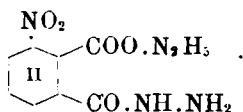
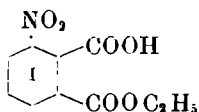


**141. Theodor Curtius und August Semper:
Verhalten des 1-Äthylesters der 3-Nitro-benzol-1.2-dicarbon-
säure gegen Hydrazin.**

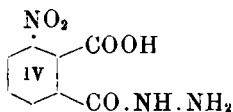
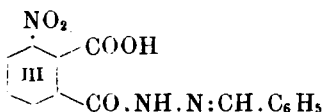
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. März 1913.)

Der bekannte saure *o*-Nitro-phthalsäure-monoäthylester vom Schmp. 110°¹⁾, der, wie erst aus den folgenden Untersuchungen mit Sicherheit hervorgeht, der 1-Äthylester der 3-Nitro-benzol-1.2-dicarbon-säure (I) ist, gibt bei der Einwirkung von Hydrazin-hydrat in der Kälte das Diammoniumsalz des *o*-Nitro-phthal-säure-monohydrazids (II).



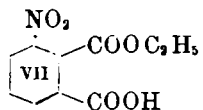
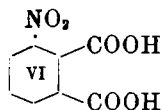
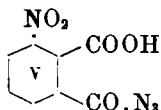
Bei der Einwirkung von Benzaldehyd in wäßriger Lösung ent-
steht neben Benzaldazin die farblose, in Alkohol schwer lösliche
Benzalverbindung des *o*-Nitro-phthalsäure-monohydrazids
(III). Bequemer als aus dieser Benzalverbindung durch Abspaltung
von Benzaldehyd erhält man das krystallisierte, hoch schmelzende
Monohydrazid der *o*-Nitro-phthalsäure (IV) unmittelbar aus
dem Diammoniumsalz (II) durch Salzsäure.



Wird dieses saure Hydrazid in überschüssiger kalter starker Salz-
säure gelöst, mit Natriumnitrit versetzt, so scheidet sich das saure
Azid (V) in schimmernden Schuppen aus, die beim Erhitzen ver-
puffen. Dieses Azid verhält sich gegen Alkohol und Wasser anders
als die gewöhnlichen Säureazide, indem kein Stickstoff, sondern
Stickstoffwasserstoff abgespalten wird; dementsprechend tritt keine
Curtius'sche Umlagerung, sondern Verseifung ein. Durch Einwir-
kung von Wasser entsteht *o*-Nitro-phthalsäure (VI). Beim
Kochen mit Alkohol wird der Azidrest durch Oxäthyl ersetzt, aber
in dem so entstehenden *o*-Nitro-phthalsäure-monoäthylester
(VII) ist nunmehr das vorher freie Carboxyl durch Äthyl substituiert,

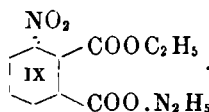
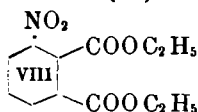
¹⁾ Miller, A. 208, 244 [1881].

das andere dagegen, in welchem der Azidrest sich befand, frei geworden.

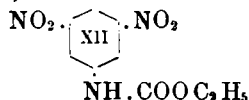
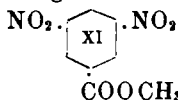
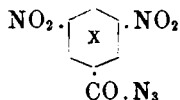


Das bei dieser Veresterung mit Alkohol erwartete Ausgangsmaterial, der saure Nitroester (I), schmilzt bei 110°, der hier erhaltene, durch schöne rhombische Krystallformen ausgezeichnete, isomere Ester (VII) schmilzt bei 157°. Der saure Ester von der Formel I läßt sich mit alkoholischer Salzsäure nicht in den neutralen *o*-Nitro-phthalsäure-diäthylester (VIII) vom Schmp. 46°¹⁾ überführen, während man diesen aus dem über das Azid gewonnenen sauren Ester sehr leicht erhält.

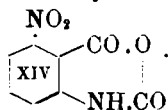
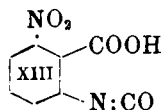
Ebenso bemerkenswert ist, daß, während der saure Ester (I) vom Schmp. 110° wie angegeben mit Hydrazinhydrat das Diammoniumsalz eines Hydrazids (II) liefert, der isomere Ester (VII) vom Schmp. 157° kein Hydrazid bildet, sondern sich mit Hydrazin nur zu einem Esterdiammoniumsalz (IX) vereinigt.



Schon Riedel²⁾ hat früher im hiesigen Institut die Beobachtung gemacht, daß das Azid der *symm.* Dinitro-benzoesäure (X) bei der Einwirkung von Methylalkohol nicht die Curtius'sche Umlagerung, sondern nur Veresterung zu Dinitro-benzoesäure-methylester (XI) erleidet. Wurde dagegen das Azid mit Äthylalkohol gekocht, so entwich Stickstoff unter Bildung des Urethans (XII).



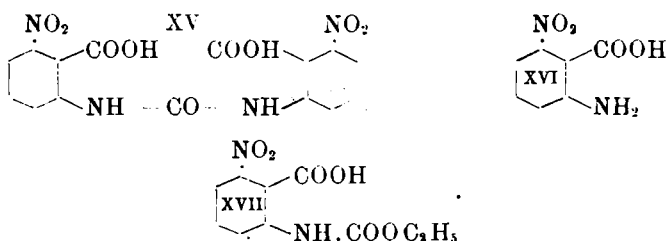
Noch eigentümlicher ist das Verhalten des Azids (V) beim Kochen in indifferenten Mitteln, wie Benzol oder Chloroform. Langsam entweicht 1 Mol. Stickstoff, und die auskrystallisierende Substanz hat die Zusammensetzung des erwarteten Isocyan säureesters (XIII), indessen zeigen die nachstehenden Reaktionen, daß diese Verbindung die Konstitution eines *o*-Nitro-isatosäure-anhydrids (XIV) besitzt.



¹⁾ Miller, A. 208, 243 [1881].

²⁾ J. pr. [2] 76, 239 [1907].

Beim Kochen mit Wasser entsteht kein Harnstoff (XV), sondern die Kohlensäure wird vollständig abgespalten unter Bildung der bekannten, hellgelben 6-Nitro-2-amino-benzol-1-carbonsäure (XVI) vom Schmp. 183°¹⁾. Kocht man das *o*-Nitro-isatosäure-anhydrid mit verdünnter Schwefelsäure, so geht auch das Carboxyl verloren, und das Resultat ist *m*-Nitro-anilin. Genau so verhält sich die 6-Nitro-2-amino-benzol-1-carbonsäure (XVI): Sie gibt beim Kochen mit Mineralsäuren gleichfalls *m*-Nitro-anilin. Durch Einwirkung von Alkalien dagegen wird weder aus dem *o*-Nitro-isatosäure-anhydrid, noch aus der Nitro-amino-benzoesäure das Carboxyl abgespalten. Aus ersterem wird daher durch Alkalien wie mit Wasser Nitro-amino-benzoesäure erhalten.

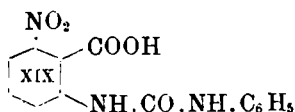
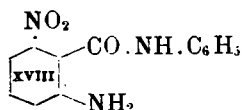


Der als *o*-Nitro-isatosäure-anhydrid bezeichnete Körper wird durch anhaltendes Kochen mit ganz absolutem Alkohol in das Urethan (XVII) übergeführt. Besäße der Körper die Konstitution eines echten Isocyansäureesters (XIII), so würde die Bildung des Urethans durch kurzes Aufkochen mit Alkohol beendet sein. Dieses in glänzenden Tafeln vom Schmp. 187° krystallisierende Urethan verliert bei der Einwirkung von Alkalien Kohlensäure und Alkohol und geht in die vorhin genannte Nitro-amino-benzoesäure vom Schmp. 183° über. Durch Kochen mit Säuren werden dagegen wieder 2 Mol. Kohlensäure neben Alkohol abgespalten: Es entsteht *m*-Nitro-anilin.

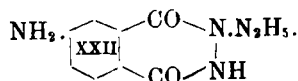
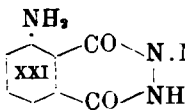
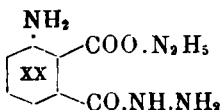
Besonders charakteristisch ist das Verhalten der hier als *o*-Nitro-isatosäure-anhydrid bezeichneten Substanz gegen Anilin. Der Körper löst sich schon in der Kälte in Anilin unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung zu einem gelben Öl auf, aus welchem das in gelblichen Nadeln krystallisierende Anilid der Nitro-amino-benzoesäure (XVIII) vom Schmp. 137° sich abscheidet; die Reaktion verläuft also ganz analog der Einwirkung von Ammoniak oder von Aminbasen auf

¹⁾ Auch Riedel (J. pr. [2] 76, 239 [1907]) hat aus dem Azid der *symm.* Dinitro-benzoesäure durch Kochen mit Wasser statt des Harnstoffs gleich *symm.* Dinitro-anilin erhalten.

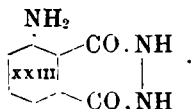
das gewöhnliche Isatosäure-anhydrid¹⁾. Als Isocyansäureester hätte dagegen die Substanz einfach Anilin addieren müssen zu einem Harnstoffderivat (XIX).



Während sich aus dem Monoäthylester der *o*-Nitro-phthalsäure (I) vom Schmp. 110° in der Kälte mit Hydrazinhydrat das beschriebene Hydrazid (IV) bzw. dessen Diammoniumsalz (II) bildet, wirkt überschüssiges Hydrazin-hydrat in der Hitze gleichzeitig reduzierend auf die Nitrogruppe der Estersäure ein. Es entsteht aber nicht das erwartete Diammoniumsalz des *o*-Amino-phthalsäure-monohydrazids (XX), sondern das Diammoniumsalz der um ein Molekül Wasser ärmeren, ringförmigen Hydrazi-Verbindung (XXI), welches ganz analog dem von Hoesch²⁾ aus *m*-Nitro-phthalsäure-diäthylester gewonnenen Produkt (XXII) zusammengesetzt ist.



Obiges Diammoniumsalz (XXI) dissoziiert leicht beim Behandeln mit Wasser, auch schon mit Alkohol. Das sich dabei abscheidende freie Amino-hydrazid (XXIII) ist schwer löslich und kann nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden.



Das Bariumsalz wird in gelben Kryställchen erhalten, indem man die aus dem rohen Diammoniumsalz mit Essigsäure frisch abgeschiedene Säure in Ammoniak löst und mit Chlorbarium fällt. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Aminohydrazid wurde noch nicht näher untersucht.

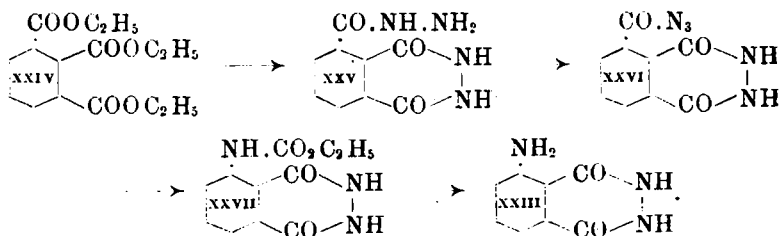
Dasselbe Amino-hydrazid (XXIII) hat vor längerer Zeit Hr. Aloys Schmitz³⁾ im hiesigen Universitätslaboratorium auf sehr interessantem Wege aus Hemimellitsäure dargestellt. Hemimellitsäure-triäthylester (XXIV) gibt mit Hydrazinhydrat das Hydrazi-bydrazid

¹⁾ Kolbe, J. pr. [2] 30, 475 [1884].

²⁾ J. pr. [2] 76, 302 [1907].

³⁾ »Über das Hydrazid der Trimesinsäure und der Hemimellitsäure«. Inaug.-Diss., Heidelberg, 1902. Druck von J. Hörning. S. 31 und folgende.

(XXV). Aus letzterem entsteht mit salpetriger Säure das Hydrazid (XXVI). Aus diesem bildet sich beim Kochen mit Alkohol das Hydrazid-urethan (XXVII), welches bei der Hydrolyse das oben beschriebene cyclische Amino-hydrazid (XXIII) liefert:



Experimentelles.

Diammoniumsalz des *o*-Nitro-phthalsäure-monohydrazids (Formel II).

Der nach Miller¹⁾ bereitete Monoäthylester der *o*-Nitro-phthalsäure vom Schmp. 110° (Formel I) wird mit seinem halben Gewicht Hydrazinhydrat kalt angerieben. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im nicht evakuierten Exsiccator erstarrt das dicke Öl zu einer krystallinischen Masse. Man verreibt mit Alkohol, saugt ab und wäscht mit Alkohol aus. Löst man das so erhaltene Produkt in möglichst wenig Eiswasser und versetzt mit Alkohol bis zur starken Trübung, so krystallisiert das Diammoniumsalz in schönen, farblosen Nadeln, welche bei 157° unter Gelbfärbung und Aufschäumen schmelzen.

0.1625 g Sbst.: 38.0 ccm N (10°, 741 mm).

C₈H₁₁O₅N₅ (257). Ber. N 27.24. Gef. N 27.11.

Benzal-*o*-nitro-phthalsäure-monohydrazid (Formel III).

Die wäßrige Lösung des Diammoniumsalzes wird mit Benzaldehyd geschüttelt, das abgesaugte gelbe Produkt nach dem Trocknen mit Äther von Benzaldazin befreit und die zurückbleibende farblose Substanz aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp 177°.

o-Nitro-phthalsäure-monohydrazid (Formel IV).

Die konzentrierte Lösung des Diammoniumsalzes wird vorsichtig mit Salzsäure versetzt. Das Hydrazid scheidet sich in flachen Nadeln ab, welche bei 280° noch nicht geschmolzen sind. Aus einer Lösung

¹⁾ A. 208, 244 [1881].

in heißem Wasser oder verdünntem Alkohol scheidet sich die Substanz nicht unverändert wieder aus.

0.1684 g Sbst.: 0.2631 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 723 mm). — 0.1247 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 727 mm).

C₈H₇O₅N₃ (225). Ber. C 42.67, H 3.11, N 18.67.

Gef. » 42.61, » 3.55, » 18.12, 18.16.

o-Nitro-phthalsäure-monoazid (Formel V).

Wird das Hydrazid mit überschüssiger, starker Salzsäure angerieben und dann mit wenig kaltem Wasser versetzt, so löst es sich auf. Auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Nitrit zu der gut gekühlten Flüssigkeit beginnt sich das Azid in farblosen, schimmernden Schuppen abzuscheiden. Sie werden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Sie lösen sich spielend in trockenem Äther und werden durch Zusatz von Petroläther in schönen Krystallgruppen wieder abgeschieden. Das Azid verpufft beim Erhitzen lebhaft ohne besondere Detonation.

0.3250 g Sbst. gaben, mit Natroulauge verseift, beim Abdestillieren mit Schwefelsäure in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 0.0897 g N₂Na.

C₈H₄O₅N₄ (236). Ber. N₂H 18.22. Gef. N₂H 18.25.

o-Nitro-phthalsäure-monoäthylester vom Schmp. 157° (Formel VII).

Durch anhaltendes Kochen des Azids mit absolutem Alkohol entsteht so gut wie gar keine Gasentwicklung. Die Lösung riecht stark nach Stickstoffwasserstoff. Aus der eingedunsteten Flüssigkeit krystallisiert der Ester in gelblichen Nadeln vom Schmp. 157°. Aus heißem Chloroform erhält man derbe, anscheinend rhombische Prismen. Auch aus heißem Wasser krystallisiert die Substanz sehr schön und charakteristisch.

0.1657 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 7.0 ccm N 20°, 713 mm).

C₁₀H₉O₆N (239). Ber. C 50.21, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 50.30, » 4.07, » 5.74.

Obiger Ester vom Schmp. 157° verwandelt sich nach mehrstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 120—130° in die bekannte *o*-Nitro-phthalsäure vom Schmp. 212—215¹⁾. Die Substanz muß wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert werden.

Der Ester vom Schmp. 157° wurde mit alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Eindampfen hinterbleibt ein

¹⁾ Miller, A. 208, 237 [1881].

erstarrendes Öl. Aus Petroläther erhält man die Masse in wohl ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 46° ; die Substanz ist identisch mit dem neutralen *o*-Nitro-phthalsäure-diäthylester¹⁾. Durch Kochen des isomeren sauren Esters vom Schmp. 110° mit alkoholischer Salzsäure konnten wir dagegen nur Spuren des neutralen Esters erhalten; der saure Ester wurde fast vollständig zurückgewonnen.

Behandelt man den sauren Ester vom Schmp. 157° ebenso wie den vom Schmp. 110° mit Hydrazinhydrat in der Kälte und isoliert das Produkt wie angegeben, so erhält man aus dessen wäßriger Lösung durch Zusatz von Salzsäure den unveränderten sauren Ester vom Schmp. 157° fast vollständig wieder zurück. Aus dem verdünnten salzsauren Filtrat scheidet sich beim Schütteln mit Benzaldehyd nur Benzaldazin ab.

o-Nitro-isatosäure-anhydrid (Formel XIV).

Die konzentrierte ätherische Lösung des frisch dargestellten Azids wird mit Eiswasser gewaschen, durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknet, mit einem großen Überschuß trocknen, alkoholfreien Chloroforms versetzt und am Rückflußkühler gekocht, bis die Gasentwicklung beendet ist. Der voluminöse, hellgelbe, krystallinische Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit ganz wenig Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 215° unter Bräunung. Sie löst sich in heißem Alkohol und scheidet sich, wenn man die alkoholische Lösung nicht zu lange kocht, beim Erkalten in schönen, flachen Nadeln unverändert wieder ab.

0.1602 g Sbst.: 0.2706 g CO_2 , 0.0305 g H_2O . — 0.1556 g Sbst.: 0.2653 g CO_2 , 0.0304 g H_2O . — 0.1331 g Sbst.: 16.1 ccm N (19° , 741 mm). — 0.1374 g Sbst.: 17.0 ccm N (21° , 737 mm).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$ (208). Ber. C 46.14, H 1.94, N 13.46.

Gef. » 46.07, 46.50, » 2.13, 2.19, » 13.49, 13.59.

Das *o*-Nitro-isatosäure-anhydrid geht in kochendem Wasser unter Gelbfärbung und lebhafter Kohlensäureentwicklung allmählich in Lösung; nach dem Erkalten scheidet sich ein schwer löslicher Körper vom Schmp. 178° ab, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser Nitro-amino-benzoesäure vom Schmp. $183^{\circ 2)}$ und intensiv süßem Geschmack ist.

0.1077 g Sbst.: 14.8 ccm N (18° , 748 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ (182). Ber. N 15.38. Gef. N 15.54.

Nach dem Kochen des *o*-Nitro-isatosäure-anhydrids mit Natronlauge oder Barytwasser erhält man auf Zusatz von Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung dieselbe Nitro-amino-benzoesäure.

¹⁾ Miller, A. 208, 243 [1881].

²⁾ Kahn, B. 35, 3863 [1902].

Kocht man dagegen *o*-Nitro-isatosäure-anhydrid mit verdünnter Schwefelsäure, bis die anhaltende Kohlensäure-Entwicklung beendet ist, so scheidet sich nach dem Abkühlen auf Zusatz von Alkali *m*-Nitro-anilin aus, das aus Benzol umkrystallisiert, schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 113° und süßem Geschmack bildete.

Kolbe¹⁾ hat schon durch Nitrieren von Isatosäure eine Nitro-Verbindung von der gleichen Zusammensetzung erhalten. Sie schmilzt unscharf 10–15° höher und zeigt im übrigen ähnliche Eigenschaften. Die Körper sind aber stellungsisomer. Denn während unser Nitro-isatosäure-anhydrid bei der Hydrolyse 6-Nitro-2-amino-benzol-1-carbonsäure vom Schmp. 183° liefert, entsteht aus der Kolbeschen Nitroverbindung 5-Nitro-2-amino-benzol-1-carbonsäure vom Schmp. 265–270°.

Äthyl-urethan (Formel XVII) aus *o*-Nitro-isatosäure-anhydrid.

o-Nitro-isatosäure-anhydrid geht erst durch vielstündiges Kochen mit ganz absolutem Alkohol langsam in Lösung. Da es nicht gelingt, die Feuchtigkeit absolut auszuschließen, beobachtet man gleichzeitig eine anhaltende, aber äußerst geringe Entwicklung von Kohlendioxyd. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der gelbliche, krystallinische Rückstand mit kaltem Benzol behandelt, wobei ein gelber Körper in Lösung geht, während das Urethan zurückbleibt. Letzteres wird aus verdünntem Alkohol, dann aus heißem Wasser umkrystallisiert; man erhält prächtige, glänzende, schwach gelblich gefärbte, flache Nadeln vom Schmp. 187°.

0.1247 g Sbst.: 0.2163 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1092 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 763 mm).

C₁₀H₁₀O₆N₂ (254). Ber. C 47.23, H 3.96, N 11.03.

Gef. » 47.30, 47.24, » 3.90, 4.03, » 11.42.

Der im kalten Benzol gelöste gelbe Körper bleibt nach dem Eindunsten zurück. Der Rückstand wurde wiederholt aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert und zeigte die Eigenschaften und den Schmp. 113° des *m*-Nitro-anilins. Die Substanz verdankt ihre Entstehung dem Umstande, daß durch das anhaltende Kochen mit Alkohol auch etwas Kohlensäure aus dem freien Carboxyl verloren geht, so daß keine Nitro-amino-benzoesäure entsteht. Für gewöhnlich geht letztere erst durch Einwirkung von Säuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd in *m*-Nitro-anilin über.

¹⁾ J. pr. [2] 30, 477 [1884].

Das Urethan spaltet beim Kochen mit verdünnter Natronlauge Kohlensäure und Alkohol ab. Beim Ansäuern fällt ein krystallinischer Niederschlag von Nitro-amino-benzoesäure, welcher aus heißem Wasser in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 184° krystallisierte und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure weiter in Kohlensäure und *m*-Nitro-anilin zerfiel.

Nitro-amino-benzoesäure-anilid (Formel XVIII).

1 Mol. *o*-Nitro-isatosäure-anhydrid und 2 Mol. Anilin verflüssigen sich schon in der Kälte unter reichlicher Kohlendioxid-Entwicklung zu einem dicken, gelben Öl. Nach kurzem Digerieren wird das überschüssige Anilin mit Wasser weggekocht, der Rückstand durch Zugabe von heißem Alkohol in Lösung gebracht, filtriert und abgekühlt. Man erhält das Anilid in feinen, gelben Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt wurden. Schmp. 137°.

0.1676 g Sbst.: 23.1 ccm N (13°, 758 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N_3$ (257). Ber. N 16.35. Gef. N 16.46.

Cyclisches Hydrazid der *o*-Amino-phthalsäure (Formel XXIII).

2 g des sauren Esters der *o*-Nitro-phthalsäure vom Schmp. 110° werden mit 6.15 g Hydrazin-hydrat 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Erhalten wurden 350 ccm Stickstoff. Beim Eindunsten der sirupösen Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure hinterbleibt eine gelbe, krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop hellgelbe, zarte Nadeln und dunkler gefärbte kugelige Aggregate zeigt. Das Produkt stellt das Diammoniumsalz des cyclischen Hydrazids der *o*-Amino-phthalsäure dar. Die Masse wird mit Alkohol aufgerührt, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Das so erhaltene Diammoniumsalz ist nicht mehr völlig in Wasser löslich und zum Teil in das schwer lösliche, freie Hydrazid übergegangen. Es löst sich leicht in Ammoniak, Soda, auch in Hydrazinhydrat auf, indem der Körper als Hydrazinverbindung sich wie eine einbasische Säure verhält. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich aber beim Eindunsten mit Wasser zum Teil und scheiden die schwer lösliche Säure wieder ab.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbarium, so fällt das Bariumsalz in kleinen, gelblichen, schwer löslichen Krystalldrusen aus. Das Salz kann durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden.

Verreibt man das Bariumsalz mit verdünnter Essigsäure, so bleibt das gelbliche freie Amino-hydrazid unlöslich zurück. Es wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und sofort in den Va-

kuumexsiccator gebracht. Die Substanz zeigte die von A. Schmitz¹⁾ bereits angegebenen Eigenschaften: Löslichkeit in verdünnten Säuren wie in Alkalien, Farbstoffbildung der diazotierten Substanz mit Resorcin. Besonders charakteristisch ist, wie wir durch Vergleich unseres Präparates mit dem von Schmitz feststellten, die prächtig blaue Fluorescenz der Lösung in warmem Eisessig. Die Substanz schmilzt noch nicht bei 280°.

0.1567 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.1385 g Sbst.: 0.2736 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 44.2 ccm N (18°, 761 mm). — 0.1665 g Sbst.: 34.4 ccm N (19°, 760 mm).

C₈H₇O₂N₃ (177). Ber. C 54.23, H 3.95, N 23.72.
Gef. » 53.95, 53.88, » 4.06, 4.02, » 24.03, 23.64,

Während das Bariumsalz bei der Analyse keine stimmenden Werte gab, hat das Kaliumsalz, das durch Versetzen des Amino-hydrazids mit Kalilauge erhalten wird, die normale Zusammensetzung.

0.2957 g Sbst.: 0.1183 g K₂SO₄.

C₈H₅O₂N₃K (215). Ber. K 18.17. Gef. K 17.95.

Das Natriumsalz wird aus dem Amino-hydrazid durch Eindunsten mit Sodalösung im Vakuum in hexagonalen Täfelchen gewonnen.

142. K. Langheld und A. Zeileis: Zur Analyse von Gemischen niederer Fettsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. März 1913.)

Bei der Mehrzahl aller Arbeiten physiologisch-chemischen Inhaltes sieht sich der Forscher vor die Aufgabe gestellt, Gemische niederer Fettkörper wie von Alkoholen, Aldehyden, Säuren, Aminen oder Aminosäuren auf die Anwesenheit und den Gehalt an den einzelnen Bestandteilen zu untersuchen. Bisher ist keine Methode bekannt geworden, die vielleicht auch nur für einen besonderen Fall eine annähernd quantitative Trennung zuließe. Selbst die qualitative Analyse ist noch nicht soweit durchgebildet worden, daß ein negativer Befund immer mit Sicherheit den Schluß auf die Abwesenheit eines bestimmten Stoffes gestattete. Die zurzeit üblichen Scheidungsverfahren benutzen ausnahmslos die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Körper bzw. ihrer Derivate. Die Differenzen in den Siedepunkten, den Schmelzpunkten und den Löslichkeitsverhältnissen sind aber bei der großen chemischen Ähnlichkeit der Versuchsobjekte sehr klein. Entsprechend gering erscheint die Aussicht, auf diesem Wege zum Ziel zu gelangen.

¹⁾ Inaug.-Diss., Heidelberg 1902. S. 39.