

Wasserstoffverbindung, die an sich eine Pseudosäure ist, schon in wässriger Lösung (nahezu) vollkommen auch in ihrem undissociirten Theile in die echte Säure verwandeln und sich dann natürlich wie eine solche verhalten würde. Ein Beispiel hierfür — vorläufig das einzige — liegt vor im

Nitroacetophenon,  $C_6H_5.CO.CH_2.NO_2$ . Dasselbe ist zu Folge seiner Indifferenz gegen trocknes Ammoniak eine Pseudosäure, also ein echter Nitrokörper. In wässriger Lösung zeigt es starke Ionisationsisomerie; es wird zu den Ionen einer Säure ( $C_6H_5.CO.CH:NO. + H'$ ), von der Stärke der Bernsteinsäure, mit der Affinitäts-constante  $K = 0.0063$  isomerisirt. Der Vergleich mit der Bernsteinsäure in wässrigem Alkohol (der bei der Schwerlöslichkeit des Nitrokörpers nur in grosser Verdünnung [ $v = 256$ ] angestellt werden konnte) lässt aber keinen erheblichen Unterschied erkennen.

Alkohol-Procente:	0	25	50	75	pCt.
Nitroacetophenon, $p_{256}$ :	41.1	10.0	4.0	1.2	
Bernsteinsäure, $p_{256}$ :	43.9	15.8	5.3	1.4	

Dass der Mangel an Divergenz hier nur auf eine zufällige Compensation im Sinne der oben discutirten Möglichkeit zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dass der nächste Verwandte des Nitroacetophenons, das Nitroaceton, zu Folge der obigen Versuche das typische Verhalten der Pseudosäuren zeigt.

#### 155. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triazans. [V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Februar 1902.)

In diesen Berichten 35, 689 [1902] habe ich in einer kurzen Mittheilung festgestellt, dass eine Anzahl von Substanzen, über welche Hr. Bamberger vor Kurzem<sup>1)</sup> berichtet hat, von mir bereits beschrieben wurden.

Hr. Bamberger hat mittlerweile<sup>2)</sup> noch einige, ebenfalls schon von mir beschriebene Substanzen veröffentlicht und sodann in einer folgenden Mittheilung zu der vorliegenden Identitätsfrage das Wort ergriffen.

Nach der letzteren Mittheilung könnte es nun scheinen, als ob die sämtlichen, von mir als Triazanderivate in die Literatur eingeführten Verbindungen anders zu benennen seien. Dies ist keineswegs der Fall.

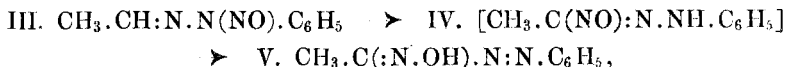
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 54 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 746 [1902].

Der Grundsatz der fraglichen Verbindungen hatte ich die Formel I zugeschrieben, wonach sich dieselbe als ein cyclisches Derivat des Triazans darstellt. Hr. Bamberger ertheilt ihr die Formel II und fasst sie als ein Azoalldoxim auf.



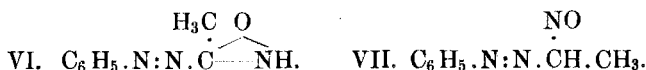
Geht man auf die Synthesen zurück, nach denen Hr. Bamberger die Körper erhalten hat<sup>1)</sup> (es würde zu weit führen, dieselben hier nochmals eingehend zu erörtern), so erscheint die Bamberger'sche Formulierung in der That beinahe selbstverständlich. Aus der von mir angewandten Synthese: Einwirkung von Aldehydammoniak auf Nitrosophenylhydrazin, war dieselbe indessen nicht so ohne Weiteres abzuleiten. Auf Grund gewisser, noch nicht veröffentlichter Erfahrungen, glaubt nun Hr. Bamberger meine Synthese, wie folgt, deuten zu müssen: 1) Aus Acetaldehyd (welcher hier in Form von Aldehydammoniak angewandt wird), entsteht zuerst das Condensationsproduct (Formel III), welches sich dann, vielleicht die Zwischenstufe (Formel IV) passierend, in Phenylazoacetalldoxim (Formel V) umlagert:



oder 2) das Nitrosophenylhydrazin wird zunächst zu salpetriger Säure und Phenylhydrazin hydrolysiert und dann das aus dem Letzteren und Acetaldehyd erzeugte Aldehydhydrazon nitrosiert und oximiert.

Erscheinen diese Erklärungen nun auch immerhin nicht ganz ungezwungen, so stehe ich dennoch nicht an, auch meinerseits für einen Theil der fraglichen Verbindungen den Bamberger'schen Formeln den Vorzug zu geben.

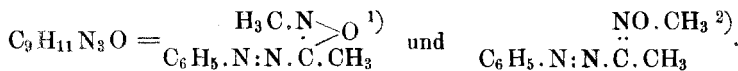
Voraussichtlich liegt übrigens, wie ich schon früher<sup>2)</sup> bemerkt habe, eine Pseudosäure vor. Die Formel IV stellt alsdann nur eine, und die dem Stickstoffäther zu Grunde liegende Formel VI eine zweite tautomere Form derselben vor. Der reellen Substanz muss dann die Formel VII zugeschrieben, und der Körper selbst als Azonitrosoverbindung bezeichnet werden.



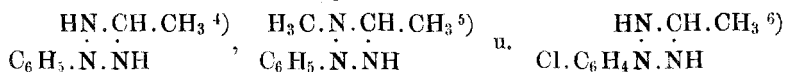
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 746 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2794 [1900] (Zeile 8 v. u. muss beginnen: Nicht hiermit in Einklang ...).

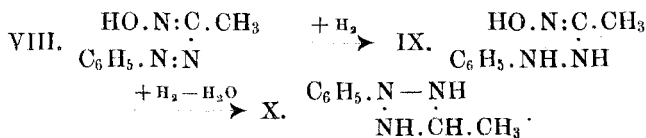
Mit Sicherheit nach der Bamberger'schen Auffassung zu formuliren sind mithin einstweilen nur die beiden isomeren Aether:



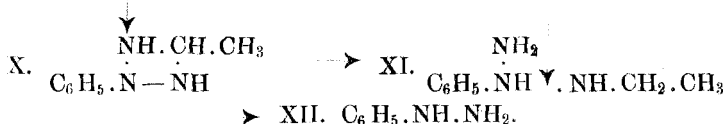
Während die Bamberger'schen Formeln Verbindungen mit offener Stickstoffkette darstellen, vereinigen die meinigen den stickstoffhaltigen Complex zu einem Ring. Für eine derartige Formulirung meinerseits war neben den in der Abhandlung I.<sup>3)</sup> angeführten Gründen sehr wesentlich die Thatsache maassgebend, dass durch ein Abbauverfahren, welches zunächst auf Entfernung des Sauerstoffatoms gerichtet war, thatsächlich ringförmige Gebilde erhalten wurden. Die auf diese Weise von mir aufgefundenen Substanzen:



sind zweifellos cyclische Derivate des Triazans, welche den bisher nicht bekannten Cyclomethylentriazanring enthalten. Dieser Ring braucht nun allerdings nicht nothwendig schon in der ursprünglichen Substanz vorhanden gewesen zu sein. Unter Zugrundelegung der Bamberger'schen Formeln für diese Letztere erklärt sich die Ringbildung unter dem Einfluss eines Reductionsmittels nach folgendem Schema:



Auch das Auftreten von Phenylhydrazin als Endproduct der Reduction der ursprünglichen Verbindung deutet mit Bestimmtheit auf die intermediäre Bildung eines derartigen Ringes hin. Ein Körper von der Formel VIII oder IX würde ohne vorherigen Ringschluss zweifellos durch Reductionsmittel zwischen den beiden Stickstoffatomen der Azo-, resp. Hydrazo-Gruppe gespalten werden und ergäbe somit kein Phenylhydrazin. Das angenommene Ringsystem kann sich dagegen sehr wohl im Sinne des nachstehenden Schemas aufspalten und alsdann durch weitere Reduction Phenylhydrazin ergeben.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2490 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2735 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2481 [1899].

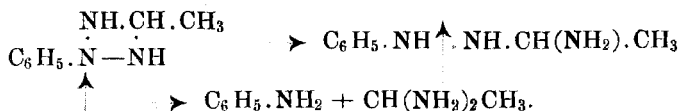
<sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 2488 [1899].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 32, 2490 [1899].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 34, 2350 [1901].

Der Körper XI. ist auch thatsächlich isolirt<sup>1)</sup> und seine Constitution mit ziemlicher Sicherheit festgestellt worden.

Dafür, dass die Ringsprengung an der angegebenen Stelle und nicht zwischen zwei Stickstoffatomen stattfindet, bürgt ebenfalls das Auftreten von Phenylhydrazin als Endproduct der Reduction. Verliefe die Reaction im Sinne des folgenden Schemas, so würde kein Phenylhydrazin entstehen:



Wie man sieht, werden die von mir beschriebenen sauerstofffreien Substanzen von der Bamberger'schen Auffassung nicht berührt. Gerade diese Derivate haben mich aber von Anfang an besonders interessiert, und ich werde die Untersuchung ganz speciell fortsetzen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

156. O. Emmerling: Ueber die Eiweiss-spaltung durch Papayotin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. Februar 1902.)

In meiner im letzten Hefte der Berichte veröffentlichten Arbeit über die Eiweisspaltung durch Papayotin ist ein Irrthum untergelaufen. Auf Seite 698 unter Fraction 40—60<sup>0</sup> ist angegeben: »Eine Probe, mit Salzsäuregas behandelt, schied Krystalle von salzsaurem Glutaminsäureester aus«. Es muss heissen: »von salzsaurem Glykocoll ester«. Glutaminsäure habe ich überhaupt nicht nachweisen können, und ist daher am Ende der Abhandlung dieselbe aus den erhaltenen Producten zu streichen. Phenylalanin wurde lediglich durch den Geruch des Phenylacetaldehyds wahrscheinlich gemacht, mit Bestimmtheit ist dasselbe also nicht nachgewiesen.

Endlich verfehle ich nicht zu bemerken, dass Hr. Dr. Franz im hiesigen Laboratorium ebenfalls seit längerer Zeit mit den Spaltungsproducten des Fibrins beschäftigt ist; er hat dazu allerdings Salzsäure benutzt, aber die Methode der Isolirung der Spaltungsproducte ist dieselbe wie bei mir, und wie ich höre, hat er im Grossen und Ganzen auch dieselben Resultate erhalten. Durch die Veröffentlichung meiner Arbeit haben selbstverständlich die Rechte des Hrn. Dr. Franz in keiner Weise geschmälert werden sollen.

<sup>1)</sup> Dies Berichte 32, 2488 [1899].