

Die Wichtigkeit der Aufklärung der in diesen Fraktionen enthaltenen Bruchstücke des Hämins für die Aufklärung der Konstitution des letzteren geht aus unseren früheren Betrachtungen hierüber hervor. Indessen sind zu dieser Aufklärung große Mengen Materials erforderlich, deren Darstellung eine ziemliche Zeit in Anspruch nimmt. Daher sehen wir uns zu unserem Leidwesen unter den obwaltenden Umständen zu dieser unvollständigen und vorläufigen Mitteilung genötigt.

**120. Georg Lockemann und Franz Lucius:
Zur Kenntnis des Salicyliden-phenylhydrazins.**

[Aus d. Chem. Abt. d. kgl. Inst. f. Infektionskrankh. »Robert Koch«, Berlin.]

(Eingegangen am 26. März 1913.)

In der Absicht, die Isomerieverhältnisse bei Hydrazonen näher zu studieren, wurden wir durch eine frühere Mitteilung von H. Biltz¹⁾ dazu veranlaßt, uns mit dem Salicyliden-phenylhydrazin zu beschäftigen. H. Biltz schreibt, daß es ihm in Gemeinschaft mit Alb. Grimm gelungen sei, von dem genannten, bei 142° schmelzenden Hydrazon eine isomere Modifikation vom Schmp. 104–105° zu gewinnen und damit das erste Paar stereochemisch-isomerer Phenylhydrazone von Aldehyden darzustellen. Leider wurde unsere Hoffnung, hier geeignete Untersuchungsobjekte zu finden, wiederum getäuscht, da es uns ebensowenig wie beim Benzyliden-phenylhydrazin²⁾ gelang, das beschriebene Isomere zu erhalten.

Es zeigte sich bei unseren Versuchen, daß das Salicyliden-phenylhydrazin allerdings in isomeren Formen auftreten kann, die sich aber nicht (oder nicht wesentlich) durch den Schmelzpunkt, sondern nur durch Krystallform, Farbe und Löslichkeit von einander unterscheiden. Ihre Entstehung hängt lediglich von den Krystallisations- und Belichtungsbedingungen ab. Es handelt sich also nicht um chemische, sondern um eine physikalische Isomerie. Wir können drei Isomere unterscheiden und wollen sie mit α , β , γ bezeichnen.

Das α -Hydrazon bildet sich bei langsamer Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol in rechteckigen Prismen oder Täfelchen, die unter Lichtausschluß hellgrün bis dunkler grün aussehen und im Licht grau-gelb bis bräunlich-gelb werden. Außer durch Licht wird die Farbe auch durch saure und alkalische Reaktion der

¹⁾ B. 27, 2288 [1894]. ²⁾ B. 46, 150 [1913].

Lösung beeinflusst: Bei Gegenwart von etwas Essigsäure entsteht die grünliche, bei Gegenwart von etwas Ammoniak die gelbliche Modifikation.

Das β -Hydrazon entsteht bei schneller Ausscheidung aus wäßrig-alkoholischer Lösung in farblosen Nadelchen, meistens drusenförmig zusammengelagert, die durch Belichtung eine grünlich-hellgelbe Farbe annehmen.

Eine Zwischenstufe gewissermaßen zwischen α - und β -Hydrazon erhält man beim Krystallisieren aus Petroläther, in welchem das Hydrazon ziemlich schwer löslich ist. Diese γ -Modifikation scheidet sich dann in einzelnen oder büschelförmig zusammengelagerten Nadelchen aus, die eine grünliche Farbe haben und im Licht schnell gelb bis rötlich bezw. orangefarben werden.

Bei allen drei Modifikationen geht die durch Belichtung hervorgerufene Farbe im Dunkeln allmählich wieder zurück. Im Schmelzpunkt läßt sich kaum ein Unterschied feststellen; die nadelförmige β -Modifikation fängt zwischen 135° und 140° schon an zu erweichen, schmilzt aber auch erst vollkommen bei 142 — 143° ; ähnlich verhält sich die γ -Modifikation. Das α -Hydrazon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als die beiden anderen. Durch die geschilderten Verhältnisse werden auch einige sich in der Literatur findende widerspruchsvolle Angaben über die Farbe des Salicyliden-phenylhydrazins klargestellt.

Da wir gleich zu Anfang mit dem (normalen) Salicyliden-phenylhydrazin einige chemische Versuche begonnen hatten, so haben wir sie weiter durchgeführt und, soweit sie mitteilenswert erscheinen, im Folgenden darüber ebenfalls berichtet.

Experimentelles.

1. Versuche zur Darstellung des niedriger schmelzenden isomeren Salicyliden-phenylhydrazins nach H. Biltz.

Wir verfahren genau nach der von H. Biltz gegebenen Vorschrift: Zu einer Lösung von 18 g Salicylaldehyd in 200 ccm Ligroin wurde allmählich unter Umrühren eine Lösung von 16 g Phenylhydrazin in 50 ccm Äther hinzugegeben. Das sich krystallinisch ausscheidende Hydrazon wurde nach $1\frac{1}{2}$ Stunden abfiltriert. Ausbeute 25.8 g (= 82.4 % der theoret. Menge); grünlich-gelbe prismatische Täfelchen und drusenförmig zusammengelagerte, farblose Nadelchen vom Schmp. 142 — 143° .

Die etwas eingeengte Mutterlauge schied beim Stehen über Nacht noch 1.6 g Krystalle vom Schmp. 141 — 142° aus (bei Biltz 3.5 g vom Schmp. 118 — 120°). Diese abfiltrierte Krystallmasse wurde fein

zerrieben, mit 200 ccm niedrigsiedendem (50—60°) Petroläther eine halbe Stunde lang geschüttelt und schnell filtriert. Aus dem etwas eingeeengten Filtrat schieden sich über Nacht geringe Mengen (ca. 0.1 g) blättchenförmige Krystalle ab, die bei 142—143° schmolzen und mit dem zuerst gewonnenen Hydrazon zusammen erhitzt keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. (Bei Biltz 0.1—0.2 g β -Hydrazon in triklinen Nadelchen vom Schmp. 104—105°.)

Bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches ist es uns niemals gelungen, das niedriger schmelzende Isomere von Biltz auch nur spurenweise zu erhalten. Die tiefsten Schmelzpunkte unserer Produkte lagen zwischen 136—139°. Weiterhin angestellte Versuche, durch Verwendung von angesäuerten (Salzsäure, schweflige Säure, Essigsäure) oder alkalisierten (Natronlauge, Ammoniak) Lösungsmitteln bei der Darstellung oder beim Umkrystallisieren ein isomeres Hydrazon von niedrigerem Schmelzpunkt zu gewinnen, blieben ebenfalls erfolglos¹⁾.

2. Gewinnung von physikalisch-isomeren α -, β -, γ -Modifikationen des Salicyliden-phenylhydrazins.

In der bei der Darstellung oder beim Umkrystallisieren des Hydrazons sich ausscheidenden Krystallmasse kann man, wie bereits oben erwähnt, meistens zweierlei Arten von Krystallen unterscheiden. In der Hauptmenge der grünlich-gelben Krystalle finden sich einzelne fast reinweiße Krystalldrüsen, die sich mechanisch von den übrigen trennen lassen.

Über die Farbe des Hydrazons finden sich in der Literatur folgende Angaben: Emil Fischer²⁾, der das Salicyliden-phenylhydrazin zuerst dargestellt hat, bezeichnet die bei der Darstellung (Schütteln des in Wasser suspendierten Aldehyls mit einer wäßrigen Lösung von überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat) sich ausscheidende Krystallmasse als schwach-gelb; aus heißem Alkohol krystallisierte sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 142—143°. Adalbert Rössing³⁾ erhielt aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln oder Blättchen von gleichem Schmelzpunkt. H. Biltz⁴⁾ dagegen berichtet wieder von einer reinweißen Krystallmasse, die sich bei der

¹⁾ Hr. Biltz, den wir hiervon benachrichtigten, hat neuerdings die alten Versuche wiederholt. Bei Verwendung sorgfältig gereinigter Materialien erhielt er ebenfalls nur das bei 142—143° schmelzende Phenylhydrazon. Er vermutet, daß das im Jahre 1894 benutzte Präparat von Salicylaldehyd eine Verunreinigung enthalten hat, die den triklinen Stoff vom Schmp. 104—105° lieferte.

²⁾ B. 17, 575 [1884]. ³⁾ B. 17, 3004 [1884]. ⁴⁾ B. 27, 2289 [1894].

Darstellung in Ligroin-Äther-Lösung abschied. Ebenso beschreiben Eug. Bamberger, H. Büsdorf und H. Sand¹⁾ rein weiße, am Licht sich schwach rötende Nadeln vom Schmp. 143—144°, und sie betonen ausdrücklich, daß die Krystalle nicht gelb seien, wie E. Fischer und Rössing angeben.

Bei unseren Versuchen zeigte sich nun, daß Krystallform und Farbe des Salicyliden-phenylhydrazins ganz von den Krystallisations- und Belichtungsbedingungen abhängig sind und zwar in folgender Weise:

α -Hydrazon. Löst man das Hydrazon in verdünntem (70-proz.) Alkohol und läßt die Lösung langsam erkalten, so scheiden sich prismen- bzw. rechteckig-tafelförmige Krystalle von grünlicher Farbe ab; im zerstreuten Tageslicht färben sie sich allmählich, im direkten Sonnenlicht schnell gelb bis bräunlich. Um die rein grüne Farbe zu erhalten, muß man die Krystallisation ganz im Dunkeln vor sich gehen lassen. Im Tageslicht erhält man mißfarbige Produkte, die dann unter längerer Lichtwirkung gelb bis bräunlich werden. Beim Aufbewahren der belichteten Proben im Dunkeln erscheint allmählich die grüne Farbe wieder. Wählt man als Krystallisationsmittel Benzol, so erhält man, auch auf Zusatz von Petroläther (zur schnelleren Abscheidung), ähnliche Produkte. Wurden die alkoholischen Lösungen durch Zusatz von etwas Essigsäure schwach sauer, durch Zusatz von etwas Ammoniak schwach alkalisch gemacht, so schieden sich im Dunkeln wie im Hellen aus den sauren Lösungen grüne, aus den alkalischen Lösungen gelbe Krystalle aus. Die grünen wurden im Sonnenlicht dann auch wieder gelb bis braun.

Der Schmelzpunkt des α -Hydrazons wurde in Übereinstimmung mit den früheren Angaben bei 142—143° gefunden. Die Löslichkeit wurde annähernd bestimmt, indem einzelne Proben von je 0.1 g mit den verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur kubikzentimeterweise versetzt, geschüttelt wurden, bis sich alles gelöst hatte. Es ergab sich folgende Löslichkeit: in Alkohol (95 %) 1:120, in Äther 1:90, in Chloroform 1:50, in Benzol 1:100.

β -Hydrazon. Wird die alkoholische Lösung des Hydrazons mit viel kaltem Wasser versetzt, oder wird eine wäßrig-alkoholische Lösung (50—60 %) schnell abgekühlt, so scheiden sich weiße Krystalldrusen aus, die aus farblosen Nadelchen bestehen. Rein weiß erhält man sie nur im Dunkeln, durch Einwirkung des Lichtes nehmen sie eine grünlich-gelbe Farbe an, sie werden aber nicht gelb oder gelbbraun. Die durch Belichtung hervorgerufene Farbe

¹⁾ B. 31, 1522 [1898].

verschwindet im Dunkeln nicht ganz wieder; es bleibt ein hellgelblicher Farbenton. Das β -Hydrazon hat denselben Schmelzpunkt wie das α -Hydrazon; jedoch beginnt es schon zwischen 135° und 140° zu erweichen und zusammenzusintern. Die Löslichkeitsbestimmung, in derselben Weise wie beim α -Hydrazon ausgeführt, ergab: in Alkohol (95 %) 1 : 60, in Äther 1 : 50, in Chloroform 1 : 40, in Benzol 1 : 60. Das β -Hydrazon ist also bedeutend leichter löslich als das α -Hydrazon.

Auf andere Weise als durch schnelles Abscheiden aus wäßrig-alkoholischer Lösung konnte das β -Hydrazon nicht dargestellt werden.

γ -Hydrazon. In Petroläther ist das Hydrazon auch in der Wärme (Sdp. ca. 60°) ziemlich schwer löslich. Läßt man die heiße Lösung erkalten, so scheiden sich fast farblose Nadelchen aus, bei schnellem Abkühlen einzeln, beim langsamen Erkalten büschelförmig zusammengelagert. Im Dunkeln erhält man auf diese Weise Krystalle, die einen grünlichen Farbenton haben (besonders deutlich bei größeren Mengen), im Licht dagegen Krystalle von gelblicher Farbe. Die grünlichen Krystalle werden unter Einwirkung des Lichtes ebenfalls gelblich, schließlich orange bis rötlich. Im Dunkeln stellt sich allmählich die grünliche Farbe wieder her. War aber die Lichtwirkung sehr intensiv, dann scheint der Vorgang nicht mehr ganz reversibel zu sein. Das γ -Hydrazon beginnt bei etwa 140° etwas zusammenzusintern, schmilzt aber vollständig erst bei $142-143^{\circ}$. In der Löslichkeit ist es dem β -Hydrazon ganz gleich.

Für die Gewinnung der α -, β - oder γ -Modifikation ist es gleichgültig, von welcher Modifikation man ausgeht; nur die geschilderten Versuchsbedingungen sind maßgebend. Es sind also keine chemischen Isomere, sondern es handelt sich lediglich um physikalische Isomerie.

Zusammenstellung der Eigenschaften der drei physikalisch-isomeren Salicyliden-phenylhydrazine.

Schmp.	Farbe		Löslichkeit bei Zimmertemperatur in			
	im Dunkeln	im Hellen	Alkohol	Äther	Chlorof.	Benzol
α) $142-143^{\circ}$	grünl.-grün	gelb-braun	1:120	1:90	1:50	1:100
β) $(135)-143^{\circ}$	weiß	grünlich-gelb	1:60	1:50	1:40	1:60
γ) $(140)-143^{\circ}$	grünl.-weiß	gelbl.-orange	1:60	1:50	1:40	1:60

3. Benzoylierung des Salicyliden-phenylhydrazins.

a) Benzoylierung in Pyridin-Lösung. Von K. Auwers und K. Sonnenstuhl¹⁾ ist bereits durch Behandeln des Salicylaldehyd-

¹⁾ B. 37, 3937 [1904].

phenylhydrazons in Pyridinlösung mit einem Mol. Benzoylchlorid das *O*-Benzoylderivat vom Schmp. 149° dargestellt und durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig teils in das *O,N*-Dibenzoat vom Schmp. 171° umgelagert, unter Rückbildung der entsprechenden Menge von freiem Hydrazon. Mit überschüssigem Benzoylchlorid haben die genannten Autoren keinen Versuch ausgeführt, da sie es nach den Erfahrungen von Anselmino¹⁾ mit *p*-Homosalicylaldehyd-phenylhydrazon und nach dem Verlauf der eigenen Versuche mit überschüssigem Acetylchlorid für aussichtslos hielten, auf diese Weise ein Dibenzoylederivat zu gewinnen.

Es zeigte sich jedoch bei unseren Versuchen, daß durch Einwirkung der doppeltemolaren Menge Benzoylchlorid tatsächlich das Dibenzoylederivat entsteht.

5 g Salicyliden-phenylhydrazin wurden in 15 g trockenem Pyridin gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit 7.5 g Benzoylchlorid in 10 ccm trockenem Äther versetzt. Unter Dunkelrotfärbung schieden sich sogleich Krystalle von salzsaurem Pyridin ab. Am nächsten Tage wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, wobei sich eine gelbliche Masse abschied, die allmählich krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus 80-prozentiger Essigsäure und aus Toluol-Ligroin-Gemisch (5:1) erhielten wir farblose Krystalle vom Schmp. 170—171°. Ausbeute 8.2 g reine Substanz = 79% der theoretischen Menge.

Die Analyse ergab folgende auf *O,N*-Dibenzoyle-salicyliden-phenylhydrazin stimmende Werte:

0.1903 g Sbst.: 0.5390 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 9.6 ccm N (25°, 762 mm).

C₂₇H₂₀O₃N₂. Ber. C 77.11, H 4.80, N 6.67.

Gef. » 77.25, » 4.79, » 6.61.

b) Benzoylierung mit Natronlauge. Die Benzoylierungsversuche nach Schotten-Baumann verliefen bei K. Auwers und K. Sonnenstuhl unbefriedigend²⁾. Wir erhielten nach der Schotten-Baumannschen Methode unter Anwendung der einfach molaren Menge Benzoylchlorid teils unverändertes Hydrazon, teils ein Reaktionsprodukt, aus dem sich geringe Mengen des Dibenzoylederivates isolieren ließen. Wurde überschüssiges Benzoylchlorid (2½-fachmolare Menge) verwendet, so ließen sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol-Ligroin, Äther aus dem mit unverändertem Hydrazon vermischten Reaktionsprodukt größere Mengen des Dibenzoylederivates gewinnen.

Während also beim Benzoylieren in Pyridinlösung je nach der Menge des Benzoylchlorids das *O*-Monobenzoylederivat oder das *O,N*-

¹⁾ B. 35, 4107 [1902].

²⁾ l. c. S. 3939.

Dibenzoylderivat entsteht, bildet sich bei Verwendung von Natronlauge lediglich das Dibenzoylderivat, und ein größerer oder kleinerer Teil des Hydrazons bleibt unverändert.

4. Reduktion des Dibenzoyl-[salicyliden-phenylhydrazins].

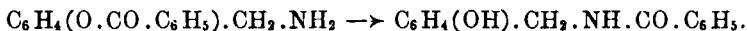
10 g Dibenzoyl-[salicyliden-phenylhydrazin] wurden mit 50 ccm Eisessig und einigen Gramm Zinkstaub am Rückflußkühler auf dem Wasserbade drei Stunden erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Natronlauge versetzt, bis sie auf Lackmus nur noch schwach sauer reagierte. Die dabei entstehende weiße krystallinische Ausscheidung wurde abgesaugt; nach dem Auswaschen und Trocknen schmolz sie unscharf zwischen 120° und 130° und ließ sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nicht reinigen. Sie erwies sich als ein Gemisch, das durch Behandeln mit Kalilauge getrennt werden konnte. Der unlösliche Anteil schmolz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 162–163° und erwies sich als Benzanilid.

Die alkalische Lösung trübte sich beim Ansäuern mit Salzsäure. Durch mehrmaliges Ausäthern wurde ihr eine Substanz entzogen, die in wenig Benzol gelöst und mit Ligroin daraus in Krystallnadeln abgeschieden bei 140–141° schmolz. Ausbeute 2.8 g.

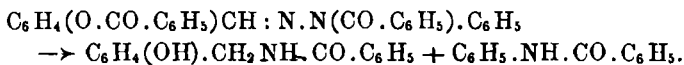
0.1573 g Sbst.: 8.5 ccm N (21.8°, 757 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.16. Gef. N 6.08.

Der Konstitutionsformel nach hätte man als zweites Spaltungsprodukt *O*-Benzoyl-*o*-oxybenzylamin erwarten sollen. Die Alkalilöslichkeit und die Eigenschaft, in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine grünviolette Färbung zu geben, sprachen aber für das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe am Benzolkern. Es muß bei der Reduktion eine Umlagerung des Benzoylrestes von der Hydroxyl- und Amidogruppe stattgefunden haben, so daß sich [*o*-Oxybenzyl]-benzamid gebildet hat:



Diese Verbindung ist bereits von M. Busch¹⁾ dargestellt; er gibt den Schmp. 139–140° an. Die Reaktion ist also folgendermaßen verlaufen:



Wanderungen des Benzoylrestes von der Hydroxyl- zur Amidogruppe in *o*-Stellung unter dem Einfluß von siedendem Eisessig sind

¹⁾ J. pr. (2. Folge) 51, 283 [1895].

von K. Auwers¹⁾ bereits vielfach beobachtet und eingehend studiert. Dabei wanderte der Acylrest immer an das α -(Imido-)Stickstoffatom der Phenylhydrazin-Gruppe. Da in unserem Falle der Imidwasserstoff schon durch eine Benzoylgruppe ersetzt war, so ist die andere Benzoylgruppe vom Hydroxyl zum β -Stickstoff gewandert.

Benzoylierung des [o-Oxy-benzyl]-benzamids. Nach dem gewöhnlichen Schotten-Baumannschen Verfahren ließ sich das bisher unbekannte Dibenzoylderivat gewinnen: [o-Benzoyloxy-benzyl]-benzamid, farblose Nadeln von Schmp. 141–142°; leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Benzol; schwer löslich in Äther, Petroläther, Ligroin.

0.1706 g Sbst.: 6.5 ccm N (24.0°, 765 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.28.

Dieses Benzoylderivat schmilzt also fast bei derselben Temperatur wie das o-Oxybenzyl-benzamid selbst; beim Zusammenschmelzen ergeben sie aber eine bedeutende Schmelzpunktserniedrigung.

Eine Acetylierung wurde vergeblich versucht. Sowohl bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, wie auch beim Erhitzen mit denselben Reagenzien in der Bombe auf 140–150° erhielten wir die unveränderte Ausgangssubstanz zurück oder schmierige Zersetzungsprodukte.

5. Verseifung des Dibenzoyl-[salicyliden-phenylhydrazins].

Mit alkoholischer Kalilauge tritt schon beim kurzen Erwärmen (10 Minuten auf dem Wasserbade) völlige Verseifung ein; unter Abspaltung beider Benzoylgruppen wird das ursprüngliche Hydrazon zurückerhalten.

Läßt man die alkoholische Kalilauge (1/2 %) bei Zimmertemperatur einwirken, so ist nach einer halben Stunde eine Benzoylgruppe abgespalten und zwar die am Hydroxyl haftende; ganz entsprechend den Ergebnissen, die K. Auwers und F. Eisenlohr²⁾ bei der Einwirkung kalter alkoholischer Laugen erhielten.

Wir fanden nun, daß man mit der gleichen Sicherheit die partielle Verseifung auch in der Hitze ausführen kann, wenn man statt alkoholischer Kalilauge alkoholisches Ammoniak verwendet. Dieses bewährte sich auch in verschiedenen anderen Fällen, z. B. bei den Diacetylderivaten, als zuverlässiges Mittel für partielle Verseifung. Wir stellten uns das Mittel entweder durch Vermischen von 30-proz.

¹⁾ B. 37, 3903, 3905, 3929 [1904]. A. 332, 159 [1904]; 364, 147 [1909]; 365, 278 [1909].

²⁾ A. 369, 209 [1909].

Ammoniakwasser mit Alkohol oder durch direktes Einleiten von Ammoniakgas aus einer Bombe in Alkohol her.

Das Dibenzoylderivat wurde mit der alkoholischen Ammoniaklösung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zwei Stunden erhitzt, wobei es sich allmählich unter Gelbfärbung löste. Dann wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Produkt, aus 70-prozentigem Alkohol und dann aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 169—170°. Mit dem Dibenzoylderivat von ungefähr gleichem Schmelzpunkt zusammen erhitzt gibt es eine Schmelzpunktserniedrigung von über 20°. Leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Eisessig, Benzol; schwerer löslich in Petroläther, Ligroin.

0.1796 g Sbst.: 14.0 ccm N (20.1°, 772 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 8.86. Gef. N 9.02.

In alkoholischer Lösung gibt das Produkt mit Eisenchlorid eine dunkelblaugrüne Färbung; es enthält also eine freie Hydroxylgruppe und ist anzusehen als *N*-Benzoyl-[*o*-oxy-benzyliden]-phenylhydrazin. Dieses ist bereits von K. Auwers und K. Hannemann¹⁾ durch Umlagerung aus dem *O*-Benzoat durch 7-stündiges Erhitzen mit Eisessig dargestellt worden. Die Konstitution dieses Monobenzoylderivates wurde auch dadurch bestätigt, daß es bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub *o*-Oxy-benzylamin (128—129°) und Benzanilid (161—162°) ergab.

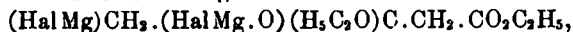
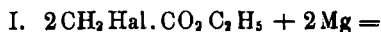
Die alkoholische Ammoniaklösung wirkt also in der Hitze bei der partiellen Verseifung in der gleichen Weise wie alkoholische Kalilauge in der Kälte, indem sie von den beiden Säuregruppen die an den Hydroxylsauerstoff gebundene abspaltet.

121. D. K. Alexandrow:

Darstellungsmethode des γ -Chlor acetessigesters.

(Eingegangen am 6. März 1913.)

Die Ester der Haloidderivate der Essigsäure und ihrer Homologen reagieren in Ätherlösung mit metallischem Magnesium unter Kondensation von zwei Estermolekülen nach einem der folgenden Schemata:



¹⁾ A. 365, 319 [1909].