

272. Eug. Bamberger: Notizen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Ich theile im Nachfolgenden einige unter sich in keinem Zusammenhang stehende Beobachtungen — meist älteren Datums — mit, in der Voraussetzung, dass sie vielleicht für den Einen oder Andern von Interesse sind.

Acetylierung von α -Naphthylamin.

Gattermann erwähnt in einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾, dass er α -Naphthylamin zum es zu charakterisiren, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in α -Acetnaphtalid umgewandelt habe, das den Schmp. 159° ergab. Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass dieses Verfahren zu Irrthümern Anlass geben kann. Man erhält nämlich bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von α -Naphthylamin (1 Mol.-Gew.) in Essigsäureanhydrid (2.5—3 Mol.-Gew.) neben der bekannten Acetylverbindung sehr erhebliche Mengen (über 50 pCt. der verwendeten Base) eines etwa 30° niedriger schmelzenden Körpers, welcher beim Erwärmen mit Kalilauge zu Acetnaphtalid (Schmp. 159°) verseift wird und das bisher unbekannte Diacetylderivat, $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_3O)_2$, darstellt.

0.2552 g Subst.: 0.6933 g CO_2 , 0.1302 g H_2O .0.2530 g Subst.: 0.6865 g CO_2 , 0.1331 g H_2O .

0.1507 g Subst.: 9 ccm N (25°, 722 mm).

0.1894 g Subst.: 10.9 ccm N (24°, 725 mm).

 $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_3O)_2$. Ber. C 74.00, H 5.73, N 6.17.

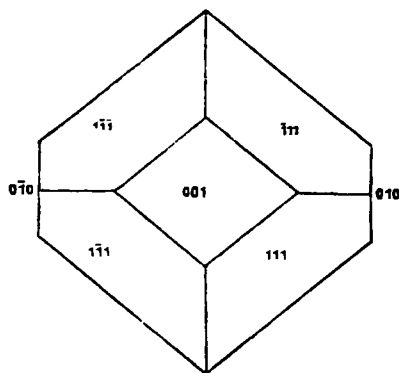
Gef. » 74.09, 74.00, » 5.67, 5.84, » 6.27, 6.11.

Dieses bei 128—129° schmelzende und in Ligroin oder Alkohol bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte schwer lösliche Naphtylamin-derivat ist durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; bei langsamer Ausscheidung erscheint es in prachtvollen, wasserhellen, glasglänzenden Säulen, über welche Hr. Prof. Grubenmann Folgendes mittheilt:

System: rhombisch.

(111). (010). (001) — $P \propto P \propto O P$. $110 - \bar{1}\bar{1}0 = 100^\circ 30'$ $110 - \bar{1}10 = 79^\circ 30'$ $111 - \bar{1}1\bar{1} = 131^\circ 30' \text{ (appr.)}$ $111 - 001 = 129^\circ$

Die Grösse von (001) OP wechselt stark. Die optische Axenebene liegt \parallel (100) $\propto P \propto$.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1157.

β -Naphtylamin und Anilin liefern bei gleichartiger Behandlungsweise zwar ebenfalls Diacetylderivate, indess in nicht annähernd so grossem Betrage wie α -Naphtylamin.

Benzolsulfonirung von $\alpha\alpha$. Alkylphenylhydrazinen.

Die bekannte Hinsberg'sche Methode der Trennung primärer und secundärer Basen (erstere geben alkalilösliche, letztere alkalionlösliche Benzolsulfonylderivate) ist nicht immer zuverlässig. Wenn man $\alpha\alpha$. Methylphenylhydrazin mit Benzolsulfochlorid und Aetzlauge schüttelt, so entsteht neben dem normalen, alkalilöslichen Reactionsproduct¹⁾ $C_6H_5.N(CH_3).NH(SO_2.C_6H_5)$ vom Schmp. $131.5-132^\circ$ ein alkalionlösliches, welches sich als Dibenzolsulfonyl-Methylphenylhydrazin erwies²⁾ und welches sich leicht aus dem fertigen Monacylderivat herstellen lässt, wenn dasselbe der Schotten-Baumann'schen Reaction unter Anwendung von Benzolsulfochlorid unterworfen wird. Es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol reichlich in glänzend weissen, harten Prismen vom Schmp. $169-170^\circ$ und ist leicht in Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Weingeist löslich. Heisses alkoholisches Kali verseift es zur monobenzolsulfonirten Base.

0.1573 g Subst.: 0.3250 g CO_2 , 0.0643 g H_2O .

0.1152 g Subst.: 0.2389 g CO_2 , 0.0490 g H_2O .

0.1806 g Subst.: 0.1537 g $BaSO_4$.

0.1249 g Subst.: 8.2 ccm N (21° , 717 mm).

$C_6H_5.N(CH_3).N(SO_2.C_6H_5)_2$.

Ber. C 56.71, H 4.47, S 15.92, N 6.97.

Gef. » 56.35, 56.55, » 4.54, 4.71, » 16.18, » 7.02.

Das Mengenverhältniss von Mono- und Di-Acylverbindung, welches bei der Benzolsulfonirung erhalten wird, hängt natürlich von den Versuchsbedingungen ab.

Aethylphenylhydrazin verhält sich wie sein Homologes. Auch hier entsteht neben dem (noch unbekannten) alkalilöslichen Benzolsulfoäthylphenylhydrazid — dasselbe bildet weisse, bei 96° schmelzende Nadeln, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwer in Ligroin löslich — das nicht salzbildende Diacylderivat. Es krystallisirt aus Alkohol oder Ligroin beim Abkühlen reichlich in Form weisser, gezackter Nadeln vom Schmp. $140-141^\circ$.

0.1818 g Subst.: 0.3873 g CO_2 , 0.0804 g H_2O .

0.1357 g Subst.: 9.6 ccm N (21° , 722 mm).

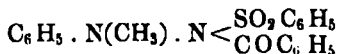
$C_6H_5.N(C_2H_5).N(SO_2.C_6H_5)_2$. Ber. C 57.70, H 4.81, N 6.73.

Gef. » 58.10, » 4.91, » 7.58.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 372.

²⁾ Der Versuch ist von Hrn. Stiegelmann ausgeführt worden. Ein kleiner Fehler in den Analysenergebnissen hat ihn an der richtigen Interpretation des Vorgangs verhindert. (Vergl. seine Dissertation S. 116.)

Schüttelt man eine verdünnte, ätzalkalische Lösung von Benzolsulfonmethylphenylhydrazin mit Benzoylchlorid, so scheidet sich sehr bald ein krystallinisches Product aus, welches aus erkaltendem Alkohol in flachen, benzoëssäureähnlichen Nadeln vom Schmp. 119° anschiesst und ohne Zweifel das Diacylderivat von der Formel



darstellt.

Die Hinsberg'sche Methode ist also — zum mindesten bei asymmetrischen Alkylphenylhydrazinen — mit Vorsicht anzuwenden¹⁾.

Nachweis von Hydroxylamin.

Es war mir vor einigen Jahren darum zu thun, kleine Mengen dieser Substanz nachzuweisen und zwar auf charakteristischere Weise, als dies mit den üblichen Mitteln (Fehling's Lösung, Sublimat und Aetzlauge . . .) möglich ist. Ich suchte nach einer auf der Atomgruppe (NH.OH) beruhenden Farbreaction und fand eine solche, indem ich das Hydroxylamin in Benzhydroxamsäure verwandelte und letztere durch die bekannte, violette Eisenreaction identificirte. Das von Lossen angegebene Verfahren zur Darstellung dieser Säure erwies sich für diagnostische Zwecke als unbrauchbar, vielleicht, weil bei der Behandlung von Hydroxylamin mit Benzoylchlorid und Soda neben der Monobenzhydroxamsäure die, keine Eisenreaction gebende, Dibenzhydroxamsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} < \begin{array}{l} \text{N.O.COC}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array})$, Benzylester der Benzhydroxamsäure) in allzu reichlicher Menge entsteht.

Diesem Uebelstand kann man leicht abhelfen, indem man das Natriumcarbonat durch das Acetat ersetzt; auf solche Weise ist es möglich, noch Spuren von Hydroxylamin in einer Flüssigkeit scharf zu erkennen. Das nachfolgende Verfahren dürfte nicht nur charakteristischer, sondern auch erheblich empfindlicher sein, als die bisher üblichen:

Die zu prüfende (meist mineralsaure) Lösung wird mit überschüssigem Acetat vermischt und mit einer Spur Benzoylchlorid, das man zweckmässig mit einem feinen Glasstab einführt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs, d. h. etwa eine Minute geschüttelt; darauf setzt man etwas verdünnte Salzsäure²⁾ und einige Tropfen

¹⁾ Seitdem diese Beobachtungen im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, sind Erfahrungen ähnlicher Art von Solonina mitgetheilt worden (Chem. Centralblatt 1897 (II) 848), worauf mich der Herr Redacteur dieser Zeitschrift freundlichst aufmerksam machte.

²⁾ Damit dadurch das störende Roth des Ferriacetats zum Verschwinden gebracht wird; man vermeide einen unnütz grossen Ueberschuss an Salzsäure.

Ferrichloridlösung hinzu. Enthielt die Flüssigkeit Hydroxylamin, so erscheint eine violettere Färbung, besonders deutlich erkennbar, wenn man durch den Inhalt des Reagensglases von oben nach unten auf eine weisse Folie hinabsieht.

Begreiflicher Weise ist die Reaction nicht nur dem Hydroxylamin selbst, sondern auch seinen β -Substitutionsproducten (z.B. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$) eigen; in der Regel wird aber eine Verwechslung mit solchen nicht zu befürchten sein.

Es darf indess nicht verschwiegen werden, dass diese Farbenerscheinung durch Anwesenheit gewisser Substanzen verhindert wird; ein negatives Ergebniss spricht also nicht unbedingt für die Abwesenheit des Hydroxylamins.

Nachweis und Abscheidung von Aldehyden und Ketonen.

Für diese Zwecke benutze ich seit einer Reihe von Jahren das nach der Bamberger-Kraus'schen Vorschrift ¹⁾ sehr leicht zugängliche Paranitrophenylhydrazin, welches ich auch den Fachgenossen empfehle. In der Regel füge ich die wässrige Lösung des Chlorhydrats der — wenn möglich ebenfalls wässrigen — Lösung des Untersuchungsobjects hinzu; ist dies Verfahren nicht angängig, so kommt die freie Base in alkoholischer, essigsaurer etc. Lösung zur Anwendung.

Das Paranitrophenylhydrazin dürfte vor dem für gleiche Zwecke benutzten *p*-Bromphenylhydrazin und vor dem Semicarbazid vielleicht den Vorzug besitzen, dass sich die ihm entsprechenden Hydrazone im Allgemeinen nicht nur durch Krystallisationsfähigkeit, sondern auch durch angenehme Löslichkeitsverhältnisse auszeichnen.

Manche *p*-Nitrophenylhydrazone sind so stark sauer, dass sie sich in wässrigen Aetzlaugen auflösen; derartige Salzlösungen sind intensiv gefärbt: die des Aceton- und des Acetaldehyd-Nitrophenylhydrazons sind tiefroth ²⁾, die des Formaldehydnitrophenylhydrazons violetter; die *p*-Nitroosazone der Glucose und der Lactose werden mit tiefblauer Farbe von Natronlauge aufgenommen. (Vgl. die folgende Mittheilung von E. Hyde.)

Die Alkalisalze der *p*-Nitrophenylhydrazone vieler aromatischer Aldehyde und Ketone pflegen durch Wasser so stark hydrolytisch zerlegt zu werden, dass die Färbungen der Salze in wässrigen Laugen

¹⁾ Diese Berichte 29, 1834.

²⁾ Auch β -Formyl-, β -Acetyl-, β -Benzoyl-*p*-Nitrophenylhydrazin werden von wässrigen Aetzlaugen mit tiefrother Farbe aufgenommen. Vergl. die nachfolgende Mittheilung von E. Hyde.

entweder garnicht oder doch nur schwach zum Vorschein kommen; sie werden erst bei Zusatz von Alkohol stark bemerkbar. Das gilt z. B. für die Nitrohydrazone des Benzaldehyds, des *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyds, des Zimmtaldehyds, des Acetophenons und Benzophenons, des Phenanthrenchinons.

Vorzüglich eignet sich *p*-Nitrophenylhydrazin beispielsweise zum Nachweis und zur Abscheidung selbst ganz geringer Mengen von Aceton¹⁾ oder Formaldehyd; äusserst verdünnte, wässrige Lösungen reagiren noch bei Zusatz der salzsauren Base nach kurzem Stehen oder beim Anwärmen. Das bisher unbekannte Formaldehyd *p*-Nitrophenylhydrazon — zum Unterschied vom entsprechenden Phenylhydrazinderivat²⁾ normal zusammengesetzt — krystallisirt aus erkaltendem Benzol in moosartig gruppirten, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 181—182°. In Benzol und Alkohol selbst bei Siedetemperatur ziemlich schwer löslich. Kochendes Wasser nimmt es spärlich, aber merkbar auf und setzt es beim Erkalten in flimmernden Nadelchen ab.

0.2296 g Subst.: 0.4279 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

0.1277 g Subst.: 0.2399 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

0.1053 g Subst.: 25.2 ccm N (701 mm, 18°).

0.0560 g Subst.: 13.2 ccm N (709 mm, 16°).

CH₂: N₂H.C₆H₄.NO₂. Ber. C 50.91, H 4.24, N 25.45,
Gef. » 50.83, 51.22, » 4.21, 4.45, » 25.39, 25.35.

p-Nitrophenylhydrazin ist dem von E. Fischer³⁾ zur Erkennung von Zuckerarten empfohlenen *p*-Bromphenylhydrazin, welches sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren zersetzt, durch seine Haltbarkeit überlegen; ich bewahre ein Präparat schon mehr, als 7 Jahre unverändert auf.

Da diese Substanz in Zukunft vielleicht häufiger zum Nachweis von Ketoverbindungen Anwendung finden wird, so habe ich Hr. Hyde zur Darstellung einer grösseren Anzahl von *p*-Nitrophenylhydrazonen veranlasst, damit dieselben für Identificirungszwecke herangezogen werden können. Er berichtet darüber in der nachfolgenden Mittheilung.

¹⁾ Bamberger und Sternitzky, diese Berichte 26, 1306.

²⁾ Das normale Phenylhydrazon des Formaldehyds wird wenigstens nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten: s. Walker, diese Berichte 29, R. 777. Ueber die abnorm zusammengesetzten Hydrazone s. Wellington und Tollens, diese Berichte 18, 3300; Goldschmidt, diese Berichte 29, 1361 und Chem.-Ztg. 20, 306.

³⁾ Diese Berichte 24, 4221.

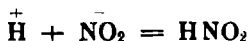
Demonstration des Massenwirkungsgesetzes, angewendet auf schwache Elektrolyte.

Die Concentration der in einer Essigsäurelösung enthaltenen Wasserstoffionen geht bekanntlich, entsprechend der Guldberg-Waage'schen Gleichung:

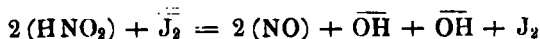
$$\frac{c_{(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)}} = k,$$

zurück, wenn man in diese Lösung Acetanionen ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) z. B. in Form von Kalium- oder Ammonium-Acetat einführt. Man pflegt die in der Herabminderung des elektrolytischen Dissoziationsgrades bestehende Wirkung gleichnamiger Anionen durch den Nachweis zu demonstrieren, dass Essigsäure ihre Lösungsfähigkeit für Ferrosulfid durch hinreichenden Zusatz von Kaliumacetat einbüsst.

Gelegentlich eines Vorlesungsversuches fand ich zufällig, dass sich dieses Phänomen eleganter am Verhalten der Essigsäure gegen Nitrite zeigen lässt: bei Anwesenheit genügender Mengen ihres Kalium- oder Ammonium-Salzes ist die Essigsäure nicht mehr befähigt, salpetrige Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen oder — genauer gesagt — die Reaction ¹⁾



findet in Folge unzureichender Mengen von Wasserstoffionen in so geringem Betrage statt, dass der Oxydationsvorgang



enorm verlangsamt ist und innerhalb einer gewissen Zeit nicht zur Wahrnehmung gelangt. Ich führe den Versuch in der Vorlesung auf folgende Weise aus:

Eine etwas Natriumnitrit, Jodkalium und Stärke enthaltende Lösung wird auf zwei Reagensgläser A und B vertheilt. Zu A giebt man einige Tropfen verdünnter Essigsäure, welche mit ihrem etwa 20-fachen Volum Wasser — zu B ebenfalls einige Tropfen Essigsäure, welche in gleicher Weise mit concentrirter Ammoniumacetatlösung verdünnt sind. A wird sofort blau, B bleibt längere Zeit farblos. Natürlich wird auch B sofort blau, wenn man nachträglich seinen Gehalt an H^+ -Ionen erhöht, also einige Tropfen einer Mineralsäure hinzufügt,

¹⁾ Ich nehme an, dass die Anionen (NO_2^-) nicht, wohl aber die elektrisch neutrale Molekel HNO_2 , welche beim Ansäuern von Nitritlösungen entsteht, zur Oxydation von Jodkalium befähigt ist. Je verdünnter die Lösung der HNO_2 , um so langsamer die Oxydation. Ist HNO_2 durch den Oxydationsvorgang verbraucht, so erneuert es sich durch Nachschub von Wasserstoffionen etc.

ebenso erfolgt Bläuung bei längerem Stehen. (Erklärung in der Fussnote.)

Diese säureschwächende Wirkung des Ammoniumacetats ist um so überraschender, als das Salz selbst saure Reaction zeigt.

Das Gemisch von Nitrit und Jodkalium lässt sich durch ein Gemenge von Jodid und Jodat ersetzen, doch gebe ich ersterem den Vorzug.

Demonstration der Umwandlung von Phenylhydrazin in Diazobenzol.

Für Vorlesungszwecke empfehle ich, als Oxydationsmittel Mercuri-acetat und als Indicator des erzeugten Diazosalzes α -Naphthylamin zu benutzen:

Man löse ein wenig Phenylhydrazin und etwas α -Naphthylamin in Eisessig und gebe einige Körnchen Quecksilberoxyd hinzu; fast momentan erscheint die intensiv violettrothe Farbe des Phenylazo-naphthylamins.

Ueber die sogenannte Benzilreaction.

(Nach einer Mittheilung von Roland Scholl.)

Ich habe vor vielen Jahren eine Farbreaction beschrieben, welche zum Nachweis gewisser 1,2-Diketone geeignet ist¹⁾; bei jener Gelegenheit deutete ich an, dass sich das Benzil abweichend von cyclischen Diketonen (wie Phenanthrenchinon, Chrysochinon, Retenchinon etc.) verhält. Hr. Prof. Scholl in Karlsruhe hat die beim Benzil obwaltenden Verhältnisse aufgeklärt und theilt mir darüber Folgendes mit:

Die von Laurent²⁾ bei der Entdeckung des Benzils aufgefunden violette Farbenreaction mit weingeistigem Kali ist bisher trotz ihrer Unsicherheit als Reaction auf reines Benzil angesehen worden. Arbeitet man nicht unter den von Liebermann und Homeyer³⁾ vorgeschriebenen einschneidenden Bedingungen (Einkochen einer Lösung von 4 Theilen Benzil und 1 Theil festem Aetzkali in überschüssigem absolutem Alkohol), sondern bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise, wie sie es für die von ihnen⁴⁾ beschriebene Reaction auf aromatische *o*-Diketone angegeben haben, dann bleibt die Färbung bei reinem Benzil aus, tritt aber, wie mich einige durch einen Misserfolg in der Vorlesung veranlasste Versuche belehrt haben, sofort ein, wenn man dem Benzil etwas Benzoïn beimengt, welches ja in dem ungereinigten Benzil häufig vorhanden ist, wodurch offenbar die unsicheren Angaben früherer Beobachter entstanden sind.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 18, 865.

²⁾ Ann. d. Chem. 17, 91 (1836). ³⁾ Diese Berichte 12, 1975.

⁴⁾ Bamberger, diese Berichte 18, 865.

Die nunmehr als Benzil-Benzoin-Reaction zu bezeichnende Reaction kann zum Nachweis für beide Verbindungen dienen, indem man die zu prüfende mit der andern, deren Reinheit man vorher durch einen besonderen Versuch festgestellt hat, in alkoholischer Lösung mischt und einige Tropfen Alkalilauge hinzufügt. Die sofort eintretende violette Farbe verschwindet beim Schütteln mit Luft, kehrt aber nach kurzem Stehen oder Erwärmen wieder zurück.

Die Vermuthung liegt nahe, dass durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Benzil-Benzoin-Gemisch eine chinhydronartige violette Verbindung gebildet werde, die durch Luftsauerstoff leicht zu Benzil oxydirt wird. Auch ihre *o*-Diketonreaction und die der »Benzilreaction« durch Liebermann und Homeyer gegebene Form beruhen dann gewiss auf demselben Vorgang, indem aus den *o*-Diketonen zunächst eine kleine Menge des betr. Benzoin's durch die Reducionswirkung des alkoholischen Kalis entsteht.

Zürich.

Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

278. Ellis Hyde: Zur Kenntniss des *p*-Nitrophenylhydrazins.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Aus den in der vorangehenden Mittheilung von E. Bamberger angeführten Gründen war es wünschenswerth, unsere Kenntniss von den Aldehyd- und Keton-Paranitrophenylhydrazonen zu erweitern. Ich habe dies gethan und die Gelegenheit benutzt, die so leicht zugängliche Hydrazinbase auch nach andern Richtungen eingehender zu charakterisiren.

p-Nitrophenylhydrazin-Pikrat.

Entsteht durch kurzes Erhitzen der berechneten Menge von der Base und Pikrinsäure in wässriger Lösung. Es krystallisirt aus Wasser in rothen Nadeln, die bei 119—120° schmelzen. Der Körper löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Ligroin und Benzol.

0.1043 g Sbst.: 25.0 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{12}H_{10}N_6O_9$. Ber. N 26.08. Gef. N 26.24.

β -Formyl-Verbindung, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$.

Entsteht durch zweistündiges Erhitzen gleicher Mengen von *p*-Nitrophenylhydrazin und Ameisensäure auf dem Wasserbade und bildet blass strohgelbe Nadeln vom Schmp. 182°. In den gewöhnlichen