

4. Das Globulol, $C_{15}H_{26}O$, gewonnen aus dem ätherischen Öl von Eucalyptus Globulus, ist sicherlich physikalisch verschieden vom Eudesmol; es könnten zwischen dem Eudesmol und dem Globulol ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie zwischen dem Borneol und Isoborneol; ist dies nicht der Fall, alsdann sind die Sesquiterpenalkohole Eudesmol und Globulol auch chemisch verschieden.

Breslau, Technische Hochschule, Anfang Juni 1913.

260. Carl Bülow und Peter Neber:

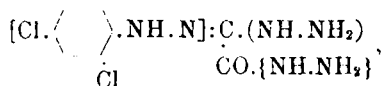
Über die Einwirkung von Hydrazin auf [α -Chlor- und α -Amino- α -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-ester und über die Aufspaltung des [Anilin-azo]-acetessigsäure-amids mittels Chlor. Bildung des [α -Chlor- α -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amids und seiner basischen Derivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1913.)

Bülow und Neber¹⁾ haben vor kurzem, durch Einwirkung von Chlor auf [Anilin-azo]-acetessigester, den [α -Chlor- α -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäureester dargestellt, der die angenehme Eigenschaft hat, sich ohne wesentliche Zersetzung in Alkohol oder Essigsäure zu lösen, während er gegen Alkalien und Basen ungemein empfindlich ist.

Läßt man in der Wärme Hydrazinhydrat auf das Hydrazonchlorid einwirken, so erhält man ein Gemenge schwer zu reinigender Zersetzungsprodukte. Dagegen bildet sich in guter Ausbeute das [α -Hydrazido- α -(dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäurehydrazid von der Formel



wenn man 2g [α -Chlor- α -(2.4- α -dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäureester, $[2.4\text{-Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot (\text{Cl})^* \cdot \text{CO} \{ \text{OC}_2\text{H}_5 \}]$ in der 25-fachen Menge siedenden Alkohols löst und die heiße Flüssigkeit langsam auf 50° abkühlen läßt.

Bei dieser Temperatur bleibt noch eben aller Ester in Lösung. Fügt man nun schnell und unter tüchtigem Umschütteln 3 g 60-prozentiges Hy-

¹⁾ Bülow und Neber, B. 45, 3732 [1912].

drazinhydrat hinzu, so färbt sich die wasserhelle Lösung innerhalb einer Minute, infolge der Bildung eines Nebenprodukts, intensiv orangerot. Bald nachher beginnt die Ausscheidung schillernder Krystalle. Man saugt sie gleich nach dem Erkalten der Flüssigkeit scharf ab, wäscht sie mehrere Male mit eiskaltem Sprit und trocknet sie schnell, mit schwarzem Papier bedeckt, auf der Dampfheizung. Der neue Körper muß in dunklem, evakuiertem Exsiccator aufbewahrt werden. Man erhält ihn, so hergestellt, in strohgelben Blättchen. Ausbeute 1.5 g.

Läßt man die reine Substanz an Luft und Licht liegen, so färbt sie sich in kurzer Zeit schmutzigbraun. Aus der Mutterlauge scheiden sich später dunkle Zersetzungsprodukte ab. Sie haften der reinen Substanz kaum trennbar an, wenn man letztere nicht rechtzeitig abnutscht. Verfährt man aber wie angegeben, so ist sie gleich analysenrein.

Das [α -Hydrazido- α -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid wird beim Erhitzen im Capillarrohr bei 155° dunkelbraun und schmilzt, unter totaler Zersetzung, bei 160°. Es ist aufzufassen als ein [Hydrazidrazon]-carbonsäure-hydrazid, in welchem anstelle der Amidogruppe im »Amidrazon«: $R.C \begin{smallmatrix} \nearrow N.NH.R' \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$ ein einwertiger Hydrazinrest steht.

Seiner Konstitution entsprechend löst sich dieser erste Repräsentant einer neuen Gruppe von Verbindungen in kalter, reiner Schwefelsäure schön orangerot. Erwärmt man sie, so verschwindet diese Farbe und geht in ein schwaches Schmutziggelb über. Seine verdünnt salzsaure Lösung ist farblos. Natriumbicarbonat, nicht Natriumacetat (!), fällt aus ihr die Base wieder aus. Fügt man zur verdünnt chlorwasserstoffsäuren Solution entsprechende Mengen von Natriumnitrit, so trübt sie sich milchig, unter Bildung eines neuen, sehr zersetzlichen Körpers, dem keine basischen Eigenschaften mehr zukommen. Diese und ähnliche Reaktionen sollen in ihrer interessanten Wirkungsweise in einer besonderen Arbeit behandelt werden.

Das »[Hydrazidrazon]-carbonsäure-hydrazid« reduziert schon in der Kälte Silbernitrat. Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol und Essigester, leichter in Aceton und ganz ohne Schwierigkeiten in kaltem Pyridin, aus welchem es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in schönen, glänzenden, nur schwach gefärbten Blättchen wieder abgeschieden werden kann.

0.1284 g Sbst.: 0.1624 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 0.1593 g AgCl.

C₈H₁₀ON₆Cl₂. Ber. C 34.67, H 3.61, Cl 25.61.
Gef. » 34.49, » 3.57, » 25.59.

Zum Nachweis der beiden im Molekül des [α -Hydrazido- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazids vorhandenen Hydrazidreste wurde es mit 2 Molekülen Benzaldehyd zum (Dibenzal)-{[α -hydrazidrazon- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazon},

$[\text{Cl}_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}] : \text{C} \cdot (\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \{ \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \}$,
verkuppelt.

Man muß folgende Bedingungen einhalten:

1 g der Base werden mit 40 ccm Alkohol aufgekocht. Dabei geht ein Teil in Lösung. Dann fügt man 1.5 g, d. h. etwas mehr als die berechnete Menge, Benzaldehyd hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch unter Rückfluß zum Sieden. Währenddessen löst sich das Ausgangsmaterial langsam auf, gleichzeitig aber beginnt sich das neue, in Alkohol noch schwerer lösliche Kondensationsprodukt in Nadelchen auszuschcheiden. Nach einer halben Stunde ist die Umsetzung vollendet. Man nutsch das »Dialdehydrazon« ab, wäscht es mit heißem Alkohol aus und trocknet es »auf dem Ofen.« Ausbeute: 1.2 g. Aussehen: gelblichgrün. In Alkohol ist es so schwer löslich, daß 0.2 g 150 ccm, mit denen man es längere Zeit am Rückflußkühler kochen muß, gebrauchen, um es in Lösung zu bringen. Beim Erkalten scheidet sich das Gelöste dann wieder in feinen, gelben Nadeln ab, die im Capillarrohr bei 218° unter Zersetzung schmelzen.

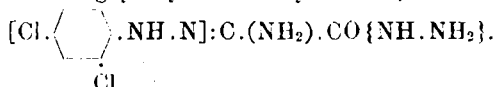
Das Präparat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, mit schmutzig-rotbrauner, wenig charakteristischer Farbe. Es ist also die am α -Kohlenstoffatom hängende, dem 2,4-Dichlor-phenylhydrazon-Rest unmittelbar benachbarte, basische Hydrazingruppe, durch welche die konzentriert-schwefelsaure Lösung des »[Hydrazid-hydrazon]-carbonsäurehydrazids« so kennzeichnend gefärbt wird; denn der minder basische [$\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$]-Rest übt für sich allein nirgends eine so auffallende Wirkung aus.

Während sich das »Dialdehydrazon« in Alkohol und in Benzol nur schwierig löst, wird es von Essigester, von siedendem Aceton oder Eisessig ziemlich gut aufgenommen, am allerleichtesten aber von heißem Pyridin und daraus wieder, durch Zusatz geringer Mengen Wassers, krystallinisch ausgefällt. Für die Analyse wurde ein Rohprodukt verwandt, das für sich noch dreimal mit Alkohol aufgekocht worden war.

0.1261 g Sbst.: 0.2675 g CO_2 , 0.0442 g H_2O . — 0.1316 g Sbst.: 0.2817 g CO_2 , 0.0499 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_6\text{Cl}_2$. Ber. C 58.29, H 3.98.
Gef. » 57.85, 58.38, » 3.93, 4.25.

[α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-
glyoxylsäure-hydrazid,



Diesen Körper, den man auch als » α, α -2,4-Dichlor-amidrazon]-carbonsäurehydrazid« bezeichnen kann, stellten wir aus dem l. c. S. 3739

von Bülow und Neber beschriebenen [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäureester her, indem wir 1 g davon in 10 ccm heißen Alkohols lösten, 1,5 ccm 60-prozentiges Hydrazinhydrat, vermengt mit 8 ccm Weingeist, hinzufügten und in offenem Erlenmeyer-Kölbchen das farblose Gemisch auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzen. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Abscheidung des »Amidrazon-hydrazids«. Ist etwa die Hälfte des Lösungsmittels verdampft, so läßt man die Reaktionsflüssigkeit erkalten, nützt das Kupplungsprodukt ab, wäscht es mit kaltem Sprit aus und krystallisiert es aus siedendem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, um. Ausbeute 1 g. Hellbraun gefärbte, lange Nadeln, die unter Zersetzung bei 230° schmelzen.

Dieses »Amidrazon-hydrazid« unterscheidet sich von dem vorstehenden, analog zusammengesetzten »Hydrazidrazon-hydrazid« vor allem dadurch, daß seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nur ganz schwach gelblich gefärbt ist, wodurch aufs Neue bestätigt wird, daß die am α -Kohlenstoffatom hängende Hydrazinogruppe die Trägerin der empfindlichen halochromoiden Eigenschaft ist. Verdünnt man sie durch Eiszusatz, so wird sie völlig farblos. Durch Hinzufügen von Natriumacetat wird die Base nicht ausgeschieden, läßt man jedoch Natriumnitrit hinzutropfen, so trübt sich auch in diesem Falle das Ganze sofort milchig. Aus den stark verdünnten, mineralsauren Lösungen läßt sich das [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid unverändert durch Natriumbicarbonat abscheiden. Es reduziert Silbernitrat beim Kochen, löst sich, wie schon erwähnt, schwer in Alkohol, noch schwerer in Chloroform und Benzol, leichter in siedendem Essigester und wiederum äußerst gut in Pyridin, aus welchem es durch Zusatz relativ geringer Mengen Wassers in Krystallnadeln abgeschieden werden kann.

0.1672 g Sbst.: 0.2290 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 0.1763 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1487 g Sbst.: 0.1996 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1741 g Sbst.: 0.1911 g AgCl.

C₈H₉ON₃Cl₂. Ber. C 36.66, H 3.44, Cl 27.07.
Gef. » 37.35, 37.27, 36.61, » 3.53, 3.59, 3.66, » 27.14.

Zum Nachweis der Hydrazinogruppe im [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid wurde aus ihm das [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-[benzaldehydrazon]: [Cl₂.C₆H₃.NH.N].C.(NH₂).CO{NH.N:CH.C₆H₅} dargestellt:

Man löst 0.5 g des Säurehydrazids in 50 ccm heißen Alkohols, gibt $\frac{3}{4}$ ccm Benzaldehyd hinzu, kocht das Ganze eine Stunde am Rückflußkühler, filtriert, läßt das Filtrat erkalten und versetzt es mit gerade soviel Wasser, bis sich ein dichter Niederschlag gebildet hat. Dann bringt man

alles durch Kochen wieder in Lösung, nützt den sich beim Erkalten bildenden Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus möglichst wenig siedendem Weingeist um. Man erhält so derbe, gelbe Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure farbschwach-gelblich lösen. Verdünnt man die saure Lösung mit Eis, so scheidet sich — wohl wegen der basischen Aminogruppe — das Benzaldehydrazon nicht wieder aus. Ein Tropfen Natriumnitrit-Lösung aber trübt die Flüssigkeit sofort milchig.

Am leichtesten löst sich auch dieses Präparat in Pyridin, aus dem es durch wenig Wasser in feinen Nadeln wieder ausgefällt werden kann.

0.1260 g Subst.: 0.2386 g CO_2 , 0.0384 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_5\text{Cl}_2$. Ber. C 51.44, H 3.72.

Gef. » 51.64, » 3.46.

Behandelt man [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid mit Acetylierungsmitteln, so sind zunächst die beiden einfachen stellungsisomeren Formen,

I. $[\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}]:\text{C} \cdot \{\text{NH} \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH}_3)\} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$
und

II. $[\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}]:\text{C} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \{\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH}_3)\}$
möglich, denen, in Übereinstimmung mit den Elementaranalysen, die Bruttoformel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5\text{Cl}_2$ zukommt. Ein solch einheitliches Präparat herzustellen, bereitete anfangs Schwierigkeiten, da sich das Ausgangsmaterial in kaltem Essigsäureanhydrid nur schwer löst und andererseits beim Erwärmen neben einander zwei Körper entstehen, die sich nur schwer von einander trennen lassen. Der eine schmilzt etwa 30–40° höher als der andere. Zu einem einheitlichen Produkt gelangten wir endlich auf folgendem Wege:

Man verreibt 1 g der Base in flacher Schale bestens mit 10 ccm kaltem Essigsäureanhydrid, das man dann wieder langsam bei Zimmertemperatur verdunsten läßt. Der Rückstand wird auf Tonteller gestrichen. Er wiegt getrocknet 0.9 g. Dieses Rohprodukt löst man in so viel siedendem Alkohol, daß sich beim Erkalten zunächst nichts ausscheidet. Läßt man es ruhig stehen, so setzen sich im Laufe von 2 Tagen derbe, wasserhelle Kristalle ab, die, zerrieben, ein schneeweißes Pulver liefern. Ausbeute 0.6 g, Schmp. 233°.

Daß diesem Acetylierungsprodukt die Konstitutionsformel II erteilt werden muß, wird durch sein passives Verhalten gegen Benzaldehyd bewiesen; denn es bildete sich, trotzdem wir die Komponenten in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzen, kein Benzaldehydrazon. Daraus ist mit Sicherheit zu folgern, daß sich im Molekül kein freier, einbasischer Hydrazinrest mehr befindet.

[α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-acetylhydrazid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure fast farb-

los auf. Aus der mit Eiswasser verdünnten Lösung scheidet sich die Base nicht ab. Dagegen wird die saure Flüssigkeit sofort trübe, wenn man einen Tropfen Natriumnitrit 20% hinzufügt. In Übereinstimmung mit ihrem molekularen Bau steht die Eigenschaft, daß die Substanz Silbernitrat nur sehr langsam in der Siedehitze reduziert. Ihre basischen Eigenschaften sind durch den Eintritt der Acetylgruppen indessen so stark herabgedrückt, daß sie von verdünnter Salzsäure trotz ihrer freien α -Aminogruppe nicht mehr aufgenommen wird.

Das [2.4-Dichloramidrazon]-carbonsäure-acetylhydrazid löst sich nur schwer in Chloroform, noch schwieriger in Benzol, viel besser in siedendem Essigester und mit besonderer Leichtigkeit in kaltem Pyridin, woraus es durch wenig Wasser als schweres, rhombisch-krystallinisches Pulver ausgefällt werden kann.

0.1508 g Sbst.: 0.2207 g CO_2 , 0.0535 g H_2O . — 0.1304 g Sbst.: 0.1914 g CO_2 , 0.0447 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5\text{Cl}_2$. Ber. C 39.50, H 3.62.
Gef. » 39.62, 40.03, » 3.98, 3.84.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Formulierung des vorstehenden Präparates führten wir durch eine umgekehrte Reihenfolge der Operationen:

Wir lösten 2 g feinst gepulverten [α -Amino- α -(2.4-dichlor-phenyl-hydrazon)]-glyoxylsäureester in der Kälte in 20 ccm Essigsäureanhydrid, ließen in flacher Schale einen Teil des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und nutschten die nach sechs Stunden ausgeschiedenen Nadeln ab. Sie wurden mit kaltem Alkohol gewaschen und »auf dem Ofen« getrocknet. Das aus Weingeist umkrystallisierte Rohprodukt bildet dann weiße, verfilzte Nadeln, die sich am Licht leicht gelb färben und unter vorhergehendem Sintern bei 153° schmelzen.

Dem so gewonnenen [α -Acetamino- α -(2.4-dichlorphenyl-hydrazon)]-glyoxylsäureester müssen wir die Formel:

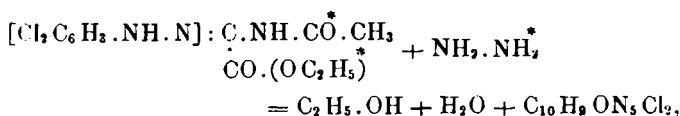


zu erteilen.

Der Ester löst sich mit ganz schwach gelblicher Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Die mit Eis verdünnte farblose Lösung trübt sich, im Gegensatz zu entsprechenden, die Hydrazingruppe tragenden Verbindungen nicht. Er löst sich ferner ziemlich leicht in siedendem Äther, noch leichter in Essigester, unschwer in kaltem Benzol, woraus er durch leichtsiedendes Ligroin in äußerst feinen, dicht verfilzten Haaren abgeschieden werden kann. Ebenso läßt sich der Ester aus seiner alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung durch Verwässerung in feinsten Fäden ausfällen. Geradezu zerfließlich aber ist die Verbindung in kaltem Pyridin, woraus sie durch Zusatz von Wasser in schönen, büschelförmig gruppierten Nadeln auskrystallisiert.

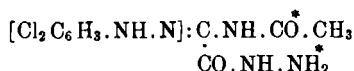
Dieser allen seinen Eigenschaften nach durchaus einheitliche Körper wurde nicht analysiert, sondern sofort mit Hydrazinhydrat in Reaktion gebracht, indem wir 1 g des bei 153° schmelzenden Körpers in 20 ccm heißen Alkoholes lösten, 2 ccm der 60-prozentigen Base hinzufügten und dann das Gemisch auf dem Wasserbade zum langsamen Sieden erhitzen. Dabei wird die zuerst hellgelbe Lösung schnell farblos. Dann verdampft man rasch das Lösungsmittel bis auf wenige Kubikzentimeter. Läßt man nun den Rest erkalten, so scheidet sich die neue Verbindung in durchaus einheitlichen, derben, schneeweißen Nadeln ab. Das abgenutzte Präparat wird mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen, nochmals umkrystallisiert und bei 60° getrocknet. Ausbeute 0.7 g; Schmp. 205°.

Aus den gefundenen Analysenzahlen geht hervor, daß die Substanz im Sinne der Gleichung:

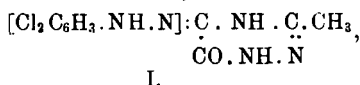


entstanden ist.

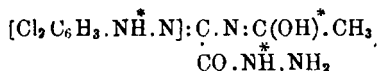
Als intermediäres Reaktionsprodukt muß sich also das Hydrazid:



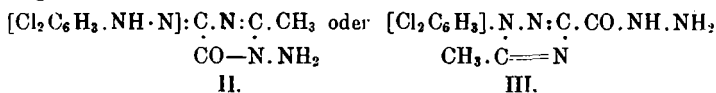
gebildet haben, aus welchem sich endlich auf zweierlei Weise Wasser abspalten kann. Entweder bekommt man das System:



oder es entsteht zunächst durch intermediäre Atomverschiebung die tautomere Form:



Aus ihr können sich dann die beiden verschiedenen fünfgliedrigen Heteroringe:



bilden.

Nr. I. scheidet von vornherein aus; denn kocht man die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_5\text{Cl}_2$ in alkoholischer Lösung eine Stunde mit Benzaldehyd am Rückflußkühler, so erhält man ein schneeweißes, krystallinisches Kondensationsprodukt, das 30° niedriger schmilzt als jenes. Dieses Verhalten steht am besten mit Formel III in Einklang. Für die Formel II aber spricht die Tatsache, daß sich ihre saure Lösung durch Natriumnitrit nicht milchig trübt, was auf das Fehlen der Hydrazinogruppe hindeutet.

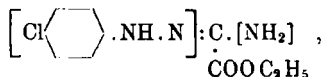
$C_{10}H_9ON_3Cl_2$ wird von konzentrierter Schwefelsäure völlig farblos aufgenommen und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser nicht ab. Es löst sich leicht in kaltem Chloroform, mäßig gut in siedendem Essigester, schwer in Äther und spielend leicht in Pyridin, aus dem es sich aber bei weitem nicht so leicht — wohl wegen seiner abweichenden Konstitution — wie alle voranstehenden Verbindungen durch Verwässern abscheiden läßt.

0.1204 g Sbst.: 0.1870 g CO_2 , 0.0382 g H_2O . — 0.1275 g Sbst.: 0.1970 g CO_2 , 0.0399 g H_2O .

$C_{10}H_9ON_3Cl_2$. Ber. C 41.97, H 3.85.
Gef. » 42.36, 42.14, » 3.61, 3.51.

L. c. S. 3743 hatten Bülow und Neber ein zweites Hydrazonchlorid beschrieben, welches durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf [Anilin-azo]-acetessigester entsteht: den [α -Chlor- α -(p -chlorphenyl-hydrazon)]-glyoxylsäureester.

Löst man 4 g davon in 40 ccm frisch bereitetem alkoholischem Ammoniak, läßt die verschlossene Lösung 12 Stunden in der Kälte stehen und verdünnt die Reaktionsflüssigkeit dann mit einer genügenden Menge Wasser, so scheidet sich der neue [p -Chlor-amidrazon]-carbonsäureester.



ab. Zur Reinigung krystallisiert man ihn, unter Zusatz von Tierkohle, aus 50-prozentigem Alkohol um. Derbe, wasserhelle Nadeln, die bei 158° schmelzen.

Das Amidrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure fast farblos auf, desgleichen in verdünnter Salzsäure und ebenso leicht in wenig Eisessig. Beim Verwässern dieser Lösungen kommt das Amidrazon nicht wieder heraus. Es scheidet sich aber ab, wenn man die sauren Lösungen mit Natriumbicarbonat übersättigt. Seine salzsaure Lösung reduziert Goldchlorid in der Siedehitze und Silberchlorid in ammoniakalischer Solution. Der Ester löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Benzol, sehr gut in Aceton und Essigester und äußerst gut in Pyridin. Aus diesen Lösungen kann man ihn in geeignetem Falle durch Ligroin oder durch Wasser in krystallinischer Form fällen. [α -Amino- α -(p -chlorphenyl-hydrazon)]-glyoxylsäureester läßt sich unzersetzt destillieren.

0.1419 g Sbst.: 0.2580 g CO_2 , 0.0627 g H_2O .

$C_{10}H_{11}O_2N_3Cl_2$. Ber. C 49.69, H 4.97.
Gef. » 49.59, » 4.95

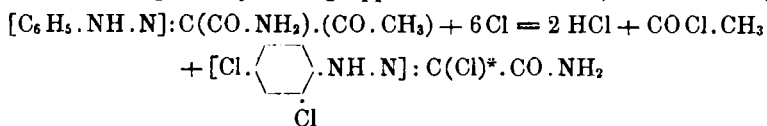
Zum Schlusse geben wir noch eine neue Methode zur Darstellung des [α -Chlor- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäureesters, welche uns dieses wichtige Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Synthesen organischer Verbindungen billig, rein, nie versagend und in bester Ausbeute liefert, während die zuerst von

uns beschriebene Gewinnungsweise — zuweilen ganz ohne irgend welchen ersichtlichen Grund — Fehlresultate geliefert hat:

20 g [Anilin-azo]-acetessigester werden in 100 ccm Aceton gelöst und in die Lösung — unter starker Außenkühlung mittels Kältemischung — ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Man hat Sorge zutragen, daß die Temperatur im Innern nicht über 0° steigt. Nach längerer Zeit durchsetzt ein dichter Krystallbrei die ganze Flüssigkeit. Man nutsch ihn ab und leitet in das Filtrat aufs neue und unter denselben Experimentalbedingungen Chlor ein, bis abermals Krystallbrei das Lösungsmittel durchsetzt, saugt nochmals ab und wiederholt die ganze Operation ein drittes Mal. Die drei vereinigten Niederschläge werden mit 70-prozentigem kalten Sprit gewaschen, der Rückstand in wenig heißem Alkohol gelöst und in diese heiße Lösung nochmals — bis zum Erkalten — Chlor eingeleitet. Der auf diesem Wege gewonnene Körper ist für alle experimentellen Arbeiten genügend rein. Für die Analyse würde man ihn vielleicht noch einmal aus Essigsäure umkrystallisieren: schneeweiße, lange, derbe Nadeln, die bei 98° schmelzen.

Was das ganze, neue Verfahren zu einem technisch durchführbaren macht, liegt in dem Umstande, daß die acetone Mutterlauge, welche schon nach dem ersten Versuche reichliche Menge von Acetonyl- und Acetylchlorid enthält, immer geeigneter für die Darstellung des »Hydrazonchlorids« wird, das sich in zunehmend kürzerer Zeit — bis endlich ein Optimum erreicht worden ist — krystallinisch ausscheidet. Das Tiefdunkelwerden des Lösungsgemisches beeinflußt die Reinheit und die Ausbeute des Endkörpers in keiner Weise. Wir benutzten die gleiche »acetone Mutterlauge« bereits 20-mal mit dem sich zuletzt gleichbleibendem Erfolge, daß aus 20 g [Anilin-azo]-acetessigester 17—18 g [α -Chlor- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäureester entstehen.

Die neue Bülow-Nebersche Methode zur Umwandlung fettaromatischer Azokörper in die ungemein reaktionsfähigen »Hydrazonchloride« haben wir inzwischen auf das [Anilin-azo]-acetessigsäureamid übertragen. Auch hier verläuft, was nicht von vornherein als sicher anzunehmen war, die Reaktion im gleichen Sinne wie bei den Estern: Von den drei am » α «-Kohlenstoffatom hängenden »Resten« ist das einwertige Acetyl am lockersten gebunden; es spaltet sich als Acetylchlorid ab, und ein labiles Chloratom* tritt an seine Stelle. Der Carbonsäureamid-Rest bleibt völlig unverändert, während das Phenyl der zweiwertigen »Hydrazongruppe« dichloriert wird, der Gleichung



gemäß.

Das Ausgangsmaterial: [Anilin-azo]-acetessigsäure-amid stellten wir — in quantitativer Ausbeute — nach dem von Bülow¹⁾ beschriebenen Verfahren dar.

Man chloriert es in Eisessig, oder, noch bequemer, indem man 15 g in 150 ccm Alkohol löst und in die heiße Lösung durch ein am Ende trichterförmig erweitertes Rohr — enge Röhren verstopfen sich leicht — Chlor einleitet. Wenn die Reaktion träger zu verlaufen beginnt, und sich die Flüssigkeit langsam abgekühlt hat, erhitzt man sie wieder zum Sieden. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden beginnt die Ausscheidung eines sich rasch vermehrenden Niederschlages, der bald die ganze Lösung dicht durchsetzt. Dann leitet man noch weitere 10 Minuten Chlor ein, stellt die Gaszufuhr ab und läßt das Ganze drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Der abgenutschte, nadelige Krystallbrei wird einmal mit 100 ccm 96-prozentigem Alkohol aufgekocht, und die heiße Suspension nochmals 15 Minuten mit Chlor behandelt. Das nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugte und gewaschene Endprodukt übergießt man zur letzten Reinigung mit nur soviel Aceton, daß es gerade damit bedeckt ist, kocht das Ganze einmal auf, trennt später die Krystalle von der Mutterlauge und trocknet sie »auf dem Ofen«.

Das so erhaltene Produkt ist rein. Ausbeute 12 g; Schmp. 232°.

[α -Chlor- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amid löst sich ziemlich schwer in siedendem absolutem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten in schneeweißen, konzentrisch gruppierten Nadeln ab. Fügt man zu dieser farblosen, alkoholischen Suspension des »Hydrazonchlorids« etwas Kalilauge, so geht es schnell in Lösung. Nach kurzer Zeit wird die zuerst schmutzigrünbraune Solution rein bräunlichgelb. Ganz anders ist sein Verhalten gegen weingeistiges Piperidin:

Es löst sich darin in der Kälte langsam auf. Dann kann man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzen, ohne daß sie sich färbt. Und doch hat sich die Substanz zersetzt; denn wenn man die Lösung langsam mit Wasser bis zur beginnenden milchigen Trübung verdünnt, so krystallisiert ein neuer Körper in schönen, spießigen Nadeln aus, der scharf bei 136—136.5° schmilzt. Höher erhitzt, zersetzt er sich plötzlich, wobei ein flüchtiges Öl abdestilliert. Eine eingehende Untersuchung dieser Verbindung folgt.

Auch mit Pyridin setzt sich das [α -Chlor- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amid um. Übergießt man es damit, so erhält man eine orange Lösung, aus der wenig Wasser einen dichten, krystallinischen Brei ausfällt. Er löst sich, im Gegensatz zum Mutterkörper, ziemlich gut in schwach verdünntem, etwa 70-prozentigem Sprit und scheidet sich daraus bei langsamem Abkühlen in hellfleischfarbigen, derben, konzentrisch angeordneten Nadeln ab, die — nochmals aus Alkohol umkrystallisiert — bei 220—221° schmelzen.

¹⁾ Bülow, B. 32, 205 [1899].

Unser »Gloxylsäure-amid« löst sich schwer in Äther, etwas besser in Chloroform. Letztgenannte Lösung zeigt die auffallende Erscheinung, daß sie, mit Ligroin gemischt, plötzlich zu einer weichen Gallerte erstarrt. Erwärmt man sie zum Sieden, so löst sich alles auf und erst nach längerem Stehenlassen kommt das »Amid« wieder als Filz allerfeinster Haare heraus. Es ist ferner schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, desgleichen in Benzol, etwas besser in Essigester und gut in siedendem Aceton.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die neue Verbindung mit rein grüngelber Farbe auf; Zusatz von Bichromat macht sie schmutzig-braun; keine Bülow'sche Reaktion.

0.1705 g Sbst.: 0.2304 g CO₂, 0.0363 g H₂O. — 0.1511 g Sbst.: 0.1981 g CO₂, 0.0286 g H₂O. — 0.1651 g Sbst.: 0.2655 g AgCl.

C₈H₆ON₃Cl₃. Ber. C 36.02, H 2.25, Cl 39.92.

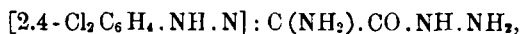
Gef. » 36.85, 35.76, » 2.38, 2.12, » 39.76.

[α -Amino- α -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amid haben Bülow und Neber (l. c. S. 3739) schon aus dem entsprechenden [α -Chlor- α -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäureester durch energische Behandlung mit Ammoniak gewonnen.

Noch leichter kann es aus dem neuen »Hydrazonchlorid« erhalten werden, wenn man 1 g desselben in einer Stöpselflasche mit 25 ccm alkoholischem Ammoniak übergießt, durchschüttelt und das verschlossene Glas 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Dann versetzt man die filtrierte Lösung mit genügend Wasser, nutsch den ausgeschiedenen Brei ab, wäscht und trocknet ihn »auf dem Ofen«.

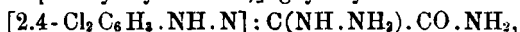
Er bildet, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, prächtige gelbe Nadeln, die nicht, wie früher angegeben, bei 170°, sondern bei 176° schmelzen. Jenes erste Präparat war, wie ja auch aus den mitgeteilten Analysenzahlen ersichtlich ist, weniger rein, als das nach unserem neuen Verfahren gewonnene. Den schon angeführten Eigenschaften fügen wir hinzu, daß eine salzsaure Lösung des [α -Amino- α -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amids mit Platinchlorid versetzt und dann erwärmt, ein gelbes, in kleinen Oktaedern krystallisierendes platinchlorwasserstoffsäures Salz gibt, daß sie in der Siedehitze Goldchlorid reduziert und aus einer ammoniakalischen Silberlösung beim Stehenlassen einen schönen Silberspiegel abscheidet.

Im ersten Teil dieser Abhandlung haben wir das [α -Amino- α -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid:



Geschrieben.

Man gelangt zum stellungsisomeren [α -Hydrazino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amid:



wenn man 1 g [α -Chlor- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amid in 100 Tln. heißem Alkohol löst, 2 ccm Hydrazinhydrat 100 %, verdünnt mit 5 ccm Sprit, hinzugießt, das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt und es dann im Dunkeln 12 Stunden stehen läßt.

Währenddessen scheidet sich die Hydrazinverbindung in sternförmig angeordneten Krystallen aus. Sie wird abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und getrocknet: 0.5 g. Aus der Mutterlauge scheiden sich auf Zusatz von Wasser weitere 0.2 g aus. Der weiße in Nadeln krystallisierende Körper ist analysenrein. Versucht man ihn aus Alkohol umzukrystallisieren, so kommt ein bräunlich gefärbtes Produkt heraus.

Der Schmelzpunkt des stark elektrischen [α -Hydrazino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amids liegt bei 157°. Es erinnert in seiner Zusammensetzung und in seinem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure an die Formazylverbindungen: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.N}]:\text{C}(\text{R}).(\text{N:N.C}_6\text{H}_5)$, von denen es sich strukturell dadurch unterscheidet, daß ihr Azo- durch den basischen Hydrazin-Rest ersetzt ist. Solche Verbindungen sind neu und als »Dihydroformazyle« zu bezeichnen. Ihre Umwandlungen werden wir in besonderer Arbeit behandeln.

Die letztgenannte Substanz löst sich, ähnlich jenem oben von uns beschriebenen, ersten Repräsentanten dieser Gruppe: dem [α -Hydrazino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid mit orangeroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, unterscheidet sich durch diese Reaktion aber wieder scharf vom stellungsisomeren [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid; denn dieses färbt das gleiche Lösungsmittel nur ganz schwach gelblich. Es ist also die Dihydroformazyl-Gruppe $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}]:\text{C}(\text{NH.NH}_2)$, welche unter den genannten Experimentalbedingungen die halochromide Färbung hervorruft.

Das »Hydrazino-glyoxylsäure-amid« löst sich ziemlich schwer in Chloroform, besser in Benzol und sehr leicht in siedendem Essigester; indessen darf man es mit ihm nicht zu lange kochen, da anderenfalls die anfangs wasserhelle Flüssigkeit bräunlich wird. Aus der konzentrierten Esterlösung kann man das Amid durch Zusatz von Ligroin schön krystallinisch fällen. Besonders leicht wird es von Pyridin aufgenommen und aus ihm durch wenig Wasser wieder ausgeschieden. Siedender Eisessig zersetzt das »Hydrazo-hydrazon«, wobei eine gelbe Lösung entsteht; ammoniakalische Silberlösungen werden reduziert.

0.1363 g Sbst.: 0.1849 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — 0.1408 g Sbst.: 0.1544 g AgOl.

C₈H₉ON₃Cl₂. Ber. C 36.65, H 3.44, Cl 27.07.

Gef. » 36.99, » 3.41, » 27.12.

Zum Nachweis der α -Hydrazino-Gruppe wurden 0.5 g [α -Hydrazino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amid mit 0.5 g Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch halbstündiges Kochen am Rückflußkühler kondensiert. Das sich beim Erkalten in schönen, gelben, bei 205° schmelzenden Nadeln abscheidende Hydrazon: [Cl₂C₆H₃.NH.N]:C(NH.N:CH.C₆H₅).CO.NH₂ ist analysenrein. Es zischt in konzentrierte Schwefelsäure geworfen nicht mehr wie die Muttersubstanz. Die entstehende Lösung ist — wenig charakteristisch — bräunlichgelb und wird beim Verdünnen mit Eiswasser farblos, ohne daß sich dabei das Benzaldehydhydrazon abscheidet.

[α -Benzaldehydhydrazido- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amid löst sich, im Gegensatz zur Muttersubstanz, nicht in verdünnter Salzsäure und nicht in kaltem Ätzalkali, dagegen beim Kochen in Alkohol und kommt aus ihm beim Erkalten in Form einer steifen Gallerte heraus. Aus seiner Chloroform- und Essigester-Lösung wird es durch Ligroin krystallinisch abgeschieden. Geeignete Mittel zum Umkrystallisieren sind siedendes Benzol oder heißes, schwach verwässertes Pyridin.

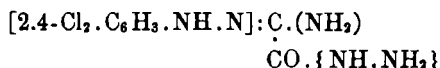
0.1211 g Sbst.: 0.2297 g CO₂, 0.0414 g H₂O.

C₁₃H₁₃ON₃Cl₂. Ber. C 51.44, H 3.72.

Gef. » 51.73, » 3.83.

Zur Entscheidung der Frage, welche der beiden Aminogruppen in [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amid die schwächer gebundene sei, erhitzen wir 0.6 g, gelöst in 5 ccm absoluten Alkohols mit 2 ccm (!) 100-prozentigem Hydrazinhydrat im Wasserbade, bis aller Alkohol verdampft war, gaben nochmals 1 ccm (!) Hydrazinhydrat — also einen ganz beträchtlichen Überschuß der Base + 5 ccm Alkohol hinzu, setzten dann ein 1 m langes Steigrohr auf das Kölbchen und erhitzen die Flüssigkeit mit kleiner Flamme so, daß das Lösungsmittel nur ganz langsam verschwand. Nach etwa einer Stunde begann die Abscheidung eines dichten Krystallbreies. Dann läßt man langsam erkalten, verdünnt die erstarrte Masse mit der gleichen Menge Weingeist, nutschts das Kondensationsprodukt ab und krystallisiert es aus viel Alkohol um: 0.4 g gelblich-weiße Nadeln, die bei 230° schmelzen. Das Hydrazin hat also nur die Aminogruppe des Säureesters verdrängt; denn die Substanz stimmt auch in allen ihren sonstigen Eigenschaften völlig überein mit dem schon früher von Bülow und Neber aus [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-ester

und Hydrazinhydrat erhaltenen [α -Amino- α -(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-hydrazid,



0.1376 g Sbst.: 0.1864 g CO_2 , 0.0440 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_5\text{Cl}_2$. Ber. C 36.66, H 3.44.

Gef. » 36.95, » 3.50.

261. Lothar Wöhler und W. Krupko:
Über die Lichtempfindlichkeit der Azide des Silbers,
Quecksilberoxyduls, Bleis und Kupferoxyduls,
sowie über basisches Blei- und Cuprizid.

[Beitrag zur Deutung des photographischen latenten Bildes; Mitteilung aus den Chem. Instituten d. techn. Hochschulen Karlsruhe und Darmstadt.]

(Eingegangen am 6. Juni 1913.)

Die Entscheidung der Frage¹⁾, ob die Substanz des latenten Bildes im photographischen Prozeß ein Subhaloid²⁾ oder eine Adsorptions-Verbindung kolloiden Silbers in überschüssigem Haloid³⁾ enthält, neigt sich sehr nach der letzten Seite, wesschon die Existenz von farbigen Subhaloiden feststeht⁴⁾, insbesondere auch des Silbers⁵⁾. Übrigens werden bei Auffassung der Adsorption als fester Lösung in der Oberfläche⁶⁾ und bei der Annahme einer Lösung von Subhaloid in überschüssigem Haloid die beiden Anschauungen identisch; denn eine chemische Verbindung unterscheidet sich von der Adsorptions-Verbindung nach der Definition in der Tat nur durch das stöchiometrische Verhältnis, und so ist kein Unterschied hier zwischen beiden, wie ähnlich bei der Platinkatalyse nicht zu unterscheiden ist zwischen dem in Platin gelösten Sauerstoff und gelösten Platinoxyd. Bei Konstruktion hoher Molekularformeln aber für das Subhaloid, z. B. Ag_8Br_7 nach Trivelli, fehlt auch ohne feste Lösung die Möglichkeit seiner analytischen Unterscheidung von einer Adsorptions-

¹⁾ R. Luther, Ref. Z. Ang. 23, 1942 [1910].

²⁾ Eder, C. 1906, I, 210; Trivelli, C. 1911, I, 1342.

³⁾ Carey Lea, Kolloides Silber und die Photohaloide, herausgegeben von Lüppo-Cramer [1908]; s. a. Z. Chem. Ind. d. Koll. 6, 168 [1910]; Z. Ang. 22, 2380 [1909].

⁴⁾ L. Wöhler, Z. a. Ch. 61, 54 [1909].

⁵⁾ L. Wöhler, Z. a. Ch. 78, 239 [1912].

⁶⁾ L. Wöhler, Ph. Ch. 62, 669 [1908].