

2.5-Dichlorterephthalsaures Anilin, $C_6H_2Cl_2(CO_2H, C_6H_5.NH_2)_2$.

Es bildet farblose Krystalle, welche bei raschem Erhitzen bei $170-175^\circ$ sich zersetzen und dann bei $204-205^\circ$ schmelzen. Bei 120° verlieren sie nach einigen Stunden alles Anilin; der Gewichtsverlust betrug 44.1 pCt., während dem Abspalten von 2 Molekülen Anilin 43.9 pCt. entsprechen.

$C_{20}H_{18}O_4N_2Cl_2$. Ber. N 6.65 Gef. N 6.78.

**Dichlordihydroterephthalsaures Anilin,
 $C_6H_4Cl_2(CO_2H, C_6H_5.NH_2)_2$.**

Die aus Succinylobernsteinsäureester erhaltene *p*-Dichlor- $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure verbindet sich mit zwei Molekülen Anilin zu einem farblosen, bei 180° schmelzenden Salz. Beim Erwärmen auf 120° verliert es nach einigen Stunden alles Anilin; Gewichtsverlust = 44.8 pCt.

$C_{20}H_{20}O_4N_2Cl_2$. Ber. N 6.61. Gef. N 6.78.

5-Nitroisophthalsaures Anilin, $C_6H_3(NO_2) < \begin{smallmatrix} CO_2H, C_6H_5.NH_2 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$.

Die 5-Nitroisophthalsäure verbindet sich mit einem Molekül Anilin. Das Salz (rasch erhitzt) schmilzt bei 165° , wird dann fest und schmilzt wieder bei $192-193^\circ$. Das Salz ist gleichfalls in Alkohol schwer löslich.

$C_{14}H_{12}O_6N_2$. Ber. N 9.31. Gef. N 9.33.

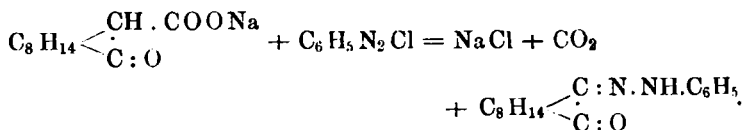
Genf, Universitätslaboratorium.

308. Mario Betti: Das Methylenphenylhydrazon des Camphers und dessen desmotrope Formen.

(Eingeg. am 4. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In der mit dem Methylen an ein negatives Radical gebundenen Gruppe, $.CH_2.CO.$, wie sie auch im Campher angenommen wird, lässt sich gewöhnlich an Stelle von Wasserstoff ein Azo- oder Hydrazon-Rest einführen; das ist auch beim Campher der Fall.

Zur Ausführung dieser Substitution ist es vorthailhaft, nicht vom Campher selbst oder vom Natriumcampher, sondern vielmehr von der Camphercarbonsäure oder deren Natriumsalz auszugehen, auf welches neutrale Diazoniumsalzlösungen nach folgender Gleichung einwirken:



Anilin (1 Mol.) wird in stark verdünnter Salzsäure (2 Mol.) aufgelöst, mit Eis gekühlt, Natriumnitrit (1 Mol.) in verdünnter Lösung eingetragen und hierauf Camphocarbonsäure (1 Mol.), in der entsprechenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, hinzugefügt. Unter Entwicklung von Kohlensäure scheiden sich langsam gelbe Flocken aus, welche nach 24 Stunden abfiltrirt werden. Aus dem Filtrat setzt sich noch mit der Zeit etwas von derselben Substanz ab.

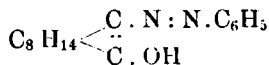
Das Rohproduct schmilzt zwischen 154 und 165°. Bei Behandlung mit Ligroin (40—75°) wird nur eine geringe Menge röthlicher, syrupöser Verunreinigungen gelöst, während der Schmelzpunkt auf ca. 165° steigt.

Aus heissem Alkohol krystallisirt die Substanz in dicken, braungelben Nadeln, die bei 180° schmelzen, aus der heissen Benzollösung scheiden sich kleine Krystalle von gleichem Schmp. (178—180°) aus. Auf Zusatz von Ligroin zu den Benzolmutterlaugen gewinnt man noch etwas Substanz, welche gleichfalls bei 180° schmilzt.

$C_{16}H_{20}N_2O$. Ber. C 75.00, H 7.81, N 10.93.

Gef. » 74.74, » 7.84, » 11.21.

Die Substanz ist in Aetzkalkalien unlöslich, deshalb ist wohl, in Uebereinstimmung mit den Ausführungen von Pechmann¹⁾, W. Wislicenus²⁾, Bamberger³⁾ und Anderen, die Existenz eines Wasserstoffatoms an dem die stickstoffhaltige Gruppe tragenden Kohlenstoffatome nicht anzunehmen. Andererseits lässt die Thatsache, dass die Substanz, in kalter Benzollösung mit absolut ätherischer Lösung von Eisenchlorid behandelt, eine tief rubinrothe Färbung zeigt, in ihr eine Hydroxylgruppe in $>C:C(OH)-$ Verkettung voraussetzen. Ich glaube daher, die bei 180° schmelzende Verbindung vorerst als eine Enolform, etwas als:



ansehen zu sollen.

Isomerisirung der bei 180° schmelzenden Verbindung.

Ist die obige Auffassung als Enolform richtig, so war, da doch der Campher und seine Derivate allgemein als Ketoformen angesprochen werden müssen, zu erwarten, dass auch die desmotrope Ketoform dieser bei 180° schmelzenden Enolform darstellbar sein werde. Zu dieser Ketisirung bot sich mit viel Aussicht auf Erfolg die Methode dar, welche von R. Schiff⁴⁾ in ähnlichen Fällen oft angewandt wurde und welche die Isomerisirung durch Zufügen kleiner

¹⁾ Diese Berichte 25, 3190.

²⁾ Diese Berichte 25, 3456.

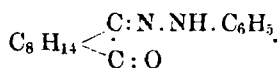
³⁾ Diese Berichte 27, 3201.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 601.

Mengen von Piperidin oder anderer, secundärer, aliphatischer Aminbasen bewirkt.

Der Erfolg entsprach den Erwartungen. Löst man die bei 180° schmelzende Enolform in Benzol und fügt eine Spur Piperidin hinzu, so scheiden sich alsbald Gruppen von kleinen, gelben Krystallen aus, welche nun aber genau bei 155° schmelzen. In trockenem Benzol gelöst, geben sie mit absolut ätherischem Eisenchlorid durchaus keine Färbung mehr. Eine solche tritt jedoch langsam, bisweilen nach einigen Stunden, bisweilen erst nach mehr, als 24 Stunden ein; sie entsteht sogleich, wenn man erwärmt oder wenn man das Eisenchlorid der noch nicht völlig erkalteten Benzollösung zusetzt, wodurch wohl eine partielle Enolisirung angezeigt wird.

Die neue, wie gesagt bei 155° schmelzende Verbindung ist unzweifelhaft die dem vorher beschriebenen Körper isomere Ketoform und da sie in Aetzkalkalien unlöslich ist, so glaube ich in ihr die Hydrazongruppe annehmen und ihr somit folgende Formel zutheilen zu müssen:



$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}^{1)}$. Ber. C 75.00, H 7.81.
Gef. » 74.89, » 8.23.

Die Ketoverbindung lässt sich unverändert aufbewahren oder aus trockenem Benzol umkrystallisiren, so lange nur noch eine ganz geringe, selbst unwägbare Spur von Piperidin zugegen ist, andernfalls steigt der Schmelzpunkt und die Eisenreaction stellt sich wieder ein. Zweimal aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt, wandelt sie sich wieder in das ursprüngliche, bei 180° schmelzende, mit Eisenchlorid sich färbende Enolisomere um. Die Ketoform ist in den Solventien etwas weniger löslich, als die Enolform.

Die Verschiedenheit der beiden Formen lässt sich auf folgende Weise klar demonstrieren. Eine trockne Benzollösung des reinen Enolisomeren wird in zwei Theile getheilt. Dem einen Theil setzt man so viel über geschmolzenem Kali getrocknetes Piperidin zu, als an der Spitze eines Schmelzpunktbestimmungsröhrchens hängen bleibt, und nach einigen Minuten fügt man zu beiden Theilen einen Tropfen ätherischer Eisenchloridlösung. Die eine Lösung wird alsbald tief roth, während die mit Piperidin behandelte farblos bleibt, und dieser Unterschied erhält sich stundenlang. Diese oft wiederholte Probe hat mir niemals versagt.

¹⁾ Die hier beschriebenen Substanzen zersetzen sich alle sehr rasch bei den Verbrennungen. Um gute Resultate zu erhalten, muss man mit dem Kupferoxyd gut vermischen und die Verbrennung langsam leiten.

Die beiden Isomeren zeigen unverkennbare Verwandtschaft mit den in letzterer Zeit bekannt gewordenen Keto-Enol-Desmotropenpaaren, welche nach derselben, hier angewandten Methode erhalten wurden. In den meisten Fällen jedoch wurde neben den beiden Hauptformen noch eine dritte, sogenannte Keto-Enol-Mischform beobachtet, und auch in meinem Falle hat sich eine solche erhalten lassen.

Keto-Enol-Mischform.

Wechselseitige Umlagerung der Isomeren.

Löst man das Enolisomere (Schmp. 180°) in heissem Eisessig, so krystallisiren beim Erkalten kleine gelbe Nadeln, welche nunmehr bei 167° schmelzen und die Eisenreaction zeigen. Ebenfalls bei 167° schmilzt das Product, das man erhält, wenn man der verdünnten, kalten, alkoholischen Lösung der Enolform (180°) verdünnte Kalilauge bis zur Trübung zusetzt. Fügt man hingegen einfach Wasser zu, so erhält man das ursprüngliche Enolisomere (180°) zurück.

Die entstandene Verbindung, welche wohl mit Knorr¹⁾ als ein allotropes Gemisch zu bezeichnen wäre, ist selbst in heisser Kalilauge unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit stark orangerother Farbe und wird aus dieser Lösung durch langsames Eingiessen in reines oder in alkalisch gemachtes Wasser in gelben Flocken abgeschieden, welche in rohem Zustande zwischen 154 und 159° , aus Benzol umkrystallisirt, bei 164° schmelzen und die Eisenreaction geben; aus Alkohol umgelöst, gehen sie, ebenso wie die Ketoform (155°), wieder in die reine Enolform (180°) zurück.

Die Enolform (180°), einige Zeit auf ihrem Schmelzpunkte erhalten und hierauf aus trockenem Benzol ungelöst, geht in die gleiche, bei 165° schmelzende Verbindung über, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, sich wieder in die ursprüngliche Enolform (180°) umwandelt. Durch theilweise Ketisirung beim Schmelzen der Enolverbindung hat sich somit ein Gleichgewichtszustand hergestellt²⁾, und die entstandene Mischform schmilzt bei 164 — 165° .

Geht man andererseits von der bei 155° schmelzenden Ketoform aus, so beobachtet man analoge Erscheinungen. Durch häufiges Umlösen aus Benzol strebt die Ketoform, unter theilweiser Enolisirung, obigem Gleichgewichtszustande zu und geht in die bei 165° schmelzende, die Eisenreaction gebende Mischform über.

Dieselbe bei 165° schmelzende Mischform bildet sich, wenn die Ketoform (155°) einige Zeit auf ihrem Schmelzpunkte erhalten und dann aus Benzol umkrystallisirt wird. Umgekehrt geht die Mischform (165°) auf Zusatz von Spuren von Piperidin sogleich in die reine, sich mit Eisenchlorid nicht färbende Ketoform (155°) über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 336.

²⁾ Vergl. z. B. Knorr, diese Berichte 30, 2387.

Das allelotrope Gemisch (165°) bildet auch, wie Anfangs bemerkt, das directe noch nicht umkrystallisirte Product der Synthese dieser Substanzen, sei es, weil hierbei beide Formen zugleich entstehen, sei es, durch den kaum zu vermeidenden Einfluss einer geringen Menge freier Natronlauge, welche, wie gesagt, die Enolform in die Mischform verwandelt.

Die Mischform (165°) ergab bei der Analyse:

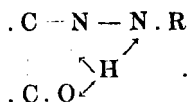
$C_{16}H_{20}N_2O$. Ber. C 75.00, H 7.81.

Gef. » 74.78, » 8.14.

Aus dem Vorgebrachten scheint mir zweifellos hervorzugehen, dass wir es hier mit einer Gruppe von Desmotrop-Isomeren des Campher-(methylen)-phenylhydrazons zu thun haben, und zwar:

1. Enolform, $C_8H_{14} \begin{cases} \text{C} : \text{N} : \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{C}(\text{OH}) \end{cases}$, Schmp. 180°. Eisenreaction zeigend.
2. Keto-Enol-Mischform, Schmp. 165°. Eisenreaction zeigend.
3. Ketoform, $C_8H_{14} \begin{cases} \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{C} : \text{O} \end{cases}$, Schmp. 155°. Eisenreaction nicht zeigend.

Einem Vorschlage von A. Claus¹⁾ folgend, könnte man die gegenseitigen Beziehungen dieser Substanzen durch folgendes Schema ausdrücken:



Wir dürfen nunmehr auch den Campher als eine tautomere Substanz betrachten, deren Keto-Enol-Desmotropie jedoch vorerst nur in bestimmten Abkömmlingen zu Tage tritt.

Uebrigens ist diese Vorstellung keine durchaus neue; dieselbe wurde für den Camphocarbonsäureester schon von Roser²⁾ und von Claisen³⁾ befürwortet, und Brühl⁴⁾ hat auf spectrometrischem Wege wahrscheinlich gemacht, dass der carbäthoxylirte Camphocarbonsäureester sich von der Enolform des Camphers ableitet.

Ich hoffe, noch mittels anderer Reactionen die tautomere Natur des Camphers nachweisen zu können; hierüber sowohl, als über die Derivate der hier berührten Substanzen und über die Ausdehnung dieser Reaction auf andere tautomere Verbindungen, behalte ich mir vor, Weiteres zu berichten.

Florenz. Juni 1899. Istituto di studi superiori.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 338. ²⁾ Diese Berichte 18, 3112.

³⁾ Bayer. Acad.-Ber. 20, 456. ⁴⁾ Diese Berichte 24, 3391 ff.; 3708 ff.