

wurde in Essigester aufgenommen, aus welcher Lösung 6 g Salz krystallisiert erhalten wurden.

0.1400 g Sbst.: 5.75 ccm N (14°, 722 mm).

0.0781 g Sbst.: 3.2 ccm N (15°, 723 mm).

$C_{16}H_{29}O_4N$ . Ber. N 4.66. Gef. N 4.57, 4.47.

Es lag somit ein saures Coniinsalz vor. Dasselbe wurde durch Schwefelsäure zerlegt und die ausgeätherte Säure auf ihr Drehungsvermögen untersucht; sie war inactiv.

Auch die Säure, die sich noch als Coniinsalz in den Mutterlaugen befand, zeigte keine Drehung.

Es sind somit sämtliche Versuche, die Cishexahydrophthalsäure in optisch-active Componenten zu spalten, gescheitert.

Zur Charakteristik der Cishexahydrophthalsäure mag noch angeführt werden, dass man durch Lösen von einem Mol.-Gew. derselben in 1 Mol.-Gew. titrirter Kalilauge ein saures Kaliumsalz darstellen kann, welches, mit 3 Mol. Wasser krystallisirend, in Form kleiner Nadeln erhalten wird.

0.1098 g Sbst.: 0.0356 g  $K_2SO_4$ .

0.0915 g Sbst.: 0.0295 g  $K_2SO_4$ .

0.0936 g Sbst.: bei 120°, 0.013 g Gewichtsverlust.

0.0625 g Sbst.: 0.1258 g  $CO_2$ , 0.0595 g  $H_2O$ .

$C_8H_{11}O_4K + 3H_2O$ . Ber. K 14.07,  $H_2O$  20.5, C 36.5, H 6.48.

Gef. » 14.45, 14.44, » 20.8, » 36.6, » 6.94.

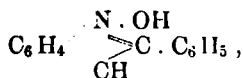
Die Cissäure unterscheidet sich somit in dieser Hinsicht von der Transsäure, von der kein bestimmtes saures Salz erhalten werden konnte.

Universität Zürich, October 1899.

#### 456. M. Henze: Versuche zur Darstellung des Phenylindoxyls.

(Eingegangen am 6. November.)

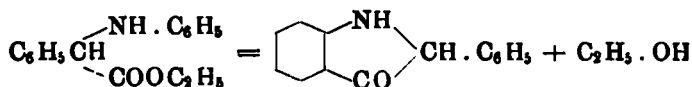
E. Fischer hat vor längerer Zeit durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Benzoinoxim einen Körper erhalten, den er als  $\alpha$ -Phenylindoxyl ansprach. (Diese Berichte 28, 585.) Später, namentlich als durch Reissert auch Derivate des am Stickstoff hydroxylierten Indols bekannt wurden, zog E. Fischer auch die zweite, noch mögliche Formulirung, nämlich die als *N*-Oxyphenylindol,



in Betracht. (Diese Berichte 29, 2062.) Die hierüber zur Entscheidung angestellten Versuche erlaubten jedoch keinen Schluss auf die Constitution.

Ich hatte gehofft, das Phenylindoxyl nach einer einwandsfreien synthetischen Methode zu erhalten; trotz vielfacher Versuche ist es mir leider nicht geglückt. Da jedoch einige erwähnenswerthe That- sachen hierbei resultirten, möchte ich diese mittheilen.

Den ersten Ausgangspunkt bildete die Anilidophenylessig- säure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$ , resp. deren Ester. Den letz- teren gewann ich durch Zusammenbringen von Bromphenylessigester, erhalten durch Bromirung der Phenylessigsäure nach Volhard, mit der doppelt berechneten Menge Anilin. Das Gemisch erstarrt sehr bald unter bedeutender Erwärmung. Zur Vollendung der Reaction wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und die Masse sodann in salzsäurehaltigem Wasser gut zerrieben. Nach dem Ab- saugen von der salzsauren Anilinelösung krystallisirt man den Phenyl- anilidoessigester aus verdünntem Alkohol oder Aether um. Aus letzterem namentlich erhält man glänzend weisse Krystalle vom Schmp.  $89-90^\circ$ . Nach der Angabe von Stöckenius (J. 1878, 779) soll er gelbe Nadeln vom Schmp.  $83^\circ$  bilden. Der Ester destillirt unzersetzt bei  $325-330^\circ$ . Ich hatte anfangs gehofft, durch diese Destillation unter Alkoholabspaltung Ringschluss zu bewirken, analog wie dies R. Blank (diese Berichte 31, 1812) beim Anilidomalonester beobachtet hat. Der Vorgang würde dem Schema



entsprechen.

Ebenso wenig gelang die Alkoholabspaltung mit concentrirter Schwefelsäure bei den verschiedensten Temperaturen. Es trat immer nur Verseifung ein.

Auch die Schmelzversuche mit Chlorzink führten zu keinem Resultat. Wurden die Schmelzen in Wasser gelöst, so blieb als Rückstand ein schmieriger Körper, der sich nicht anders reinigen liess, als dadurch, dass ich ihn in Alkohol oder Aether löste und mit Petroläther ausfällte. Wiederholt man dies mehrmals, so erhält man ein weisses, zartes Pulver, welches sich sehr leicht an der Luft grünlich färbt und durch Feuchtigkeit oder geringe Mengen organischer Lösungsmittel wieder schmierig wird. Der Körper hat saure Eigen- schaften, und seine Verbrennung lieferte Zahlen, die auf eine Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}]_2$  deuten durften.

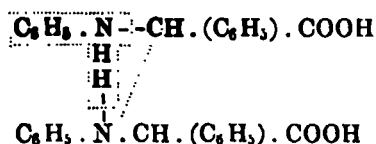
0.1564 g Sbst.: 0.4184  $\text{CO}_2$ , 0.0816  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1657 g Sbst.: 0.4451  $\text{CO}_2$ , 0.0826  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 73.13, H 5.26.

Gef. » 72.97, 73.26, » 5.79, 5.78.

Die Säure würde demnach aus 2 Mol. Anilidophenylelessigsäure unter Austritt von Anilin entstanden sein, wie das Schema

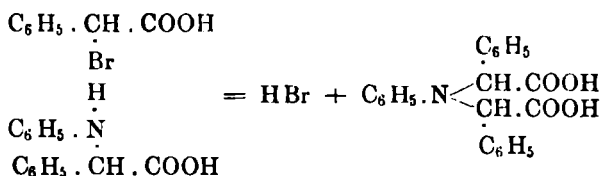


zeigt. Der Schmp. ist unscharf. Gegen 90° schon beginnt die Substanz zu sintern, und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens ist sie bei 105—110° zu einer tiefgrünen Flüssigkeit geschmolzen.

Um Aufschluss über die Richtigkeit obiger Vermuthung zu erlangen, suchte ich diese bisher unbekannte Säure, die sich als

#### Phenylimidodiphenyldiessigsäure

bezeichnen liesse, auf anderem Wege darzustellen. Wie die Formulirung



zeigt, muss dies durch Vereinigung von gleichen Mol.-Gew. Bromphenylelessigsäure und Anilidophenylelessigsäure gelingen. Schmilzt man die beiden Säuren in diesem Verhältniss zusammen, setzt 1 Mol.-Gew. geschmolzenes Natriumacetat zu, um die Bromwasserstoffabspaltung zu begünstigen, und hält die Temperatur ca. 2 Stunden auf etwas über 100°, so resultirt eine tiefgrüne Schmelze. In Ammoniumcarbonat ist dieselbe nahezu völlig löslich. Beim Ansäuern fällt ein schwach grünlich gefärbter, flockiger Körper aus, mit allen Eigenschaften der oben beschriebenen Säure. Da, wie schon gesagt, keine Neigung zur Krystallisation vorhanden ist, musste die Substanz durch Ausfällen mit Petroläther gereinigt werden.

Die nicht sehr gut stimmenden Resultate der oftmals wiederholten Analysen möchte ich der durch Grünfärbung angedeuteten leichten Veränderlichkeit der Substanz zuschreiben, nicht minder auch der Unmöglichkeit, dieselbe umzukrystallisiren.

Die Verbrennung ergab:

0.1077 g Sbst.: 0.2862 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O.

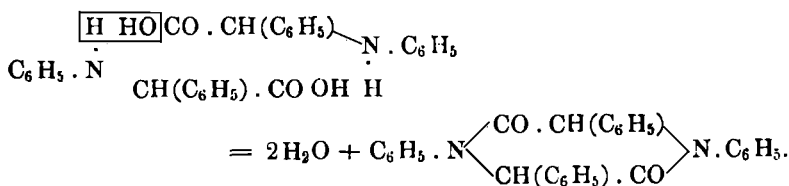
0.1181 g Sbst.: 0.3192 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O.

0.2057 g Sbst.: 7 ccm N (22°, 757.5 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 73.13, H 5.26, N 3.88.  
Gef. » 72.47, 73.64, » 5.65, 5.69, » 3.84.

Bemerkt sei noch, dass die Anilidophenylelessigsäure leicht durch Kochen ihres oben erwähnten Esters mit der doppelt berechneten Menge wässrigen Kaliumhydrats erhalten wurde. Die Säure bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen, die ziemlich scharf bei 183° schmelzen. Die gleiche Säure soll nach J. 1878, 779 bei 164—168° sich zersetzen und nach Ber. 15, 2031 bei 173—174° sublimiren.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass die wasserentziehende Kraft des Chlorzinks auch so auf die Anilidophenylelessigsäure gewirkt hatte, dass unter Austritt von 2 Mol. Wasser aus 2 Mol. der Säure ein Tetraphenyl- $\beta$ , $\delta$ -diacipiperazin entstanden war.



Als Vergleichsmaterial wurde das

#### Tetraphenyl- $\beta$ , $\delta$ -diacipiperazin

dargestellt. Die Anilidophenylelessigsäure wurde zu dem Zweck mit soviel Essigsäureanhydrid versetzt, dass in der Wärme Alles gelöst war, und die Temperatur 2 Stunden auf 155° erhalten. Geht man mit der Temperatur zu hoch, so resultiren leicht Schmierer. Das Reactionsproduct, in welchem sich das Piperazin bereits ausgeschieden hat, wird in Wasser gegossen, worin es nach kurzer Zeit fest wird. In einer Reibschale zerreibt man es gut in verdünntem Ammoniak, filtrirt nach sorgfältigem Auswaschen und trocknet. Das ammoniakalische Filtrat scheidet nach dem Ansäuern geringe Mengen eines Körpers ab, der wohl eine acetylrte Anilidophenylelessigsäure darstellen mag. Das Piperazin selbst wurde mit Alkohol und Aether ausgekocht, zur weiteren Reinigung in Anilin gelöst und mit Aether gefüllt. Es stellt so ein weisses Pulver dar, welches sich bei ca. 260° unter Verkohlungs zersetzt.

0.2341 g Sbst.: 14 ccm N (23°, 758 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 6.70. Gef. N 6.72.

Lag thatsächlich das erwartete Tetraphenyl- $\beta$ , $\delta$ -diacipiperazin vor, so musste bei der Aufspaltung wieder Anilidophenylelessigsäure regenerirt werden. Die Spaltung gelang, wie Bischoff bei anderen Piperazinen nachgewiesen hat (diese Berichte 25, 2277), mit amyalkoholischem Natrium. Ein Gewichtstheil des Piperazins wurde mit der 10-fachen Menge Amylalkohol und der 4-fachen Menge Natrium 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Verdampfen des

Alkohols wird in Wasser gelöst, worauf beim Ansäuern nahezu die theoretische Menge an Anilidophenylelessigsäure (Schmp. 183°) ausfällt.

Zu weiteren Versuchen, zum Phenylindoxyl zu gelangen, diente noch die Benzylanthranilsäure und die Anthranilphenylelessigsäure.

Benzylanthranilsäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Die besten Resultate wurden bei der Darstellung erhalten durch Erhitzen einer wässrig-alkoholischen Lösung gleicher Mol.-Gew. Anthranilsäure und Benzylchlorid, wobei zur Beförderung des Salzsäureaustrittes kleine Marmorstückchen zugegeben wurden. Natriumacetat oder Natriumcarbonat zu letzterem Zwecke zu verwenden, war nicht so günstig. Nach 2-stündigem Erhitzen lässt man erkalten, saugt die ausgeschiedene Säure ab und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält feine, weisse Nadelchen vom Schmp. 176°.

0.2019 g Sbst.: 0.5466 g  $\text{CO}_2$ , 0.1089 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 74.00, H 5.73.

Gef. » 73.84, » 5.99.

Claus (diese Berichte 16, 1285) hat diese Säure bei der Spaltung des Chinolinbenzylchlorids beobachtet.

Die bereits erwähnte Anthranilphenylelessigsäure,

$\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ ,

erhielt ich zunächst als sauren Ester bei der Vereinigung von Anthranilsäure mit Bromphenylessigester. Aequimolekulare Mengen davon wurden mit der zur Bindung der frei werdenden Bromwasser-säure nöthigen Menge Natriumacetat gemischt und in alkoholischer Lösung unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung scheidet nach dem Erkalten die Estersäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , ab. Diese bildet nach dem Umkrystallisiren weisse Nadeln vom Schmp. 175—176°.

0.2153 g Sbst.: 9.4 ccm (24°, 745 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 4.68. Gef. N 4.79.

Verseift man diese Estersäure mit wässrigem Alkali, so bekommt man die entsprechende Säure. Sie zeigt keine grosse Krystallisations-tendenz. Aus heissen alkoholischen Lösungen fällt sie beim Zusatz von Wasser krystallinisch aus. Schmp. 227° unter Zersetzung.

0.2046 g Sbst.: 9.8 ccm (23°, 752 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 5.16. Gef. N 5.34.

Von den beiden zuletzt erwähnten Säuren hatte ich, namentlich von letzterer, erwartet, dass man durch Schmelzen mit gepulvertem Aetzkali das Phenylindoxyl erhalten würde. Es sei nur erwähnt, dass nach einem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>1)</sup> aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, Ref. 250.

der Säure  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  in dieser Weise Indoxylsäure oder auch Indoxylkalium entsteht.

Ich war erstaunt, wie beständig sich die obengenannten Säuren erwiesen. Nach dem Schmelzen mit Aetzkali bei  $200-300^\circ$  wurden sie nahezu völlig unverändert zurück erhalten.

Leipzig, October 1899. I. Chemisches Universitätslaboratorium.

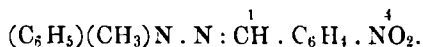
**457. H. Labhardt und K. von Zembrzuski: Ueber unsymmetrische, disubstituirte Hydrazine.**

(Eingegangen am 6. Nov., mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Tauber.)

Die Hydrazone der einfachen Aldehyde, wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd u. s. w., sind weiss oder nur schwach gelb gefärbt. Sobald man aber in diese Verbindungen eine Nitrogruppe, sei es in den Aldehyd, sei es in den Phenylhydrazinkern einführt, resultiren stark roth oder gelb gefärbte Körper, deren Sulfosäuren sogar, wie neuerdings Noetting und Hanzlik nachgewiesen haben, wirkliche Farbstoffe sind, welche Wolle und Seide aus saurem Bade anfärben.

Die Aldehydderivate der secundären Hydrazine waren bisher noch sehr wenig untersucht; man kannte nur die Abkömmlinge des Benzaldehyds. Es schien uns deshalb interessant, auch die Verbindungen der unsymmetrischen Hydrazine mit den Nitrobenzaldehyden darzustellen, um ihre Farbe kennen zu lernen. Es hat sich herausgestellt, dass diese Derivate denjenigen der primären Hydrazine durchaus analog sind. In Folgendem mögen diese Körper kurz beschrieben werden.

*p*-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon,



Wird durch Condensation äquimolekularer Mengen von *p*-Nitrobenzaldehyd und  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Bildet kleine, rothe Kryställchen, welche von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Schmelzpunkt  $132^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.65.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Methylieren des *p*-Nitrobenzylidenphenylhydrazons erhalten. 2 g des letzteren werden in Alkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat (32 g Holzgeist auf 2.3 g Natrium) versetzt. Das grün gefärbte Gemenge wird nun mit Jodmethyl gelinde auf dem Wasserbade