

Lösung, während ein Gemisch schwer löslicher Kupfersalze in den Niederschlag geht. Aus der Lösung erhält man durch Fällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff die freie Benzyl- β -oxyglutarsäure.

Benzyl- β -oxyglutarsäure krystallisirt aus Aether-Petroläther in undeutlichen, zu Krusten verwachsenen Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen zu 126–128° gefunden wird; sie ist in Wasser leicht, aber zum Unterschied von Benzylmalonsäure in Chloroform ganz unlöslich.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60.50, H 5.88.

Gef. » 60.88, 60.91, 60.99, » 6.20, 6.09, 6.17.

Benzyl- β -oxyglutarsaures Baryum ist in Wasser ziemlich leicht löslich: es scheidet sich in Krusten aus glänzenden Nadelchen ab:

$C_{12}H_{12}O_5Ba + H_2O$. Ber. Ba 35.06, H_2O 4.60.

Gef. » 35.36, 35.39, » 4.02, 3.84.

Die Menge der erhaltenen Benzyl- β -oxyglutarsäure war aber viel zu klein, als dass Versuche bezüglich des Verhaltens bei der Destillation damit angestellt werden konnten.

Basel, im Juni 1901. Universitätslaboratorium.

308. Eug. Bamberger und Otto Schmidt: Ueber isomere Hydrazone.

(Eingegangen am 11. Juni 1901.)

Vor einiger Zeit machte Kjellin¹⁾ darauf aufmerksam, dass die Producte der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester bisweilen in zwei, durch Löslichkeit und Schmelzpunkt von einander unterschiedenen Formen auftreten und wies bei dieser Gelegenheit auf analoge Beobachtungen hin, welche vor ihm in E. v. Meyer's Laboratorium²⁾ gelegentlich der Untersuchung von »Arylazocyanessigestern« gemacht worden sind.

Der Eine von uns ist derartigen Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der »gemischten Azokörper« schon früher begegnet, wie eine kurze Bemerkung³⁾ aus dem Jahre 1892 ersehen lässt; damals und besonders im folgenden Jahre wurde constatirt, dass das aus Diazobenzol und Benzoylessigester erhaltliche Benzoylformaldehydrazon $C_6H_5.CO.CH:N_2H.C_6H_5$, in Form zweier Isomeren auftritt, welche sich überraschend leicht — z. B. durch Behandlung mit sogenannten

¹⁾ Diese Berichte 30, 1965 [1897].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 49, 321; 51, 217; 52, 160.

³⁾ Diese Berichte 25, 3551 [1892].

»indifferenten« Lösungsmitteln — wechselseitig in einander überführen lassen

Seit jener Zeit haben wir uns in einer Reihe gemeinsam ausgeführter Untersuchungen¹⁾ überzeugt, dass die Fähigkeit zur Bildung reciprok umwandelbarer Isomere eine auf dem Gebiete der »gemischten Azoverbindungen« ziemlich häufige Erscheinung ist. Wir untersuchten:

1. $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Nitroformaldehydrazon;
2. $\text{C}_4\text{H}_9.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Nitrovalerianaldehydrazon;
3. $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO.C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Benzoylformaldehydrazon;
4. $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO.C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \end{smallmatrix}$, Benzoylformaldehyd-*m*-nitrophenyl-
hydrazon;
5. $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO.C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \end{smallmatrix}$, Benzoylformaldehyd-*o*-nitrophenyl-
hydrazon;
6. $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{CO.C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \end{smallmatrix}$, Benzoylformaldehyd-*p*-nitrophenyl-
hydrazon;
7. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Phenylnitroformaldehydrazon;

und stellten fest, dass von den unter 1—5 aufgeführten Substanzen jede in Form zweier Individuen (» α « und » β «) auftritt, deren wechselseitige Umwandlung schon unter der Benutzung sogenannter »indifferenten« Lösungsmittel möglich ist; bestimmte Medien begünstigen die α -, andere die β -Form. Am eingehendsten wurde das aus Diazobenzol und Nitromethan entstehende²⁾

I. Nitroformaldehydrazon, $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$,

untersucht.

Dasselbe bildet eine niedrig schmelzende, aus orangeroten, compacten Prismen bestehende, in Benzol und Ligroin leicht und rasch lösliche α -Form (Schmp. 74.5—75.5°) und eine höher schmelzende, goldgelbe, kleine Nadelchen darstellende, in Benzol und Ligroin sehr langsam lösliche β -Form (Schmp. 84.5—85.5°). Die Umwandlung von α in β kann leicht bewirkt werden:

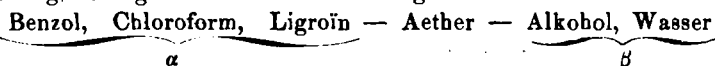
¹⁾ Aus dem Jahre 1897 und Anfang 1898 stammend.

²⁾ Diese Berichte 34, 574 [1901]; vergl. auch 27, 155 [1894] und 33, 2052 und 2060 [1900].

1. Durch Erhitzen der trocknen Krystalle.
2. Durch Lösen in Aetzlaugen und Zusatz von Säuren¹⁾.
3. Durch Behandeln mit bestimmten »indifferenten« Lösungsmitteln.

Die Rückbildung von α aus β erfolgt allein unter dem Einfluss gewisser Solventien. Je nach der Wahl derselben kann die Isomerisation diese oder jene Richtung annehmen: Benzol, Chloroform, Ligroin begünstigen die Entstehung bezw. die Conservirung des α -Hydrazons, Alkohol und Wasser dagegen die des Anderen. Durch Auswahl sinngemässer Krystallisationsmittel ist daher nach Belieben jede der beiden Modificationen erhältlich.

Ordnet man die Medien nach Maassgabe ihrer Isomerisationswirkung, so ergibt sich eine Reihenfolge



welche im Wesentlichen mit der von Claisen²⁾, Wilhelm Wislicenus³⁾ und Hantzsch⁴⁾ in Bezug auf die Isomerisationswirkung bei ihren bekannten Tautomerieuntersuchungen festgestellten übereinstimmt. In allen Fällen steht die Tautomerisationsrichtung in einem bestimmten, bereits von Wislicenus besprochenen Zusammenhang mit dem Werth der Dielektricitätsconstante, in unserem Falle derart, dass die stärksten Dielektrica das β -Nitroformaldehydrazon,* die schwächsten das Isomere begünstigen.

Wir haben bereits früher⁵⁾ die Gründe erörtert, aus welchen wir die in Rede stehenden Körper als raumisomere Nitroformaldehydrazone:



ansprechen. Bestimmungen⁶⁾ der molekularen Leitfähigkeit in Wasser, wässrigem Holzgeist und wässrigem Aethylalkohol ergaben für beide Substanzen die gleichen, äusserst geringen Werthe. Auch im refractometrischen Verhalten waren keine Unterschiede bemerkbar. Hr. Prof. Brühl, dessen Güte wir die betreffenden Versuche verdanken, schreibt uns darüber:

¹⁾ S. indess darüber loc. cit. S. 582.

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 30. ³⁾ ibid. 291, 179.

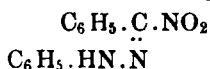
⁴⁾ Diese Berichte 29, 2256 [1896]. ⁵⁾ Diese Berichte 34, 575 [1901].

⁶⁾ Näheres in der Dissertation von O. Schmidt, Köln-Zürich 1898.

Obwohl nach dem Verdunsten des Lösungsmittels jedesmal nur die β -Verbindung zurückblieb, darf doch der Vergleichswerth der Leitfähigkeitsbestimmungen kaum bezweifelt werden, da dieselben bei 0° und unmittelbar nach erfolgter Auflösung ausgeführt wurden. Wäre das in Alkohol leicht lösliche α -Hydrazon ein Elektrolyt, so hätte das wohl in einem allmählichen Rückgang des μ -Werthes zum Ausdruck kommen müssen.

»Die Annahme, dass dem einen Isomeren die Hydrazon-, dem anderen die Azo-Form zugeschrieben werden kann, scheint durch das spectrische Verhalten, welches sich bei Beiden als vollkommen gleich erwies, ausgeschlossen zu sein. Denn nach allen Erfahrungen in der Spectrochemie der Stickstoffverbindungen darf es als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass derartige Sättigungsisomere isospectrisch sein könnten. Da sowohl die eine wie die andere der Structurformeln $C_6H_5.NH.N:CH.NO_2$ und $C_6H_5.N:N.CH_2.NO_2$ die Existenz zweier Stereoisomeren zulässt, so glaube ich vielmehr, dass hier in der That Raumisomerie vorliegt.

Wie obige Raumsymbole auf das α - und β -Nitroformaldehydrazon zu vertheilen sind, entzieht sich aus Mangel an experimentellen Anhaltspunkten der Beurtheilung. Vielleicht deutet der Umstand, dass das Phenylnitroformaldehydrazon nur in Form eines einzigen Individuums auftritt, daraufhin, dass der Bildung der Anticonfiguration



sterische Hemmungen im Wege stehen; ertheilt man dem phenylirten Nitroformaldehydrazon die Synformel, so wird man letztere auch dem α -Nitroformaldehydrazon zuweisen dürfen, da dieses durch Löslichkeitsverhältnisse, Farbe, Krystallhabitus dem Phenylnitroformaldehydrazon sehr viel näher steht als die β -Verbindung. Wir halten es aber für nöthig hinzuzufügen, dass die Symbole der zwei Nitroformaldehydrazone, in welchen alle diese Betrachtungen gipfeln:



und in noch höherem Grade die Symbole der übrigen Hydrazone sowohl in theoretischer wie experimenteller Beziehung auf etwas unsicherem Boden stehen¹⁾).

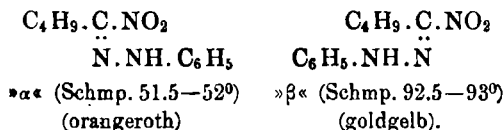
II. Nitrovalerianhydrazon²⁾, $C_4H_9.C \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ N_2HC_6H_5 \end{smallmatrix}$.

Dieses, aus Nitropentan und Diazobenzol entstehende Hydrazon existirt in Form von zwei Substanzen, deren gegenseitige Beziehungen

¹⁾ Vergl. diese Berichte 34, 574. Es sei noch besonders hervorgehoben, dass die Hydrazone II—VI (aus äusseren Gründen) nicht so gründlich studirt werden konnten, wie es wünschenswerth gewesen wäre, daher unserer Beschäftigung mit diesen Körpern nur der Charakter einer vorbereitenden Untersuchung zukommt.

²⁾ Auf diese wird im experimentellen Theil nicht mehr eingegangen, da sie von dem Einen von uns schon an anderer Stelle (diese Berichte 31, 2632 [1898] abgehandelt sind).

in jeglicher Hinsicht den eben beim niederen Homologen erörterten entsprechen, sodass eine besondere Discussion unnöthig ist.



Auch hier lässt sich α in β überführen, sowohl durch Erwärmen der trockenen Krystalle, wie durch Auflösen in Laugen und Wiederabscheidung durch Säuren, und auch hier ist eine wechselseitige Umwandlung durch Auswahl geeigneter Lösungsmittel möglich, indem Ligroin die α , Alkohol die β -Form begünstigt.

III. Benzoylformaldehydrazon, $\text{H} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$,

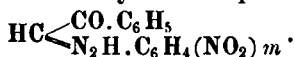
aus Benzoylessigsäure und Diazobenzol (neben wenig Formazylmethylketon) erhältlich. Man beobachtet wieder ein niedrig schmelzendes, orangefarbiges, in Benzol leicht und rasch lösliches $\alpha\alpha$ -Hydrazon (Schmp.¹⁾ 114°) und ein bei 138° schmelzendes²⁾, goldgelbes, in Benzol auffallend langsam lösliches $\beta\beta$ -Hydrazon. Beziehungen der Farbe, des Krystallhabitus, der Löslichkeit entsprechen ziemlich genau den bei den Nitroformaldehydrazonen beobachteten Erscheinungen. Auch die nach der Tautomerisationsrichtung angeordnete Lösungsmittelskala ist im Wesentlichen die oben mitgetheilte: Benzol und in noch ausgesprochenem Maasse Ligroin erzeugt bezw. erhält die α -, Alkohol und Aceton dagegen die β -Modifikation. Die Isomerisation erfolgt bei Benutzung des geeigneten Lösungsmittels in beiderlei Sinn so vollständig, dass die eine oder die andere Form ohne Schwierigkeit rein dargestellt werden kann.

Bei (nicht allzu kurzem) Schmelzen wandeln sich beide Isomeren bis zum Eintritt eines bestimmten Gleichgewichtszustandes wechselseitig in einander um; durch Verflüssigung und nachfolgende Abkühlung erhält man daher aus α - und aus β -Krystallen identisch gefärbte und identisch schmelzende Gemenge. Ein solches war auch das Benzoylformaldehydrazon, welches der Eine von uns im Jahre 1885 gemeinsam mit A. Calman beschrieben hat²⁾.

Aus der Lösung des α - und des β -Körpers in alkoholischem Kali wird durch Säuren ein und dasselbe Product gefällt, welches entweder den Schmelzpunkt von β oder einer Mischung von β und α zeigt.

¹⁾ Vergl. den experimentellen Theil.

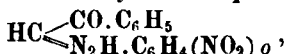
²⁾ Diese Berichte 18, 2563 [1885].

IV. Benzoylformaldehyd-*m*-nitrophenylhydrazon,

Aus Metanitrodiazobenzol und Benzoylessigsäure darstellbar. Die α -Verbindung bildet orangegelbe, in Benzol leicht lösliche, bei 139—140° schmelzende¹⁾ Nadelchen, die β -Verbindung orangebraune compacte Prismen vom Schmp. 149—150°; diese sind in Benzol sehr langsam, als solche anscheinend überhaupt nicht löslich. Ausserdem tritt vielleicht eine dritte Form (γ) auf; sie bildet glanzlose, gelbweisse, moosartig aussehende Wärzchen.

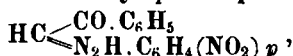
Der α -Körper lässt sich durch anhaltende Behandlung mit kochendem Alkohol in den β - (oder γ)-Körper, dieser durch siedendes Benzol in die α -Form verwandeln.

α , β und γ zeigen — im nämlichen Bad geschmolzen — nach dem Wiedererstarren in der Regel denselben, von der Abkühlungsgeschwindigkeit etwas beeinflussten Schmelzpunkt und zwar den der α -Verbindung.

V. Benzoylformaldehyd-*o*-nitrophenylhydrazon,

wurde aus Orthonitrodiazobenzol und Benzoylessigsäure erhalten. Die α -Form stellt orangerothe, baumartig verzweigte, bei 113° schmelzende²⁾ Nadelchen, die β -Form lange, goldgelbe Nadeln vom Schmp.²⁾ 141.5—142.5°, dar. Hier liegen die Verhältnisse insofern etwas anders wie bei den eben besprochenen Hydrazonen, als sich kein Lösungsmittel auffinden liess, dass den β -Körper einigermaassen vollständig zum α isomerisirt hätte; im besten Fall, so bei Anwendung von Benzol oder Aceton, erhielt man Gemische, aus welchen die α -Modification mechanisch ausgelesen werden musste. Deshalb können wir auch den Schmelzpunkt von 113° nicht ohne allen Vorbehalt angeben. Durch Behandlung mit Alkohol liess sich α in β umwandeln, dessen Reindarstellung keine Schwierigkeiten verursacht.

Durch Schmelzen kann α fast vollständig in β übergeführt werden.

VI. Benzoylformaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon,

aus Paranitrodiazobenzol und Benzoylessigsäure herstellbar, trat immer nur in Form schwefelgelber, atlasglänzender, violetschimmernder Blättchen vom Schmp. 199—200° auf.

¹⁾ Auch hier ist der Schmelzpunkt (wie bei allen diesen Hydrazonen) etwas von der Erhitzungsart abhängig.

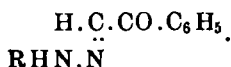
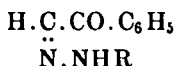
²⁾ Vergl. den experimentellen Theil.

Ueberblickt man die Eigenschaften der unter I—V aufgeführten Paare von Isomeren, so ist eine ziemlich weitgehende Uebereinstimmung zwischen den Nitroacylhydrazonen (I und II) einerseits und den Benzoylformaldehydhydrazonen (III, IV, V), andererseits kaum zu verkennen. Stets sind die α - vor den β -Modificationen ausgezeichnet durch ihren relativ niedrigen Schmelzpunkt, ihre grössere Löslichkeit in gewissen Medien (z. B. Benzol), ihre mehr nach dem Roth hin liegende Färbung und ihre grössere Krystallisationsfähigkeit¹⁾.

Durch Erhitzen¹⁾, meist auch durch folgeweise Behandlung mit Aetzkalkalien und Mineralsäuren, lassen sich die nieder schmelzenden α -Körper — sei es vollständig oder nur theilweise — zu den höher schmelzenden β -Körpern isomerisiren.

Benzol begünstigt durchgehends die α -, Alkohol aber die β -Form²⁾.

Auf Grund der Analogie der Benzoylformaldehydhydrazone und ihrer nitrirten Substitutionsproducte mit den Nitroform- und den Nitrovaleraldehyd-Hydrazonen glauben wir, mit der bereits erwähnten Einschränkung, auch die ersteren als Raumisomere ansprechen zu dürfen; wir formuliren sie daher bis auf Weiteres als:



Die im Folgenden beschriebenen Isomeren zeigen in ihren gegenseitigen Beziehungen eine gewisse Aehnlichkeit mit den von Claisen, W. Wislicenus, Knorr und Hantzsch untersuchten Tautomeren; das gilt besonders in Bezug auf die häufig schon durch Lösungsmittel zu erreichende, wechselseitige Umwandlung, ferner auch in Bezug auf die nach dem Tautomerisationsvermögen angeordnete Scala der Solventien.

Dagegen unterscheiden sich die Untersuchungsobjecte der früheren Forscher von den unsrigen dadurch, dass die Glieder jedes einzelnen Paares nach den Beobachtungen von Claisen u. s. w. im chemischen Verhalten markante Unterschiede aufweisen, während wir solche nicht constatiren konnten; das gilt insbesondere für die zwei Nitroformaldehydhydrazone (die übrigen müssten darauf hin noch eingehender

¹⁾ Nur beim Metanitrobenzoylformaldehydhydrazon bildet β orangebraune, intensiv glänzende Nadeln, welche der α -Form in Bezug auf Farbe und Krystallisationsfähigkeit mindestens ebenbürtig sind. Hier liegen die Verhältnisse auch insofern abnorm, als die höher schmelzende Modification (β) nach der Verflüssigung und dem Wiedererstarren den tieferen Schmelzpunkt (den von α) zeigt.

²⁾ Beim Orthonitrobenzoylformaldehydhydrazon ist das nicht in deutlich ausgesprochenem Maasse der Fall.

untersucht werden). Auch dieser Umstand spricht vielleicht für die Raumisomerie der nachfolgend behandelten Körper.

Experimenteller Theil.

I. Nitroformaldehydrazone, $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$

Ueber Darstellungsart¹⁾ und Eigenschaften²⁾ der isomeren Nitroformaldehydrazone ist bereits an anderer Stelle berichtet worden; es erübrigt noch, ihre wechselseitigen Umwandlungen zu erörtern.

Umwandlung der Isomeren durch Erhitzen.

α -Nitroformaldehydrazon schmilzt — in ein auf etwa 70° vorgeheiztes Bad getaucht — klar und scharf bei 74.5—75.5°. Steigert man aber die Temperatur der Heizflüssigkeit ganz allmählich von etwa 20° an, so wird der Schmelzpunkt in Folge theilweiser Isomerisation unscharf und bei 75° findet keine vollständige Verflüssigung statt. Geschmolzener und wiedererstarrter α -Körper zeigt bei abermaligem Erhitzen den Schmelzpunkt des β -Isomeren (84.5—85.5°). Letzteres verändert sich, in ein auf 70° vorgewärmtes Bad getaucht, bei weiterer Temperaturerhöhung nicht vor 84.5—85.5°; alsdann verflüssigt es sich vollständig.

α -Nitroformaldehydrazon lagert sich also beim Erhitzen in die β -Form um.

Das

Verhalten der Isomeren gegen »indifferente« Lösungsmittel

ist in der Dissertation³⁾ des Einen von uns³⁾ ausführlich in tabellarischer Form aus einander gesetzt; wir begnügen uns mit folgenden Angaben:

α wird durch Benzol kaum verändert, durch Chloroform und durch hochsiedendes Ligroin⁴⁾ nur spurenweis, durch Aether zum geringen Theil und durch absoluten oder verdünnten Alkohol vollständig in β umgelagert.

β wird durch Benzol zum grössten Theil, durch Chloroform und ebenso durch Ligroin (bei längerem Kochen) fast vollständig zu α isomerisirt. Durch Alkohol wird es nicht verändert.

Die elektrische Leitfähigkeit der Isomeren

ist von dem Einen von uns (O. Schmidt) im Züricher Universitätslaboratorium unter freundlicher Beihülfe von Hrn. Dr. Schall unter-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2060 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 34, 580 [1901].

³⁾ O. Schmidt, Zürich-Köln, 1898, S. 58—61.

⁴⁾ Nur in einem einzigen Fall (unter mehreren Dutzend) schied sich beim Erkalten der Ligroinlösung β aus.

sucht und vor längerer Zeit in seiner Dissertation genau beschrieben worden¹⁾. Es hat sich gezeigt, dass weder die α - noch die β -Form den Strom irgendwie erheblich leitet.

Ueber die Natriumsalze der Isomeren und ihr Verhalten gegen Säuren ist bereits an anderer Stelle berichtet²⁾.

II. Phenylnitroformaldehydrazon, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N.NHC_6H_5 \end{smallmatrix}$,

aus Diazobenzol und Phenylnitromethan leicht erhältlich³⁾ und auch unter den Producten der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan⁴⁾ aufgefunden, wurde immer nur in einer Form (Schmp. 101.5—102.5°) beobachtet. Wir wandten alle beim Nitroformaldehydrazon mit Erfolg benutzten Isomerisationsmethoden an, ohne jemals Andeutungen von Umlagerung wahrzunehmen.

III. α - und β -Benzoylformaldehydrazon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N.NHC_6H_5$,

entsteht, wie der Eine von uns im Jahre 1885⁵⁾ nachgewiesen hat, bei der Einwirkung von Benzoylessigsäure auf Diazobenzol; die damals beschriebene Substanz war ein Gemisch der beiden (wahrscheinlich Raum-) Isomeren. Zur Darstellung empfehlen wir folgendes Verfahren:

27 g Benzoylessigester werden durch 24-stündige Berührung mit einer Lösung von 10 g Kali in 190 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verseift und dann (nach eventueller Filtration durch ein Nassfilter) einer aus 13.1 g Anilin bereiteten essigsäuren Diazoniumlösung (Chlorid + Kaliumacetat + Essigsäure) hinzugefügt. Der alsbald ausfallende gelbrothe Niederschlag wird bis zur Schmelzpunktconstanz unter Benutzung von Thierkohle aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die so zu erhaltenden, hell goldgelben, bronceglänzenden, kleinen Blättchen bezeichnen wir als β -Benzoylformaldehydrazon; sie schmelzen je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit innerhalb der Grenzen 136° und 140°.

0.1246 g Subst.: 0.3435 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.1419 g Subst.: 0.3913 g CO_2 , 0.0693 g H_2O .

$C_{14}H_{12}ON_2$. Ber. C 75.00, H 5.40.
Gef. » 75.57, 75.21, » 5.83, 5.43.

¹⁾ Zürich-Köln 1898, S. 64 u. f. ²⁾ Diese Berichte 34, 582 [1901].

³⁾ Hollemann, Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas 13, 409.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 2050 u. 2055 [1900].

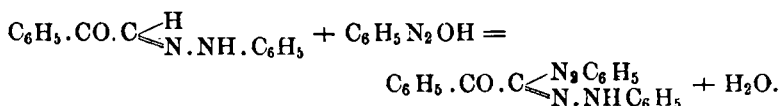
⁵⁾ Diese Berichte 18, 2563 [1835].

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol.
K = 11.5.

Sbst. in g	Lös.-Mittel in g	Siedep.-Erhöh. in Graden	Mol.-Gew.
0.1064	47.691	0.015	223
0.1910	47.691	0.019	242
0.3779	47.691	0.042	217

Mol.-Gew. ber. = 224.

Ausser Benzoylformaldehydrazon entsteht bei der Wechselwirkung zwischen Benzoylessigsäure und Diazoniumacetat auch etwas Formazylphenylketon¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, im Sinne der Gleichung:



Beim Umrückkristallisiren des Rohproductes aus Alkohol scheidet es sich zusammen mit dem Benzoylformaldehydrazon aus; es da es specifisch leichter ist als Letzteres, so kann es durch Abschlämmen unschwer entfernt werden.

Die

Ueberführung von β - in α -Benzoylformaldehydrazon

kann durch längeres Kochen mit Benzol oder besser Ligroin bewirkt werden; Ersteres führt nur theilweise, Ligroin dagegen vollständige Isomerisation herbei.

α -Benzoylformaldehydrazon stellt orangefarbige, zu Rosetten angeordnete, derbe und lange Prismen oder hemimorphe, trapezförmige Krystalle mit violettem Oberflächenschimmer dar, über deren Form uns Hr. Prof. Grubenmann folgende Mittheilung macht:

»Rhombische, langprismatische Krystalle (110) ∞ P, mit sehr schwachem (100) ∞ P ∞ ; durch Vorherrschen eines Paares paralleler Prismenflächen können die Krystalle scheinbar tafelig werden. Endabgrenzung stumpfpyramidal oder domatisch.

$110/110 = 124^\circ \parallel c$, grüngelb

$110/110 = 56^\circ \perp c$, orange

optische Axenebene \parallel (001) OP.«

Der Schmelzpunkt liegt je nach der Erhitzungsart innerhalb der Grenzen 114° und 117° .«

0.1079 g Subst.: 0.2980 g CO_2 , 0.0552 g H_2O . — 0.1220 g 0.3361 g CO_2 , 0.0596 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Ber. C 75.00, H 5.40.

Gef. » 75.32, 75.13, » 5.68, 5.43.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3551 [1892].

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.

K = 50.

Sbst. in g	Lös.-Mittel in g	Erniedrigung in g	Mol.-Gew.
0.2553	19.7	0.320 ^o	202
0.4493	19.7	0.546 ^o	209
0.5504	19.7	0.664 ^o	210

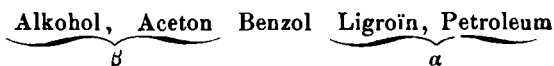
Mol.-Gew. ber. = 224.

Verhalten der Isomeren gegen indifferentes Lösungsmittel.

Die α -Verbindung ist in Benzol und Ligroin leichter, oder — besser gesagt — rascher löslich wie die β -Verbindung; gegenüber Aceton und Alkohol sind keine erheblichen Unterschiede bemerkbar.

β -Benzoylformaldehydrazon ist als solches in Ligroin anscheinend fast garnicht löslich; erst bei anhaltendem Kochen tritt Lösung ein. Beim Erkalten krystallisirt unter passend gewählten Concentrationsverhältnissen nichts aus; es hat sich die in Ligroin leicht lösliche α -Verbindung gebildet.

Das Verhalten der Isomeren gegen (fünf verschiedene) Lösungsmittel ist aus der Tabelle in der Schmidt'schen Dissertation (S. 146—151) ersichtlich. Die nach der Isomerisationswirkung angeordnete Reihe ist folgende:



Die Art der Abkühlung zeigte sich ohne Einfluss.

α wird durch Petroleum (Schmp. 140—150^o) oder hochsiedendes Ligroin nicht verändert, durch Benzol nur zum kleinen Theil, durch Aceton und durch Alkohol fast vollständig in β umgelagert.

β wird durch Petroleum oder hochsiedendes Ligroin fast vollständig, durch Benzol nicht ganz, durch Aceton und durch Alkohol nur in ganz geringem Betrag in α verwandelt.

Verhalten der Isomeren gegen Temperaturerhöhung.

Durch Erhitzen sowohl der α - wie der β -Verbindung entsteht ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von α und β , welches je nach der Erhitzungsart etwa zwischen 126^o und 128^o schmilzt:

Sowohl α - wie β -Benzoylformaldehydrazon wurden 15 Minuten auf 130—140^o erhitzt und dann langsam abgekühlt; die Schmelze erstarrte zu einer orangegelben Krystallmasse, welche in beiden Fällen bei 125—126^o schmolz und dasselbe Aussehen hatte.

Die α -Verbindung (0.1 g) wurde eine halbe Stunde auf 120^o erwärmt, zwischendurch aber mehrere Male wieder zum Erstarren gebracht. Die erkaltete, harte, gelbe Schmelze verflüssigte sich scharf

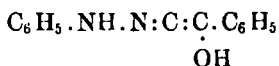
bei 127°. Das Verhalten gegen Ligoïn, worin sie sich grossentheils schwer löste, zeigte die Anwesenheit von β an. Durch längeres Kochen mit diesem Lösungsmittel verwandelte sich das bei 127° schmelzende Gemisch in fast reines α -Benzoylformaldehydrazon, welches nach dem Verdunsten in orangegelben Krystallen vom Schmp. 110—111° (α Typ 113—114°) zurückblieb.

Durch längeres Liegen isomerisirt sich die α -Verbindung bisweilen; eine bei 113—114° schmelzende, also reine Probe war im Verlauf von fünf Jahren beim Verweilen im Präparatenglas unter Beibehaltung der äusseren Form in das Isomere vom Schmp. 136° übergegangen, eine andere Probe dagegen zeigte sich nach dreieinhalbjährigem Aufbewahren unverändert.

Verhalten des Natriumsalzes gegen Säuren.

Benzoylformaldehydrazon ist eine äusserst schwache Säure; von wässrigem Natron wird es nur ganz spärlich aufgenommen; in alkoholischer Lauge löst es sich mit rother, in reinem Alkohol mit gelber Farbe. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Hydraxon + 1 Mol. Natriumäthylat hinterbleibt das Salz in Form kleiner, rother Nadelchen, welche durch die Luftkohlensäure und durch Wasser zerlegt werden.

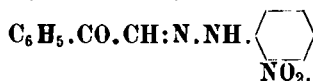
Um die dem Natriumsalz wohl zu Grunde liegende Enolform



aufzusuchen, haben wir 0.25 g des ersteren mit trockenem, 1 Mol. Salzsäure enthaltendem Benzol unter Eiskühlung versetzt. Die abfiltrirten Krystalle — kleine gelbe Prismen — schmolzen wie das oben erwähnte Gemisch von α und β (bei 126°) und zeigten auch das nämliche Aussehen.

Als 0.1 g β -Verbindung in 5 ccm Alkohol, welcher Natriumäthylat enthielt, gelöst und dann unter Eiskühlung in überschüssige verdünnte Salzsäure eingetragen wurde, entstand eine gelbe, wiederum bei 127° schmelzende Fällung; dass dieselbe ein Gemisch von α und β war, geht daraus hervor, dass sie bei längerem Kochen mit Ligoïn vollständig in α -Benzoylformaldehydrazon überging. In einem andern Fall schmolz die mit Säuren ausgefällte Substanz — gleichviel ob man von α oder β ausgegangen war — bei 140°; α hatte sich also vollständig in β umgelagert. Die Isomerisation scheint hier in ähnlicher Weise wie bei dem Nitroformaldehydrazon¹⁾ von schwer controllirbaren Factoren beeinflusst zu werden.

¹⁾ Diese Berichte 34, 522 [1894].

IV. α - und β -Benzoylformaldehyd-orthonitrophenylhydrazon,

27 g Benzoylessigester werden in der oben angegebenen Weise mit wässrigem Kali verseift und darauf einer Lösung von Orthonitrophenyldiazoniumacetat hinzugefügt. Letztere wird hergestellt, indem man 19.4 g Orthonitranilin in 56 ccm concentrirter Salzsäure mit 9.8 g Natriumnitrit (in wenig Wasser) diazotirt und dann in eine Lösung von 61 g Natriumacetat in 300 g Wasser einträgt.

Das anfangs roth und harzig, später gelb und flockig ausfallende Hydrazon wird mit öfter erneuertem Eis durchgeknetet und bis zur Schmelzpunktsconstanz aus Alkohol-Aceton umkrystallisirt.

Die so erhaltenen, prächtig goldgelben, glänzenden Nadeln — wir bezeichnen sie als β -Benzoylformaldehydorthonitrophenylhydrazon — schmelzen, in ein auf 100° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 145.5—146.5°; erhitzt man von 20° an in etwa 10 Minuten auf 140°, so liegt der Schmelzpunkt bei 141.5—142.5°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit orangerother, warme, nicht zu verdünnte Natronlauge mit hellrother Farbe auf.

0.2112 g Subst.: 0.4861 g CO₂, 0.0861 g H₂O. — 0.1507 g Subst.: 0.3462 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₃N₃. Ber. C 62.45, H 4.10.

Gef. » 62.77, 62.65, » 4.53, 4.66.

Kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung in Benzol.

K = 50.

Subst. in g	Lös.-Mittel in g	Erniedrigung in Graden	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber. für C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ = 269
0.1566	27.09	0.109	265	
0.1561	21.39	0.149	245	
0.2512	21.39	0.230	255	

Wenn man die Lösung des β -Hydrazons in Eisessig, Aceton, Benzol verdunsten lässt, scheiden sich neben der β -Verbindung orangerothe, dendritisch angeordnete Nadelchen des isomeren α -Körpers aus, welche innerhalb der Grenzen 113—117° (je nach der Erhitzungsart) schmelzen. Diese Schmelzpunktsangabe kann freilich nicht auf absolute Genauigkeit Anspruch machen, da man die α -Verbindung nicht durch Umkrystallisiren (wobei sie sich wieder zu β isomerisirt) reinigen kann. In Aceton und Benzol ist sie leichter löslich wie das Isomere.

Von warmen Aetzlaugen wird α anscheinend leichter gelöst wie β .

Verhalten der Isomeren gegen Lösungsmittel.

0.5 g β mit 5 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil β fast unverändert aus. Die Mutterlauge hinterlässt

beim Verdunsten ein Gemisch von β (145.5–146.5°) und α (113°). Letzteres schmolz trüb, erstarrte beim Abkühlen rasch und schmolz wieder erhitzt wie β , nämlich bei 145–146°.

Als 0.2 g β in 20 ccm Benzol gelöst wurden, welche 0.016 g Chlorwasserstoff enthielten, hinterblieb beim Verdunsten ein Gemisch von etwa gleichen Theilen α (115°) und β (145–146°). Ersteres schmolz unscharf und verflüssigte sich, nachdem es erstarrt war, bei abermaligem Erhitzen bei 135–135.5°.

Nachdem 0.2 g β eine Stunde lang mit 10 ccm Xylol gekocht waren, hinterblieb beim Verdunsten ein Gemisch von α (111°) und β (139–139.5°). Ersteres schmolz nach dem Erstarren bei 147–147.5°, also wie β .

0.2 g β wurden 1½ Stunden mit hochsiedendem Ligroin erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte der weitaus grösste Theil als unverändertes β aus. Die Mutterlauge hinterliess als Verdunstungsrückstand ein Gemisch von α und β (115–131°).

0.7 g wurden mit 7 ccm Eisessig 45 Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisirten orangegelbe Nadeln vom Schmp. 139°. Das Filtrat gab bei theilweisem Eindunsten sowohl α (113°) wie β (139–139.5°). Die allerletzte Mutterlauge lieferte, nachdem sie noch eine Minute im Sieden erhalten war, reines β (145.5–146.5°).

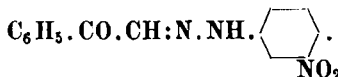
0.5 g β wurden in Aceton gelöst. Als die Flüssigkeit bei Winterkälte im Schwefelsäureexsiccator eindunstete, hinterblieb ein Gemisch von sehr viel β (146°) mit wenig α (113–114°); letzteres wurde nach Möglichkeit mechanisch entfernt und das Uebrigbleibende abermals der gleichen Behandlung mit Aceton unterworfen; man erhielt wieder ein Gemisch der Isomeren: bei nochmaliger Wiederholung wieder das gleiche Resultat.

Wenn man α mit Alkohol kocht und die Lösung verdunsten lässt, bleibt nur oder fast nur β zurück.

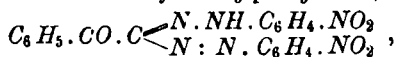
Verwandlung von α in β durch Erhitzen.

Die verflüssigte α -Verbindung erstarrt bei der Schmelztemperatur (113–117°) bald wieder unter Aufhellung der Farbe und schmilzt nun, weiter erhitzt, etwa wie das geschmolzene und wieder erstarrte Isomere (bei 139–140°, bisweilen etwas niedriger, bei 137–138°). Auch bei längerem Liegen scheint sich α grösstentheils zu isomerisiren; eine anfangs bei 114° schmelzende Probe sinterte nach 3½ Jahren bei dieser Temperatur ganz wenig und schmolz vollständig erst bei 137–138°.

Als 0.5 g β in 20 ccm Alkohol, in welchem 0.05 g Natrium gelöst waren, aufgenommen und dann in eisgekühlte Salzsäure gegossen wurden, entstand eine hellgelbe, krystallinische, bei 121–122° schmelzende Fällung, welche eine Mischung von β mit wenig α zu sein schien.

V. α - und β -Benzoylformaldehyd-metanitrophenylhydrazon,

Die klare, aus 13.5 g Benzoylessigester, 5 g Kali und 95 ccm Wasser hergestellte Lösung von benzoylessigsäurem Kalium wurde einer eiskühlten Diazoniumacetatlösung hinzugefügt, welche unmittelbar vorher aus 9.7 g Metanitränilin, 4.9 g Natriumnitrit, 16.5 g concentrirter Salzsäure und 30 g Natriumacetat bereitet worden war. Der sofort (unter schwacher Gasentwicklung) ausfallende Niederschlag — harzfreie, orangefarbige Flocken — stellt ein Gemisch von Benzoylformaldehyd-*m*-nitrophenylhydrazon und dem aus diesem unter der Einwirkung des Diazoniumsalzes sich bildenden

Dimetadinitroformazylphenylketon,

dar. Die Fällung wurde nach 10 Minuten abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und wiederholt mit ungenügenden Mengen Alkohol ausgekocht. Die in letzterem Lösungsmittel sehr schwer lösliche Formazylverbindung bleibt als dunkelrothes, bei etwa 190° schmelzendes Pulver zurück, welches nach zweimaliger Krystallisation aus siedendem Xylol rein ist und bei 210° unter Zersetzung schmilzt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit violetter Farbe auf.

0.1493 g Sbst.: 0.3160 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₆N₆. Ber. C 57.42, H 3.35,
Gef. » 57.72, 57.79, » 3.81, 3.75.

Aus dem alkoholischen Filtrate des Formazylkörpers wird durch Wasser ein gelbbrauner Körper gefällt, welcher sich durch oftmalige Krystallisation aus kochendem Ligroin und Benzol in hell orangefarbene, metallisch glänzende Nadelchen von violetter Oberfläche verwandeln lässt. Wir bezeichnen die bei 139—140° (schnell erhitzt 1—2° höher) schmelzende Verbindung als

 α -Benzoylformaldehydmetanitrophenylhydrazon.

0.1396 g Sbst.: 0.3195 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₃N₃. Ber. C 62.45, H 4.10.
Gef. » 62.42, » 4.35.

Durch längeres Kochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wird α in

 β -Benzoylformaldehydmetanitrophenylhydrazon

umgelagert. Aus Alkohol scheiden sich zwei scharf von einander unterschiedene Formen aus:

1. weisslich-gelbe, glanzlose, moosartig angeordnete Wärzchen¹⁾ (γ -Modification),

2. prächtig orangebraune, compacte, bouquetartig angeordnete Nadeln mit blauvioletter Schimmer und starkem Diamantglanz (β -Modification). Schmelzpunkt je nach Erhitzungsart zwischen 149° und 152°.

Ob die eine oder die andere Modification auskrystallisirt, scheint von Zufälligkeiten abhängig zu sein; meist traten beide nebeneinander auf. Sie können zur Hauptsache mechanisch getrennt werden. Analyse des β -Körpers:

0.1605 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₃N₃. Ber. C 62.45, H 4.10.

Gef. » 62.53, » 4.20.

Die Rückverwandlung von β (oder γ) in α ist leicht mittels Ligroin-Benzol herbeizuführen:

0.1 g β wurden mit 10 ccm Ligroin eine halbe Stunde und, da noch keine völlige Lösung eingetreten war, nach Zusatz von 10 ccm Benzol weitere 50 Minuten gekocht. Die Flüssigkeit wurde nun in zwei Hälften (a und b) getheilt.

a) in eine eisgekühlte Schale gegossen. Es krystallisirte reine α -Verbindung aus, welche durch Sieden mit Alkohol und Verdunstenlassen des Lösungsmittels in ein Gemisch von viel β und sehr wenig γ übergeführt wurde.

b) langsam abgekühlt. Es erschien reines α , auch die Mutterlauge hinterliess nur dieses.

Die Art der Abkühlung ist demnach auch hier ohne Einfluss auf die Isomerisation.

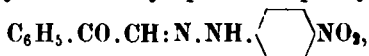
α ist in Benzol viel löslicher wie β ; letzteres scheint darin als solches überhaupt nicht löslich zu sein; wenn es nach längerem Kochen von Benzol aufgenommen ist, so krystallisirt beim Verdunsten α aus.

Bei der Einwirkung von Säuren auf die alkoholisch-wässrigen Lösungen der Benzoylformaldehyd-*m*-nitrophenylhydrazone scheinen eigenthümliche, noch näher zu untersuchende Verhältnisse obzuwalten.

Wenn man α oder β (oder γ) nach dem Schmelzen und Wiedereinstarren nochmals erhitzt, beobachtet man meist bei allen den gleichen Schmelzpunkt und zwar den von α ; β lagert sich also beim Verflüssigen um.

¹⁾ Die weissgelben Wärzchen (γ) haben wir bisher nicht untersucht; meist schmolzen sie genau übereinstimmend mit α , in andern Fällen wie β oder aber zwischen α und β . Ein Gemisch von ($\alpha + \gamma$) und ($\beta + \gamma$) wurde gleichzeitig mit γ im selben Bad erhitzt: ($\alpha + \gamma$) und γ schmolzen bei 140° (wie α), ($\beta + \gamma$) aber bei 150° (wie β).

VI. Benzoylformaldehyd-paranitrophenylhydrazon,



ist nur in einer Form beobachtet worden. Zu seiner Darstellung combinirt man *p*-Nitrophenyldiazoniumacetat mit Benzoylessigsäure in der bei den Isomeren angegebenen Weise. Aus 5 g Benzoylessigester entstanden 3.5 g Rohproduct vom Schmp. 194°; nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Xylol (Thierkohle) war es rein.

Atlasglänzende, schwefelgelbe, stark verfilzte Blättchen von violetter Oberflächenschimmer. Schmp. 199–200°, bei langsamem Erhitzen 1° niedriger. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangerothter Farbe.

0.2044 g Sbst.: 0.4674 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₃N₃. Ber. C 62.45, H 4.10.

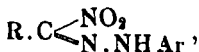
Gef. • 62.36, • 4.24.

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

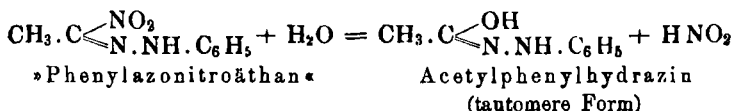
309. Eug. Bamberger und Jac. Grob: Zur Kenntniss des Benzaldehydphenylhydrazons.

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Der Eine von uns hat bei früherer Gelegenheit¹⁾ die Gründe entwickelt, welche ihn veranlassten, die von V. Meyer entdeckten Producte der Einwirkung von Diazokörpern auf Nitroparaffine, die sogenannten »Arylazonitroparaffine«, als Nitroaldehydrazone,



zu betrachten, und in derselben Arbeit gezeigt, dass man die genetischen Beziehungen zwischen den »Arylazonitroparaffinen« und den Hydrazinbasen auf directem Wege, nämlich durch eine im Sinne der Gleichung



sich vollziehende Hydrolyse nachweisen kann.

Inzwischen fanden wir, dass diese Beziehungen in noch viel einfacherer Weise experimentell realisirbar sind: man kann die V. Meyer'schen »Azonitroparaffine« durch directe Nitrirung von Aldehydrazonen darstellen. Als wir Benzaldehydphenylhydrazon in eis-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2626 [1898].