sich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Aether, Benzol und Ligroin. Durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser hinterblieb ein hellgelbes Pulver, das nicht krystallisirbar war. Es verhält sich in jeder Beziehung wie das Einwirkungsprodukt von Chloralhydrat. Mit Salpetersäure behandelt entsteht Pikrinsäure; mit alkoholischer Kalilauge Ammoniak, Anilin und Isonitril.

$C_{28}H_{26}N_7BrO_2$. Ber. C 58.74, H 4.54, Br 13.98, N 17.13.

Gef. » 58.68, » 4.57, » 14.01, » 17.31.

Es ist demnach die gleiche Reaction wie mit Chloralhydrat eingetreten:



Die völlige Analogie mit dem aus Chloralhydrat entstandenen Körper erhellt ferner aus nachfolgenden Derivaten, deren Darstellung wie bei den vorstehend beschriebenen erfolgte.

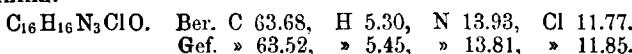
Analysen.

		Berechnet pCt.	Gefunden pCt.
Acetyl-Derivat hellbraun, amorph	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_7\text{BrO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$	C 58.54 H 4.57	C 58.50 H 4.77
Benzoyl-Derivat hellbraun, amorph	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_7\text{BrO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$	C 70.23 H 4.18	C 70.03 H 4.30
Silbersalz hellbraun, amorph	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_7\text{BrO}_2\text{Ag}_2$	Ag 27.48	Ag 27.28
Aethyläther gelb, amorph	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_7\text{BrO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	C 61.15 H 5.41	C 61.16 H 5.64
n-Propyläther gelb, amorph	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_7\text{BrO}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	C 62.19 H 5.95	C 61.99 H 6.00
		C 55.17	C 55.00
Einwirkung von Phosphorpentachlorid	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_7\text{BrCl}_2$	H 3.94 Cl 11.65 Br 13.13	H 4.00 Cl 11.45 Br 13.13

13. Butylchloralhydrat und salzaures Phenylhydrazin. Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{ClO}$.

2 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat, in Wasser gelöst, wurden zu einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Butylchloralhydrat gegeben und ganz gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit trübt sich, nimmt eine orangerothe Färbung an und scheidet beim Erkalten ein ebenso gefärbtes Oel und einen rothen Körper ab. Löst man denselben, sowie das Oel, in Aether und lässt letzteren auf einem Uhrglase verdunsten, so zeigt sich ein sehr schöner Polychroismus, indem die Substanz von gelb bis violet durch alle Farbtöne des Spectrums passirt, und es gelingt manchmal, die Farben der Reihe nach auf dem Uhrglase zu fixiren. Nach einigem Stehen an der Luft verwandelt sich das Oel in eine dunkelgrüne, metallisch glänzende Masse, die oft in den prächtigen Farben der Insektenflügel schillert. Wir verfuhren schliesslich so, dass das Gemisch von Butylchloralhydrat und salzaurem Phenylhydrazin bis zum Ausscheiden eines blaugrünen Harzes erwärmt wurde. Dasselbe löst sich in Alkohol, Eisessig und Phenol, schwer in Benzol, Ligroin und Aether. Wasser scheidet den Körper aus & einen Lösungen in braunen Flocken ab; krystallisiert konnte er nicht erhalten werden; sein ganzes Verhalten stimmt mit dem aus Chloralhydrat und Bromalhydrat erhaltenen überein. Beim Erwärmen mit

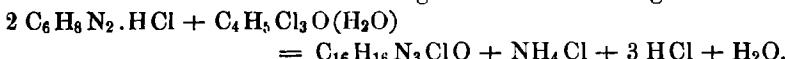
alkoholischer Kalilauge entweicht Ammoniak und tritt Isonitrilgeruch auf; mit Zinkstaub erhitzt, entsteht ebenfalls Ammoniak, Isonitril und Anilin.



Die in Phenollösung ausgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt diese Formel.

Ber. 301.5. Gef. 295.7.

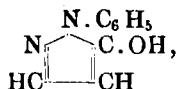
Offenbar entsteht die Verbindung nach der Gleichung:



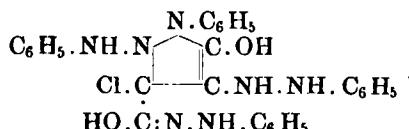
Nachstehende Derivate wurden nach den oben beschriebenen Methoden gewonnen:

		Analysen.	
		Berechnet	Gefunden
		pCt.	pCt.
Acetyl-Derivat hellbraun, amorph	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{ClO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$	C 62.88 H 5.24	C 62.87 H 5.45
Benzoyl-Derivat dunkelbraun, amorph	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{ClO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$	C 72.37 H 4.56	C 72.20, 72.22 H 5.00, 4.70
Silbersalz hellbraun	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{ClOAg}$	Ag 26.47	Ag 26.17
Aethyläther hellgelb	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{ClO}(\text{C}_2\text{H}_5)$	C 65.55 H 6.07	C 65.51, 65.50 H 5.53, 6.20
n-Propyläther hellgelb	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{ClO}(\text{C}_3\text{H}_7)$	C 66.47 H 6.41	C 66.29 H 6.64
Einwirkung von Phosphorpentachlorid	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}_2$	C 60.00 H 4.69 Cl 22.19	C 59.81 H 4.80 Cl 22.00

Es ergibt sich aus Vorhergehendem, dass Chloralhydrat und Bromalhydrat in gleicher und Butylchloralhydrat in ganz ähnlicher Weise auf Phenylhydrazin einwirken, und es ist die Gleichung:
 $2 \text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}(\text{OH})_2 + 4 \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = \text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_7\text{Cl}_2\text{O}_2 + 5 \text{HCl} + \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, nach welcher Chloralhydrat beziehungsweise Bromalhydrat reagieren, wohl so zu deuten, dass ein Derivat des 1-Phenyl-5-pyrazolons, dem Knorr¹⁾ die Phenolform,

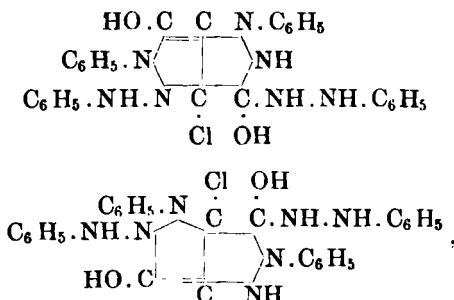


zuertheilt, entsteht:



¹⁾ Diese Berichte 28, 706.

Es ist nun wohl anzunehmen, dass die Reaction bei dieser Gruppierung nicht stehen bleibt, und dass durch weitere Ringschliessung ein achtgliedriger Tetraazonring entsteht, demgemäss die neue Verbindung einer der Formeln:



entspricht; beide ergeben gleichzeitig Phenol- (2-OH) und Imin-Formel (4-NH). Die Wasserstoffatome der beiden Hydroxyle sind, wie aus den Derivaten hervorgeht, durch Silber, Alkohol- und Säure-Radicale vertretbar und werden bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid durch zwei Chloratome ersetzt; dass neben diesen Hydroxylen noch 4 NH-Gruppen vorhanden sind, geht aus den Hexabenzoylderivaten hervor, in denen die Benzoylgruppe die Phenol- und die Imin-Wasserstoffatome ersetzt hat, was der Thatsache entspricht, dass Benzoylchlorid mit Phenylhydrazin leicht ein Dibenzoylphenylhydrazin bildet.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass auch Causse die Einwirkung von Chloral auf Phenylhydrazin studirt hat; er erhielt ein Chlordiphenylglyoxal, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}$.

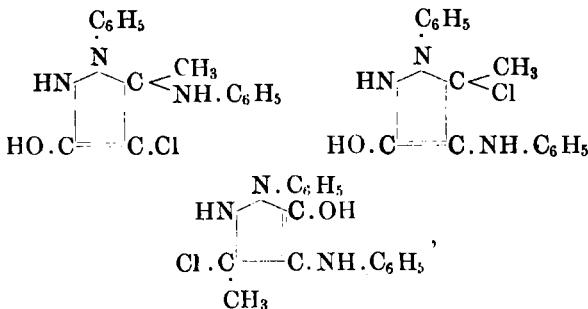
Da Causse unter ganz anderen Bedingungen als wir arbeitet, und bei diesen complicirten Reactionen je nach dem Verfahren völlig verschiedene Körper entstehen, so kann es nicht unsere Aufgabe sein, die Arbeit Causse's hier weiter heranzuziehen; nur darauf müssen wir aufmerksam machen, dass Causse keine seiner Verbindungen völlig durchanalysirte, sondern sich mit der Bestimmung von Kohlenstoff und Chlor oder, bei dem chlorfreien Hydral, mit der Kohlenstoff- und Stickstoff-Bestimmung begnügte.

Nach der Gleichung:

$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{H}(\text{OH})_2 + 2\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{ClO} + 2\text{HCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, vollzieht sich die Einwirkung von Butylchloralhydrat auf Phenylhydrazin. Analog den obigen Körpern und der Einwirkung von Croton-säure auf Phenylhydrazin¹⁾ könnte auch hier ein Derivat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidons entstehen; da aber Körper dieser Klasse

¹⁾ Diese Berichte 25, Ref. 526.

basische, diejenigen des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidons auch saure Eigenschaften besitzen, so könnte die eine oder andere der Formeln:



dem Einwirkungsproducte zukommen. Dieselben ergeben, den Derivaten entsprechend, ein Hydroxyl, welches durch Chlor, oder dessen Wasserstoff durch Silber, Alkohol- und Säure-Radicale ersetzbar ist, während durch Benzoylchlorid gleichzeitig noch die beiden Wasseroxydationsatome der Imidogruppe ersetzt werden.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im Mai 1898.

237. P. Walden: Ueber Autoracemisirung.

(Eingegangen am 2. Juni.)

In meinen vorangegangenen Mittheilungen¹⁾ ist wiederholt erwähnt worden, mit welcher Leichtigkeit die halogensubstituierten Bernsteinsäuren, Propionsäuren, Phenylessigsäuren und Isopropylphenylessigsäuren ihre Aktivität beim Erwärmen oder unter unerheblich geänderten Versuchsbedingungen vermindern, bezw. ganz einbüßen, so zeigt, um nur einen Fall herauszugreifen, der *d*-Brombernsteinsäure diisobutylester, frisch bereitet und nicht destillirt, eine Dichte $d_{20} = 1.2394$, und eine Drehung

^{4 vac}

($l = 1 \text{ dcm}$): $\alpha_D = + 29.20^\circ$, also $[\alpha]_D = + 23.56^\circ$. Nach dem erstmaligen Fractioniren im verdünnten Luftraum ($b = 30 \text{ mm}$) sank die Drehung, für $l = 1 \text{ dcm}$, auf $\alpha_D = + 13.2^\circ$, um beim drittmaligen Fractioniren herabzugehen auf $\alpha_D = + 3^\circ$ (für $l = 1 \text{ dcm}$), wobei die Dichte ebenfalls auf $d_{20} = 1.1726$ fiel. Es tritt also sehr

^{4 vac}

leicht Inaktivirung in Folge von Zersetzung der Substanz ein. Dass dem zu Folge das Studium dieser Körper ein sehr erschwertes und die Angaben über die physikalischen Eigenschaften oft sehr schwankend

¹⁾ Diese Berichte 26, 210; 28, 1287, 2766; 29, 133; 30, 3146.