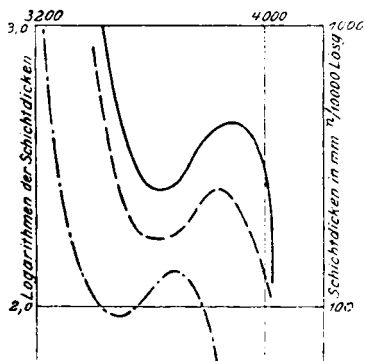


Filtrat gab beim Ansäuern eine reichliche Fällung, die sich restlos in Natriumcarbonat löste und direkt bei 180° schmolz, dabei eine Umwandlung in ein höher schmelzendes Produkt erleidend. Es lag also



— Asymmetrisches Chlorid in Äther und Hexan  
 --- Phthalsäureester  
 - · - Symmetrisches Chlorid } in Äther

*o*-Cyan-benzoesäure vor, für die ja der Übergang in Phthalimid beim Schmelzen charakteristisch ist. Ihre Menge betrug nach dem Umkrystallisieren 2.3 g, während die Theorie 2.5 g verlangt. Phthalimid wurde nicht aufgefunden.

#### g) Absorptionsmessung.

Die Feststellung der ultravioletten Absorption geschah mit Hilfe der früher<sup>1)</sup> skizzierten Apparatur. Benutzt wurden  $D_{1000}$ -Lösungen in Hexan und Äther. Das in üblicher Weise dargestellte Ergebnis findet sich in

der Figurentafel. Zum Vergleich sind die schon früher<sup>2)</sup> mitgeteilten Absorptionsbefunde für Phthalsäureester und gewöhnliches Phthalylchlorid mit eingezeichnet.

### 307. Carl Bülow und Peter Neber: Über die Darstellung und die Umsetzungen des Brenztrauben-(2,4-dichlor-phenyl-hydrazid-säure)-chlorids.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Juli 1913.)

Durch die Spaltungsmethode mittels Chlor kann man aus dem fettaromatischen [Anilin-azo]-acetessigester und seinem Säureamid zum »[ $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -(2,4-dichlor-phenyl-hydrazon)]-glyoxylsäure-ester« und dem ihm entsprechenden Amid kommen<sup>3)</sup>.

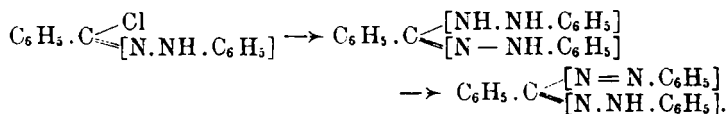
<sup>1)</sup> B. 44, 2411 Anm. 3 [1911].

<sup>2)</sup> A. 389, 166—168 [1912].

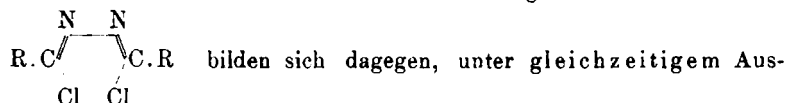
<sup>3)</sup> Bülow und Neber, B. 45, 3732 [1912]; B. 46, 2032 [1913].

Beide Körper stehen, wie wir hier noch nachträglich erwähnen wollen, in naher verwandtschaftlicher Beziehung zu dem zuerst von H. v. Pechmann<sup>1)</sup> dargestellten »s-Benzoyl-phenylhydrazid-chlorid« oder »Chloro-methyl-benzen-phenylhydrazon«:  $C_6H_5.CCl = [N.NH.C_6H_5]$ , in entfernterer zu den Stolléschen »Dihydrazid-chloriden«<sup>2)</sup>.

v. Pechmann benutzte das von ihm aus Benzoylphenylhydrazin und Phosphorpentachlorid gewonnene »Hydrazonchlorid« zu nichts andrem als zur Synthese von Formazylverbindungen; denn als er das »Phenylhydrazon des Benzoylchlorids« auf Phenylhydrazin einwirken ließ, erhielt er ein nicht isoliertes »Hydrazid«, welches durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen in »Formazylbenzol« überging.



Aus dem Stolléschen »Dichlorid« der allgemeinen Formel:



tritt beider Chloratome vorwiegend heterocyclische Ringe, wie Furodiazole, Pyrrodiazole usw.

Vor allen Dingen aber müssen wir noch mit Nachdruck auf zwei Lapworthsche Arbeiten aus den Jahren 1903 und 1905 aufmerksam machen, die in allerengstem Zusammenhange mit unserem »[α-Chlor-α-(2,4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-ester« stehen.

Die Verfasser ließen entweder 2 Atome Brom (in zwei besonderen Fällen auch Chlor) auf Aryl-azo-acetessigsäure-menthyl- und -alphyli-ester einwirken, oder sie kombinierten Diazoniumsalze mit α-chlor- oder α-brom-β-ketocarbonsauren Alkylen und gelangten in beiden Fällen zu den ersten und einfachsten Repräsentanten der 1912 von Bülow und Neber mit neuen Erfolgen bearbeiteten Gruppe der »Phenylhydrazon-chlorid-carbonsäureester«  $[Ph.NH.N]:C.Hlg.$

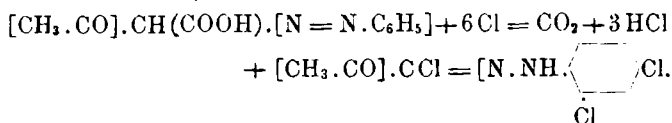
COOR

In unserer ersten Abhandlung wiesen wir darauf hin, daß die Spaltungsmethode mit Chlor, im Gegensatz zur bekannten Zerlegung des [Anilinazo]-acetessigester-Moleküls mittels Ätzalkalis, die Acetyl-, nicht die Carbäthoxylgruppe eliminiert.

<sup>1)</sup> H.v.Pechmann, B.27, 320 [1894]; v. Pechmann und Seeberger, B. 27, 2122 [1894].

<sup>2)</sup> Stollé, J. pr. [2] 72, 277 [1906]; ibid. 85, 386 [1912].

Neuerdings haben wir nun durch eine kleine Abänderung den viel interessanteren, entgegengesetzten Effekt erreicht: Verseift man zuerst den [Anilin-azo]-acetessigester zur freien Carbonsäure und läßt nun auf sie, in alkoholischer Lösung, Chlor einwirken, so verläuft die Reaktion glatt im Sinne der Gleichung:



Es entweichen Kohlendioxyd und Salzsäure, und es entsteht das Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-chlorid, dessen ungemein große Reaktionsfähigkeit durch einige charakteristische Umsetzungen erwiesen werden soll:

Behandelt man es mit Ammoniak oder Hydrazin, so läßt sich die Reaktion so leiten, daß nur das Chlor, nicht auch der Keto-Sauerstoff, durch die Amino- oder die Hydrazino-Gruppe ersetzt wird. Dadurch entstehen die beiden basischen Verbindungen:

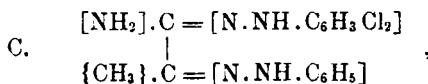
A. Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amid:  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}[\text{NH}_2]=[\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2]$  und

B. Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-hydrazid:



»[ $\alpha$ -Amino- und  $\alpha$ -Hydrazino- $\alpha$ -(2.4-dichlor-phenylhydrazin)]-glyoxal-säure-ester und -amid« haben wir beschrieben<sup>1)</sup>. Was die Körper A und B (als die ersten Repräsentanten neuer Ordnungen des chemischen Systems) von letztgenanntem Ester und Amid prinzipiell unterscheidet, ist der dritte am Kohlenstoffatom\* hängende Acetylrest mit seinen so reaktionsfähigen CO- und CH<sub>3</sub>-Gruppen.

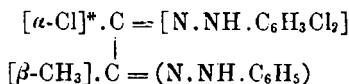
Läßt man z. B. Phenylhydrazin auf das »Amino-hydrazon« A einwirken, so bildet sich das ungefärbte, lichtempfindliche, basische Osazon:



welches sich vom bekannten  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl-glyoxal:  $[\text{NH}_2].\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}_3$ , dem Brenztraubensäureamid, ableitet. Seine bordeauxrote, konzentriert-schwefelsaure Lösung wird nicht nur durch Oxydationsmittel, sondern schon durch den Luftsauerstoff blau durch Bildung sogenannter »Osotetrazone«.

<sup>1)</sup> B. 45, 3738—3739 [1912].

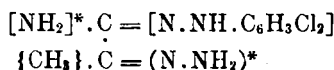
Noch ein zweiter, etwas schwierigerer Weg führt zum selben Osazon-Ziel, dem Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amid- $\beta$ -(phenylhydrazon): Man wandelt das Chlorid, ohne sein reaktives Chloratom in Mitleidenschaft zu ziehen, durch die Fischersche Base in das Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-chlorids:



um, dessen besonders weitschauende Bearbeitung wir uns vorbehalten, und ersetzt nun erst in zweiter Reaktion, durch ein etwas abweichendes Verfahren, das Chlor durch den Aminorest.

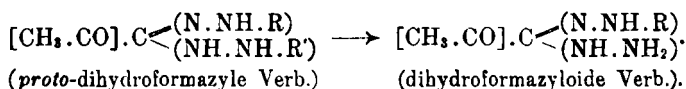
Die Verbindung, welche wir als ein »basisches Osazon« bezeichnet haben, ist aber auch gleichzeitig ein Repräsentant der »Amino-hydrasone« und durch diese seine Doppelstellung im theoretischen Systeme der organischen Chemie von nicht untergeordnetem Interesse.

Von den »typischen  $\alpha$ -Amino-osazonen« (Bw) unterscheidet sich scharf eine andre, gleichfalls neue: »die basische osazonoide Reihe« (Bw) dadurch, daß sich im »basischen Osazon« C, an Stelle des  $\beta$ -Phenylhydrazon-Restes die reine, nicht substituierte »Hydrazongruppe« befindet. Diese noch elektro-positivere\* Verbindung:



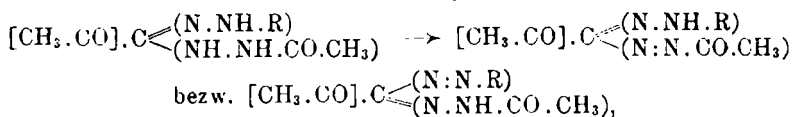
löst sich schon nicht mehr, wie »typische« Repräsentanten, mit ausgesprochener Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und läßt sich auch nicht mehr zu den charakteristisch gefärbten, sogenannten Osotetrazonen oxydieren. Ihre Hydrazino-Eigenschaften prävalieren und drücken dem Molekül ihren Stempel auf.

Ähnlich verhält sich auch B, das Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-hydrazid. Es ist als ein erster Vertreter »dihydroformazyloider Verbindungen« (Bw) aufzufassen, die sich von den »wahren« oder »Proto-dihydroformazylen« (Bw) dadurch unterscheiden, daß die Phenylhydrazid-Gruppe  $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH}]$  durch den freien Hydrazid-Rest ersetzt ist:



Und so wie die ersteren durch Oxydation nach H. v. Pechmann in »Formazyl-Körper« übergehen, so verwandeln sich auch die »di-

hydro-formazyloiden«, wenn die Aminogruppe des Hydrazino-Restes durch Acidyl stabilisiert ist, in »formazyloide Substanzen« (Bw):



über welche am andren Orte berichtet werden soll.

### Experimenteller Teil.

Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-chlorid.

Die als Ausgangsmaterial dienende [Anilin-azo]-acetessigsäure wurde nach den Angaben Bülows<sup>1)</sup> dargestellt.

Ihre Aufspaltung läßt sich zwar auch in essigsaurer Lösung durchführen, man verfährt jedoch am besten und bequemsten so, daß man 10 g »Azosäure« mit 150 ccm heißen Alkohols übergießt und in die zum Sieden erhitzte Suspension einen lebhaften Chlorstrom in feinen Blasen einleitet. Wenn nach 1—1½ Stunden alles in Lösung gegangen ist, läßt man die Flüssigkeit erkalten, nutschet den dann ausgeschiedenen Krystallbrei ab, nimmt ihn in 50 ccm kochendem Weingeist auf und leitet in die Lösung nochmals Chlor bis zur beginnenden Krystallisation ein. Das gereinigte Präparat wiegt 2 g.

Die gesamten vereinigten Filtrate versetzt man mit Wasser bis zur Trübung, saugt das im Laufe der folgenden 3 Stunden Ausgeschiedene ab, löst es in 50 ccm heißen Sprits und behandelt auch diese Lösung bis zum Erkalten mit Chlor. Es krystallisieren noch 5 g des reinen »Brenztrauben-(hydrazid-säure)-chlorid-Derivates« aus. Gesamtausbeute also 7 g.

Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-chlorid bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schneeweiße, bei 125° schmelzende Nadeln, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe lösen. Diese Solution gibt, weil die *para*-Stellung im Benzolkern der Hydrazongruppe durch Chlor besetzt ist, auf Zusatz von Kaliumbichromat keine eigentliche Bülowsche Reaktion; denn sie färbt sich dabei nur schmutzig braun.

Das »(Hydrazid-säure)-chlorid« reduziert erst nach längerem Kochen ammoniakalische Silberlösung, löst sich ganz gut in Petroläther, besser noch in kochendem Alkohol und in Eisessig, sehr leicht in Äther, leichter in Benzol, Aceton, Essigester, Chloroform und zerfließend leicht, immer ohne Farbe, in reinem Pyridin. Versetzt man diese Lösung sofort vorsichtig mit Wasser, so fällt das Chlorid unverändert wieder aus; läßt man sie aber längere Zeit bei Zimmer-temperatur stehen, oder erhitzt man sie zum Kochen, so wird sie

<sup>1)</sup> Bülow, B. 32, 200 [1899].

orange, und es läßt sich ein in roten Nadeln krystallisierender Körper, der bei 168° schmilzt und in Alkohol schwer löslich ist, abscheiden. Seine nähere Untersuchung haben wir zunächst noch hinausgeschoben, desgleichen die sich mit Piperidin leicht vollziehende Umsetzung.

0.1547 g Sbst.: 0.2328 g CO<sub>2</sub>, 0.0373 g H<sub>2</sub>O. — 0.1716 g Sbst.: 0.2780 g

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (265.3). Ber. C 40.71, H 2.64, Cl 40.07.

Gef. » 41.04, » 2.70, » 40.05.

#### Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amid.

Löst man 1 g des »(Hydrazid-säure)-chlorids« in 40 ccm alkoholischen Ammoniaks, läßt die Lösung »über Nacht« in offenem Erlenmeyer stehen und versetzt sie nun mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich das neue »(Hydrazid-säure)-amid« im Laufe einiger Stunden ab. Es wird unter Zusatz von Tierkohle zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das Präparat so in zentimeterlangen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 193° schmelzen und sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe lösen. Verwässert man die Solution, so scheidet sich die gelöste Substanz nicht mehr ab. Ihrer basischen Natur entsprechend wird sie auch von verdünnter Salzsäure aufgenommen. Setzt man Natriumnitrit hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit unter Gasentwicklung.

Das »(Hydrazid-säure)-amid« reduziert beim Kochen sehr langsam ammoniakalische Silberlösung, wobei sich seine Krystalle zuerst mit dem Metall überziehen. Es löst sich kaum in Ligroin, mäßig gut in Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform und siedendem Benzol, sehr leicht in Essigester, in Aceton, in kochendem Alkohol und siedendem Eisessig, am besten aber in Pyridin. Aus den vier letztgenannten Solvenzien wird es durch geeigneten Wasserzusatz krystallinisch ausgefällt.

0.1408 g Sbst.: 0.2276 g CO<sub>2</sub>, 0.0470 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (245.9). Ber. C 43.92, H 3.66.

Gef. » 44.09, » 3.74.

Während wir durch vorstehendes Beispiel die Labilität des Chloratoms unseres »Chlorids« gekennzeichnet haben, bewiesen wir das Vorhandensein der Carbonylgruppe durch die Umwandlung der neuen basischen Verbindung in das

#### Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amids.

Es wird dargestellt, wenn man 1.2 g Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amid in 40 ccm heißen Alkohols löst, 2 g Phenyl-

hydrazin hinzugibt und das Gemisch auf dem Wasserbade solange zum langsamen Sieden erhitzt, bis etwa die Hälfte des Lösungsmittels verdampft ist. Man fügt zum Rest nochmals 2 g der Fischerschen Base und dampft endlich die Flüssigkeit bis auf wenige Kubikzentimeter ein. Beim Erkalten krystallisiert nun der Rückstand zu einem krystallinischen Brei. Er wird auf Tonteller gestrichen und getrocknet. Ausbeute 1.3 g. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Weingeist unter Zuhilfenahme von Tierkohle um, so erhält man das »basische Osazon«, im Gegensatz zu den meist gelb gefärbten, indifferenten Vertretern der genannten Gruppe, in schneeweißen, büschelig angeordneten Nadeln, die unter lebhafter Zersetzung bei 149° schmelzen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die ungefärbte Verbindung bordeauxrot. Die Farbe vertieft sich, wenn man die Lösung mit Luft schüttelt bis zum reinen Violettblau. Derselbe Farbumschlag vollzieht sich schneller durch Zusatz geeigneter Mengen Kaliumbichromats. Auch seine eisessigsäure Lösung kann man stark verdünnen, ohne daß Osazon ausfällt. Es scheidet sich aber ab, wenn man sie mit Natriumbicarbonat übersättigt. Fügt man zur klaren, essigsäuren Lösung Natriumnitrit, so wird die Flüssigkeit milchig trübe.

Das halogenierte » $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl-glyoxalosazon« löst sich ziemlich leicht in siedendem Äther, noch leichter in Chloroform, aus dem es durch Ligroin-Zusatz krystallinisch ausgeschieden wird, sehr leicht in Essigester und zerfließend leicht in Pyridin.

0.1250 g Subst.: 0.2440 g CO<sub>2</sub>, 0.0498 g H<sub>2</sub>O. — 0.1429 g Subst.: 0.1217 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (335.9). Ber. C 53.59, H 4.47, Cl 21.11.

Gef. » 53.24, » 4.47, » 21.06.

#### Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-chlorids.

2 g Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-chlorid werden gelöst in 30 ccm siedenden Alkohols, 2 g Phenylhydrazon hinzugegeben und das Gemisch unter Rückfluß gekocht. Die farblose Lösung wird schnell rot, und schon nach 2–3 Minuten erstarrt sie zu einem dicken Brei. Man fügt dann noch wieder 10 ccm Sprit hinzu, kocht aufs neue 10 Minuten lang, läßt die Reaktionsflüssigkeit erkalten, nutsch das Kondensationsprodukt ab, behandelt es mit kaltem Weingeist und trocknet den nun silberweißen Rückstand auf dem Ofen. Schmelzpunkt des silberweißen Rückstandes 198°. Ausbeute 2.2 g. In 150 ccm siedenden Alkohols lösen sich nur 0.3 g. Am besten krystallisiert man es aus Chloroform um und erhält es so in prachtvollen, strohgelben Nadeln. Das reine Präparat schmilzt unter Zersetzung bei 208°.

Seine konzentriert-schwefelsäure Lösung ist intensiv braungelb. Sie wird durch Kaliumbichromat nicht charakteristisch verändert. Das » $\alpha$ -Chlor-osazon« löst sich ziemlich gut in siedendem Eisessig,

woraus es durch Wasser in ungemein feinen, verfilzten Nadeln ausgefällt wird, leicht in Essigester, schwierig in Ligroin, gut in Chloroform und ganz besonders schnell in warmem Pyridin.

0.1277 g Sbst.: 0.2341 g  $\text{CO}_2$ , 0.0427 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1457 g Sbst.: 0.2677 g  $\text{CO}_2$ , 0.0478 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1352 g Sbst.: 0.2520 g  $\text{CO}_2$ , 0.0455 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1418 g Sbst.: 0.1713 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2$  (355.4). Ber. C 50.66, H 3.66, Cl 29.92.  
Gef. » 50.00, 50.10, 50.83, » 3.74, 3.68, 3.77, » 29.87.

Umwandlung des vorstehenden Körpers in

### Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amids.

Dieses » $\alpha$ -Amino-osazon« läßt sich aus dem Chlorid nicht nach der von uns gewöhnlich angewandten Methode darstellen, weil 1. das »Chlor-osazon« in Alkohol zu schwer löslich ist, und weil man 2. kein einheitliches Reaktionsprodukt erhält, wenn man die Komponenten in Weingeist unter Druck erwärmt.

Man gelangt indessen zum Ziel, wenn man 2 g des Chlorids in 90 ccm heißen Chloroforms löst, die Solution auf 40° abkühlt, bei welcher Temperatur es noch gerade in Lösung bleibt, und nun 100 ccm frisch bereitetes, konzentriert-alkoholisches Ammoniak hinzufügt. Von Zeit zu Zeit muß man durchschütteln, damit eine geringfügige Ausscheidung wieder in Lösung geht und das Ganze 12 Stunden stehen lassen. Dann fügt man viel Wasser hinzu, trennt im Scheidetrichter die Chloroformschicht vom wäßrig-ammoniakalischen Teil und läßt das flüchtige Lösungsmittel in offener Krystallisierschale verdunsten. Den zurückbleibenden, feuchten Krystallbrei streicht man auf Tonteller. Das getrocknete, grauweiße Rohprodukt wiegt 1.2 g. Es wird in siedendem Alkohol gelöst, mit Tierkohle wie üblich behandelt, und das so gereinigte Präparat zum Schlusse nochmals aus Sprit umkrystallisiert. Schneeweiße Nadeln, die wie das auf umgekehrtem Wege erhaltene »Amino-osazon« bei 149° schmelzen und auch alle seine sonstigen charakteristischen Eigenschaften zeigen.

0.1239 g Sbst.: 0.2439 g  $\text{CO}_2$ , 0.0511 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2$  (335.9). Ber. C 53.59, H 4.47.

Gef. » 53.69, » 4.61.

### Hydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amids.

0.75 g Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amids werden in 30 ccm heißem Alkohol gelöst, 1 g Hydrazinhydrat hinzugegeben und das Gemisch eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann läßt man auf dem Wasserbade den Alkohol zur Hälfte verdampfen, gibt zur konzentrierten Lösung noch 1 g Hydrazinhydrat (60-proz.) in 10 ccm Weingeist hinzu und dampft das Ganze im Erlenmeyer fast völlig ein. Beim langsamen Erkalten lassen sich schneeweiße, große Nadeln ab. Sie wer-

den aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zersetzen sich schnell unter Gelbfärbung am Sonnenlicht und schmelzen, indem sie von 120° an zusammensintern, bei 130°.

Das farblose Hydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amids löst sich, im Gegensatz zum typischen Phenylhydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-amids mit nur ganz schwach gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Die durch Eis verwässerte Lösung ist farblos und trübt sich milchig durch Zusatz von Natriumnitrit. Es löst sich in viel kochendem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten nadelig-krystallinisch ab. Verdünnte Salzsäure nimmt die basische Verbindung leicht auf, überschüssiges Bicarbonat fällt sie wieder aus. Das gleiche Verhalten zeigt der Körper gegen Essigsäure. Die »osazonoide« Verbindung löst sich ziemlich schwer in siedendem Ligroin, etwas besser in Äther, leicht in kaltem Chloroform und in kochendem Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Essigester und zerfließt geradezu in Pyridin.

0.1337 g Subst.: 0.2045 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.1309 g Subst.: 0.1446 g Ag Cl.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (259.9). Ber. C 41.55, H 4.23, Cl 27.28.

Gef. » 41.72, » 4.48, » 27.31.

#### Acetylhydrazon des Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-acetamids.

0.5 g der »osazonoide« Verbindung werden in einer Reibschale mit Essigsäureanhydrid übergossen und bestens verrieben. Dabei geht plötzlich alles in Lösung, während fast gleichzeitig der neue Körper auskrystallisiert. Nach einer Stunde saugt man ihn ab. Er wird mit Alkohol ausgewaschen und auf der Dampfheizung getrocknet. Weiße Kryställchen, die bei 217° schmelzen.

Der diacetylierte »osazonoide« Körper löst sich schwach bräunlichgelb in konzentrierter Schwefelsäure. Kocht man die Substanz einige Zeit mit Eisessig, so scheint sie sich zu verändern; denn sie fällt beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr heraus. Sie löst sich kaum in Äther, sehr schwer in Chloroform und Essigester und leicht in siedendem Pyridin, aus dem es sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in feinen Nadeln fallen läßt.

0.1275 g Subst.: 0.2153 g CO<sub>2</sub>, 0.0478 g H<sub>2</sub>O. — 0.1414 g Subst.: 0.2350 g CO<sub>2</sub>, 0.0533 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (343.9). Ber. C 45.36, H 4.36.

Gef. » 46.02, 45.32, » 4.19, 4.22.

#### Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-hydrazid.

1 g Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenylhydrazid-säure)-chlorid wurde in 50 ccm heißem Alkohol gelöst, die Lösung soweit heruntergekühlt (ca. 35°), daß eben noch keine Substanz auskrystallisiert und nun 2 g reines Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol hinzugegeben. Man läßt die Mischung im Dunkeln stehen. Die anfangs farblose Flüssig-

keit wird bald rot. Gleichzeitig beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes. Nach zwei Stunden nutschts man es ab, wäscht es mit Alkohol aus und trocknet das schon analysenreine Präparat im dunklen, evakuierten Exsiccator: hellgelbe Nadeln, die bei  $131^{\circ}$  schmelzen. Der »dihydro-formazyloide« Körper ist auffallend elektrisch. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die sich durch Luftsauerstoff beim Stehenlassen beträchtlich vertieft, löst sich mäßig gut in siedendem Äther, leicht in kochendem Chloroform, in Essigester und in Eisessig. Gibt man zur letztgenannten Solution Wasser, so fällt der reingelbe Körper zuerst aus, während das braune Licht- und Luft-Umwandlungsprodukt in Lösung bleibt. Das beste Lösungsmittel für dieses Präparat ist wiederum Pyridin.

0.1373 g Sbst.: 0.2077 g  $\text{CO}_2$ , 0.0470 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1652 g Sbst.: 0.1833 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_4\text{Cl}_2$  (260.9). Ber. C 41.39, H 3.83, Cl 27.18.

Gef. » 41.25, » 3.83, » 27.44.

#### Brenztrauben-(2.4-dichlor-phenyl-hydrazid-säure)-acetylhydrazid.

0.6 g des »Hydrazino-hydrazons« werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und im Wasserbade auf  $50-60^{\circ}$  erwärmt. Nach einigen Minuten geht alles mit gelber Farbe in Lösung. Läßt man die nun filtrierte Flüssigkeit in der Kälte stehen, so krystallisieren langsam schneeweiße Nadeln, welche sofort analysenrein sind, heraus, die, abgenutscht, mit Äther-Alkohol-Gemisch gewaschen werden. Sie beginnen bei  $150^{\circ}$  zu sintern, schmelzen bei  $199^{\circ}$  und sind lichtempfindlich; denn sie färben sich beim Liegenlassen an der Sonne schnell gelb. Die konzentriert-schwefelsaure Lösung der farblosen Substanz ist reingelb, färbt sich aber durch Zusatz von Oxydationsmitteln sofort intensiv orange. Auch von siedendem Wasser werden geringe Mengen des »Glyoxalabkömmlings« mit gelber Farbe aufgenommen; beim Erkalten wird die Flüssigkeit farblos. Außerdem löst sich das Präparat ziemlich schwer in Äther, besser in Chloroform, leicht in kochendem Alkohol, Essigester und Eisessig und ganz besonders leicht in erwärmtem Pyridin, daraus durch Wasser nadelig-krystallinisch fällbar.

0.1430 g Sbst.: 0.2312 g  $\text{CO}_2$ , 0.0551 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1241 g Sbst.: 0.2602 g  $\text{CO}_2$ , 0.0470 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$  (302.9). Ber. C 43.58, H 3.96.

Gef. » 44.08, 44.00, » 4.32, 4.25.