

In seiner jüngsten Publicationen über diesen Gegenstand hat (Giesel<sup>1)</sup>) auf die Existenz eines Emanium X hingewiesen, welches bei der Fällung des Lanthan-Emaniumoxyds durch Ammoniak in Lösung bleibt. Daher wurde versucht, wie sich das in der zuletzt beschriebenen Weise gewonnene, stark emanirende Thorium bei der Ammoniakfällung verhielte. Dabei zeigte sich, dass das so abgeschiedene Thoriumhydroxyd unverändert stark emanirte, während die Lösung nach dem Abdampfen und Vertreiben der Ammoniumsalze keinen erheblich emanirenden Rückstand liess.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass Actinium und Emanium nicht identisch sind, sondern in einem genetischen Zusammenhang stehen. Emanium, wenn wir als solches den dem Lanthan folgenden Stoff bezeichnen, erzeugt das Actinium, den dem Thorium folgenden, stark emanirenden Stoff. Der Name Emanium ist so allerdings nicht glücklich gewählt, da dieser Stoff gar nicht emanirt. Passender wäre es gewesen das Actinium nach seinem Emanationsvermögen zu benennen.

Dergleichen unpassende Trivialnamen würden vermieden werden, wenn die auf dem Gebiete der Radioaktivität thätigen Fachgenossen mit der Benennung neu entdeckter Stoffe bis zu einer gründlichen Erforschung ihrer Eigenschaften zurückhalten würden. Wenn nicht genügend charakterisirte Stoffe mit Namen versehen werden, so wirkt dies später häufig verwirrend, anstatt die Uebersicht zu erleichtern. Neben dem hier behandelten Fall sei in dieser Hinsicht besonders auf das Polonium verwiesen.

### 397. A. Hantzsch und K. J. Thompson: Ueber die Isomerie der sogen. Benzolazocyanessigester.

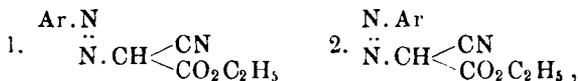
(Eingeg. am 9. Juni 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Die Producte der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Natrium-Cyanessigester sind bekanntlich zuerst in zwei verschiedenen Modificationen erhalten worden<sup>2)</sup> bei denen es sich nach allen Analogieen entweder um Structurisomerie zwischen dem echten Benzolazocyanessigester,  $\text{Ar.N:N.CH} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{matrix}$ , und dem Hydrazone des Keto-Cyanessigesters,  $\text{Ar.NH.N:C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{matrix}$ , oder auch um Stereoisomerie dieses Hydrazons handeln konnte. Sehr auffällig war aber der von H. Weis-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 775 [1905].

<sup>2)</sup> Krückeberg, Journ. für prakt. Chem. 46, 579; 49, 32, Haller, Compt. rend. 106, 1171.

bach<sup>1)</sup> angeblich erbrachte Nachweis von der Existenz eines dritten und schliesslich sogar eines vierten Isomeren. Denn wenn Weisbach in diesen 4 Isomeren je zwei stereoisomere Paare von Hydrazonen und Azokörpern vermuthet, so ist schon die Existenz zweier stereoisomerer Azoverbindungen der Fettreihe



und speciell die Existenz eines aliphatischen »*syn*-Azokörpers« (Formel 2) an sich ein Unicum, da bisher nur *syn*-Diazotate, *syn*-Diazosulfonate und *syn*-Diazocyanide bekannt sind; ferner besitzt aber auch keine dieser vier Modificationen nur eine einzige Eigenschaft der durch ihre Reactionsfähigkeit so leicht erkennbaren *syn*-Diazokörper. Im Gegentheil spricht Weisbachs Angabe, dass sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form einerseits und  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form andererseits wechselseitig in einander überführen lassen, entschieden dagegen, dass zwei von diesen vier Formen, und zwar nach Weisbachs Ansicht die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form, stereoisomere Azokörper seien. Denn Letztere stehen, wie das Verhalten der stereoisomeren Benzolazocyanide (Diazobenzolcyanide) zeigt, in ganz anderen Beziehungen zu einander als  $\alpha$ - und  $\beta$ -, oder  $\gamma$ - und  $\delta$ -Benzolazocyanessigester.

Da Weisbach diese Thatsache ausser Acht gelassen hat und als einziges Characteristicum der beiden von ihm als Azokörper angesehenen dritten oder  $\gamma$ - und vierten oder  $\delta$ -Modification nur ihre rothe, Azobenzol-ähnliche Farbe und angebliche Indifferenz gegen Acetylchlorid aufführt, so haben wir diese eigenthümlichen Isomerieverhältnisse genauer untersucht; freilich mit einem von Weisbachs Angaben wesentlich verschiedenen Resultate, das sich folgendermaassen zusammenfassen lässt:

Von isomeren Benzolazocyanessigestern existiren nur die längst bekannten und gut definirten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen. Die Weisbach'schen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Formen sind dagegen als chemische Individuen zu streichen. Die sogenannte  $\gamma$ -Form ist nur eine unreine  $\beta$ -Form, die sogen.  $\delta$ -Form eine unreine  $\alpha$  Form. Die rothe Farbe der sogenannten  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form, die Weisbach veranlasst hatte, in beiden stereoisomere Azokörper zu vermuthen, beruht auf einer Veranreinigung durch minimale Mengen von Formazylycyanid, das sich bekanntlich in stark alkalischer Lösung aus Cyanessigester und Diazosalzen bildet. Auf diese wohl in fester Lösung gebundenen Spuren von Formazylycyanid ist auch eine von uns neu aufgefundenene, anscheinend für die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form im Gegensatz zur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form charakteristische violettrothe Farbenreaction

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem, 67, 395.

mit concentrirter Schwefelsäure zurückzuführen. Die weitere Angabe Weisbachs, dass die  $\gamma$ - und  $\delta$  Form, ebenfalls im Gegensatze zur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, als stereoisomere Azokörper durch Acetylchlorid nicht angegriffen werden sollen, beruht auf einem Irrthum; thatsächlich werden alle Modificationen gleichartig (schwierig und unvollständig) acetylirt.

Die Constitution der beiden einzig reellen Isomeren (der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) als stereoisomere Hydrazone ergibt sich, worauf bereits die früheren Autoren hinwiesen, aus ihrer grossen Aehnlichkeit im physikalischen und chemischen Verhalten, sowie aus der Existenz zweier Acetylderivate welche Letztere ein und derselben Hydrazon-Structurformel,  $\text{COOR} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{:N.NAc.Ar}$  entsprechen, also stereoisomer sein müssen, wie sich denn auch das eine Acetylderivat beim UmkrySTALLISIREN in das andere umlagert.

Die Configurationsbestimmung weist den beiden Stereoisomeren folgende speciellen Formeln zu:



die sich aus den im experimentellen Theil angeführten Verschiedenheiten und namentlich aus der Analogie des  $\alpha$ -Derivats mit dem Hydrazon des Dinitrils  $\text{CN.CN}_2\text{HAr.CN}$  und des  $\beta$ -Derivats mit den Hydrazonen der Dicarbonsäureester  $\text{COOR.CN}_2\text{HAr.COOR}$  mit ziemlicher Sicherheit ergeben. — Beide Hydrazone bilden primär auch zwei verschiedene Salzreihen — denn aus der Sodalösung der  $\alpha$ -Form wird beim Ansäuern wieder die  $\alpha$ -Form, aus der Sodalösung der  $\beta$ -Form auch die  $\beta$ -Form erhalten — wobei allerdings letztere z. Th. schon in die  $\alpha$ -Form übergegangen ist. Diese durch Carbonat langsam erfolgende Umlagerung der schwächer sauren  $\beta$ -Form in die stärkere  $\alpha$ -Form vollzieht sich durch Alkalien so rasch, dass, wie bekannt, aus der Natronlösung beider Hydrazone durch starke Säuren nur die  $\alpha$ -Form gefällt wird, dass also durch Alkali aus dem  $\beta$ -Salz fast momentan das  $\alpha$ -Salz erzeugt wird. Etwas complicirter werden die Verhältnisse übrigens noch dadurch, dass höchst wahrscheinlich beide Hydrazone Pseudosäuren sind, dass also nicht die unveränderten Hydrazone  $\text{COOR} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{:N.NHAr}$  Salze  $\text{COOR} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{:N.NMeAr}$  bilden, sondern erst nach Verschiebung des beweglichen Wasserstoffs.

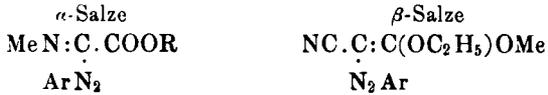
Diese Verschiebung wird bei beiden stereoisomeren Hydrazonen in principieell gleicher Weise — durch Wanderung des Wasserstoffes an die räumlich benachbarte Gruppe — erfolgen, und da diese ver-

schieden (entweder CN oder COOR) ist, auch zu verschiedenen Salzen führen:

Ursprüngliche Hydrazone:



Salze aus den Hydrazonen:



Danach leiten sich also die beiden Salze zwar von einer Azoverbindung, aber doch nicht vom wirklichen Benzolazocyanessigester ab.

Experimentelles.

Die Reaction von Diazolösungen auf Cyanessigester sowie auf andere alkalilösliche, schwach saure Verbindungen führt bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali und manchmal auch von Alkalicarbonat in Folge der verseifenden und spaltenden Wirkung des Alkalis auf die Ester mehr oder minder leicht zu secundären Producten, welche die als Hauptproducte gebildeten gemischten Azokörper unreinigen, nämlich zu sauren Estern oder zu Formazyilverbindungen, z. B. vom Cyanessigester zum Formazylycyanid. Man vermeidet diese Nebenreactionen und erhält in den meisten Fällen ganz reine gemischte Azokörper, wenn man das Alkali oder Alkalicarbonat durch überschüssiges Natriumacetat ersetzt. Man bringt alsdann den in Alkali löslichen, aber in Acetat natürlich unlöslichen Ester durch Zusatz von Alkohol in Lösung und fällt nach vollendeter Reaction mit Wasser aus. Durch diese Abänderung entstehen aus Cyanessigester, Malonsäureester und Malonitril sofort ganz reine Hydrazone, obgleich in geringerer Ausbeute als aus alkalischer Lösung.

Von den Isomeren aus Cyanessigester und Diazobenzol schmilzt das  $\alpha$ -Derivat wie bekannt bei 125°. Dagegen schmilzt das ganz reine  $\beta$ -Derivat nicht wie Krückeberg und Weisbach angeben, schon bei 82°, sondern erst bei 85–86°. Die nach den genannten Autoren hergestellten, schon bei 82° schmelzenden Präparate enthalten stets geringe Mengen der in gelben Nadeln krystallisirenden  $\alpha$ -Form, die sich beim Umkrystallisiren auch der reinen  $\beta$ -Form aus heissen Lösungsmitteln stets in geringer Menge bildet. Dies deutet darauf hin, dass bei höherer Temperatur die  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form wenigstens in Lösung theilweise übergeht oder mit ihr ein Gleichgewicht bildet. Die reine  $\beta$ -Form vom Schmp. 85–86° scheidet sich

aus warmer Ligroinlösung zuerst aus; in der erkaltenden Mutterlauge entstehen dann erst die durch  $\alpha$ -Form verunreinigten, tiefer schmelzenden Krystalle der  $\beta$ -Form.

Das angebliche  $\gamma$ -Isomere wurde zuerst nach Weisbach's Angaben dargestellt; das aus stark alkalischer Diazolösung und Cyanessigester bei tiefer Temperatur gebildete Robproduct, das zwischen  $60-75^{\circ}$  schmolz, lieferte nach der Behandlung mit Acetylchlorid bei  $105-110^{\circ}$  (wodurch nach Weisbach angeblich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivat als Acetylkörper entfernt werden), beim Umkrystallisiren aus Ligroin die für die  $\gamma$ -Form als charakteristisch angegebenen dunkelrothen dicken Prismen vom Schmp.  $84-85^{\circ}$ . Dieselben lösten sich, wie wir fanden, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form eine rein gelbe Lösung ergeben. Doch waren daneben bereits goldgelbe Nadeln vorhanden, die etwas höher schmolzen, schon äusserlich der  $\alpha$ -Form sehr ähnelten und sich schliesslich mit dieser identificiren liessen. Ferner veränderten die rothen Krystalle vom Schmp.  $84^{\circ}$  zwar durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin weder ihre Farbe noch ihren Schmelzpunkt, noch ihre Schwefelsäure-reaction — wohl aber liessen sich aus ihnen (wenn mit etwas grösseren Mengen operirt wurde) durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether, noch besser aus Alkohol wenigstens theilweise gelbe Prismen des  $\beta$ -Isomeren vom Schmp.  $85-86^{\circ}$  und daneben auch sehr geringe Mengen des  $\alpha$ -Isomeren gewinnen, während allerdings immer noch unveränderte rothe Krystalle mit violetter Schwefelsäure-Reaction auftraten. Aehnliche Beobachtungen wurden auch bei den Versuchen gemacht, die  $\gamma$ -Form in besserer Ausbente und in reiner Form durch Veränderung der Reactionsbedingungen zu erhalten, also durch Aenderung der Temperatur, der Menge des Alkalis, der Verdünnung bei der Einwirkung von Diazolösung auf Cyanessigester. Als wichtiges Resultat ergab sich durch zahlreiche Einzelversuche, dass die sogen.  $\gamma$ -Modification sich nur aus den in alkalischer Lösung erzeugten Kuppelungsproducten von Diazoverbindung und Cyanessigester gewinnen liess, aber niemals entstand, wenn sich die Reaction bei Anwesenheit von Natriumacetat (s. oben) vollzogen hatte. In letzterem Falle bildeten sich direct nur gelbe, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösliche Producte, die auch nach der Behandlung mit Acetylchlorid sich ebenso verhielten, also kein sogen.  $\gamma$ -Derivat ergaben. Andererseits entstanden aus diesen Producten bei Anwesenheit von Soda und noch deutlicher von freiem Alkali direct dunkelgelbe bis rothe Producte, die sich in Schwefelsäure roth bis violett lösten und sich also bereits vor der Behandlung mit Acetylchlorid ähnlich dem sogenannten  $\gamma$ -Isomeren verhielten.

Da nun in noch stärker alkalischer Lösung und nach längerer Einwirkungsdauer beim Einleiten von Kohlendioxyd in die primäre Lösung vor den Benzolazocyanessigestern etwas Formazylycyanid ausfiel, das durch Umkrystallisiren in tief rothen, goldschimmernden Krystallen vom Schmp. 158—159° rein erhalten wurde und schon in Spuren sich in Schwefelsäure tief violett löste, so ergab sich aus diesen Beobachtungen, dass das sogen.  $\gamma$ -Isomere seine rothe Farbe und seine violette Schwefelsäure-Reaction nur einer sehr fest anhaftenden Beimengung oder einer festen Lösung von Formazylycyanid verdankt, die durch blosses Umkrystallisiren aus Ligroin kaum beseitigt werden kann. Da nun das reine  $\beta$ -Isomere bei 85—86° und das sogen.  $\gamma$ -Isomere bei 84° schmilzt, so ist letzteres nichts anderes als eine durch Formazylycyanid verunreinigte  $\beta$ -Form.

Der Beweis hierfür liegt also erstens darin, dass die  $\gamma$ -Modification, wenn sie wirklich aus den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren durch die Behandlung mit Kohlensäure bei 60° (nach Weisbach's Angabe) erzeugt würde, natürlich auch aus den reinen, von Formazylycyanid freien und deshalb in Schwefelsäure gelb löslichen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen entstehen müsste, was aber nicht der Fall ist. Zweitens darin, dass aus Lösungen der reinen  $\beta$ -Form durch Zusatz kleiner Mengen von Formazylycyanid die sogen.  $\gamma$ -Form krystallisirte.

Das sogen.  $\delta$ -Isomere konnte nach Weisbach's Angaben überhaupt nicht aus der sogen.  $\gamma$ -Form mit den von diesem Autor angegebenen Eigenschaften erhalten werden. Hierbei entstanden zwar anfangs ebenfalls rothe Krystalle, die aber nicht, wie angegeben, bei 118°, sondern je nach der Art des Erhitzens bald höher, bald tiefer und bisweilen sogar bei 125°, wie das  $\alpha$ -Derivat schmolzen. Da sich diese  $\delta$ -Form ebenfalls mit violetter Farbe in Schwefelsäure löst und übrigens alle wesentlichen Eigenschaften der  $\alpha$ -Form besass, so ist sie jedenfalls nichts anderes als eine durch Formazylycyanid verunreinigte  $\alpha$ -Form. Ein chemisches Individuum kann sie schon deshalb nicht sein, weil ihre angebliche Muttersubstanz, die  $\gamma$ -Form kein solches ist.

Nun giebt allerdings Weisbach als charakteristisch für die  $\gamma$ - und die  $\delta$ -Form ihre Indifferenz gegen Acetylchlorid bei etwa 110° an, während die beiden längst bekannten ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Isomeren hierbei primär in ein und dasselbe Acetylderivat vom Schmp. 158° verwandelt werden, das leicht in ein isomeres Acetylderivat vom Schmp. 166° übergeht.

Thatsächlich verhält sich aber auch die sogen.  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form gegen Acetylchlorid ganz wie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form. Die Acetylierung erfolgt überhaupt stets so langsam und partiell, dass meist noch erhebliche Mengen der nicht acetylrten Muttersubstanz neben den Acetylkörpern

unverändert bleiben. Ob Weisbach's Irrthum hierdurch entstanden ist, lassen wir dahingestellt. Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass eine Probe der von Weisbach selbst hergestellten  $\gamma$ -Form, die wir dem freundlichen Entgegenkommen des Hrn. Geheimen Hofrathes Prof. Dr. E. v. Meyer<sup>1)</sup> verdanken, sich genau so verhielt, wie oben beschrieben, namentlich auch durch Acetylchlorid nicht intakt blieb. Auch diese Probe gab nach Weisbach's Angaben bei der Umlagerung nicht ein chemisches Individuum vom constanten Schmp. 118°, also nicht die sogen.  $\delta$ -Form.

Der Nachweis, dass beide Verbindungen Hydrazone und damit Stereoisomere sind, dass also nicht etwa die eine Form ein structurisomerer Azokörper ist, wurde zuerst indirect dadurch erbracht, dass aus Diazoniumsalzen und alkalilöslichen, schwach sauren Verbindungen nur dann zwei Isomere hervorgehen, wenn diese der asymmetrischen Structurformel  $X.CN_2HAr.Y$  entsprechen, dass dagegen Verbindungen von symmetrischer Structur  $X.CN_2HAr.X$  nur in einer einzigen Form bestehen. Wäre von den fraglichen Isomeren das Eine ein Hydrazon und das Andere ein Azokörper, so sollten unter den symmetrischen Verbindungen ebenfalls Isomere  $\begin{matrix} X \\ > \\ X \end{matrix} > CH.$

$N:N.Ar$  und  $\begin{matrix} X \\ > \\ X \end{matrix} > C:N.NHAr$  gefunden werden. Dass diese Isomerie nicht auftritt, wurde durch die folgenden Versuche mit den nächsten Verwandten der unsymmetrischen Verbindung  $CN.CN_2HAr.COOR$  nämlich mit den symmetrischen Verbindungen  $COOR.CN_2HAr.COOR$  und  $CN.CN_2HAr.CN$  bestätigt.

Der Diäthylester  $COOC_2H_5.CN_2HC_6H_5.COOC_2H_5$ , der nach R. Meyer<sup>2)</sup> aus dem Silbersalz der Säure durch Jodäthyl nicht erhalten werden kann, entsteht ziemlich leicht aus Diazosalz und Malonsäureester in wässrig alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von Natriumacetat, blieb aber auch nach verschiedenen Reinigungsversuchen ölig. Er gab sich als der Diäthylester dadurch zu erkennen, dass er sich durch ein Mol. Alkali bei gewöhnlicher Temperatur zu dem Monoäthylester vom Schmp. 114<sup>o 3)</sup> verseifen liess; wegen seiner flüssi-

<sup>1)</sup> Derselbe wünscht auch ausgesprochen zu haben, dass er sich, nachdem er von mir auf die Widersprüche zwischen unseren und H. Weisbach's Beobachtungen hingewiesen worden war, durch Versuche mit Weisbach's Originalpräparaten, die er früher nicht selbst geprüft habe, von der Richtigkeit unserer Schlussfolgerungen betr. der Nichtexistenz der sogen.  $\gamma$ - und  $\delta$ -Modification überzeugt hat.

Hantzsch.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1242 [1891].

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 24, 866 [1891].

gen Beschaffenheit eignete er sich aber nicht zu Umlagerungsversuchen. Sehr gut krystallisirt aber der bromirte Diäthylester  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , der ganz analog aus Malonsäureäthylester und *p*-Bromdiazoniumsalz entsteht und nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin in gelblichen Nadeln vom Schmp.  $76^\circ$  erhalten wird.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. N 8.2. Gef. N 8.2.

Das ebenfalls krystallisirende bromfreie Hydrazon des Dimethylesters,  $\text{COOCH}_3 \cdot \text{CN}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOCH}_3$ , vom Schmp.  $63.5^\circ$ , das zuerst v. Pechmann<sup>1)</sup> aus Diazomethan und dem sauren Ester erhalten hatte, entsteht nach der obigen Methode ebenfalls glatt, also auf viel bequemere Weise.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. N 11.9. Gef. N 12.0.

Zu den Angaben v. Pechmann's ist nur berichtend zu ergänzen, dass sich der Ester in wässrigen Alkalien nicht unzersetzt löst, sondern ziemlich rasch verseift wird. Denn die gelbe Alkalilösung war durch Kohlensäure nicht mehr fällbar und lieferte durch Salzsäure das Hydrazon der Mesoxalsäure vom Zersetzungspunkte  $162-163^\circ$ .

Das Hydrazon des Dinitrils,  $\text{CN} \cdot \text{CN}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ , das nach Schmidtman's Verfahren<sup>2)</sup> aus Malonitril in alkalischer Lösung in unreinem Zustande entsteht, wird ebenfalls nach unserer Methode, also durch Einwirkung von Malonitril und Diazolösung bei Anwesenheit von Natriumacetat sofort rein, d. i. vom Zersetzungspunkt  $146-147^\circ$  erhalten. Die aus Benzol umkrystallisirten dunkelgelben, durchsichtigen Prismen enthalten  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol locker gebunden und werden deshalb an der Luft, nicht aber in einer Benzol-Atmosphäre trübe.

$\text{C}_6\text{H}_6$ . Ber. 18.8. Gef. I. 18.1, II. 18.1.

Alle diese symmetrisch constituirten Verbindungen werden unter denselben Bedingungen, unter denen die asymmetrischen Verbindungen  $\text{CN} \cdot \text{CN}_2\text{NAr} \cdot \text{COOR}$  sich isomerisiren, nicht umgelagert. Durch Alkalien wurden die Ester nur in anderer Weise verändert, als das Dinitril. Die Ester sind minimal sauer; sie lösen sich in wässrigen Basen nur schwierig und nur unter rapider Verseifung; echte Salze, und zwar von rother Farbe, erzeugen sie nur mit Natrium- oder Kalium-Alkoholat; aber auch aus diesen alkoholischen Lösungen werden sie durch Wasser unverändert wieder gefällt. Das Nitril verhält sich dagegen wie eine ausgesprochene Säure; es löst sich leicht und ohne merkliche Verseifung schon in verdünnten Alkalien. Wichtig für die Frage nach der Natur der isomeren asymmetrischen Verbindungen  $\text{CN} \cdot \text{CN}_2\text{HAr} \cdot \text{COOR}$  ist aber die Thatsache, dass auch das Dinitril aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 858 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1168 [1893].

alkalischer Lösung nicht nur durch starke Säuren (die aus der alkalischen Lösung von  $\text{CN} \cdot \text{CN}_2\text{HAr} \cdot \text{COOR}$  das  $\alpha$ -Isomere ausfällt), sondern auch durch Kohlensäure (die aus der Lösung des  $\alpha$ -Isomeren das  $\beta$ -Derivat ausfällt), stets unverändert, also nicht isomerisirt erhalten wird. Durch Acetylchlorid erhält man aus dem Hydrazon des Dinitrils, allerdings unter partieller Zersetzung ein in Platten krystallisirendes Acetylderivat vom Schmp.  $168-169^\circ$ , das sich aber, weil von symmetrischer Structur, nicht, wie das primäre Acetylderivat aus sogen. Benzolazocyanessigester durch Umkrystallisiren in eine zweite isomere Form verwandeln liess.

Die Verseifung der Dicarbonsäureester  $\text{COOR} \cdot \text{CN}_2\text{HAr} \cdot \text{COOR}$  durch 1 Mol. Alkali führt zu den sauren Estern. So wurde bei der Verseifung des Methylesters in wässrigem Methylalkohol durch 1 Mol. Natron nach mehrstündigem Stehen durch Salzsäure der von Pechmann beschriebene Monomethylester vom Schmp.  $125^\circ$  gefällt. Dagegen wurden durch wässrigen Aethylalkohol aus dem Dimethylester stets tiefer schmelzende Producte gebildet, die jedoch nicht Gemische stereoisomerer Ester, sondern Gemische von Monomethylester und Monoäthylester waren. Es wird nämlich durch den Aethylalkohol aus den Methylestern der Äthylester erzeugt. Dies geht daraus hervor, dass man aus dem Dimethylester wie folgt reinen Monoäthylester  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  erhält. Zur Lösung des Dimethylesters in Aethylalkohol wird 1 Mol. Natron hinzugefügt; die anfangs tiefrothe Lösung des Ester-Natriumsalzes wird rasch heller und scheidet nach einigen Stunden ein gelbliches Salz ab, aus dem nach dem Waschen mit Alkohol und Abpressen durch Salzsäure der reine Monoäthylester vom Schmp.  $113-114^\circ$  erhalten wird.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 11.9. Gef. N 12.0.

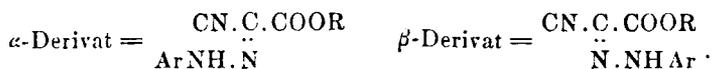
Aehnlich wandeln sich bekanntlich nach Purdie verschiedene Methylester von fetten Säuren und nach Sudborough und Davies<sup>1)</sup> auch solche von aromatischen Säuren durch Aethylalkohol in die Äthylester um.

Wie das im Wesentlichen gleichartige, schon bekannte Verhalten der isomeren »Benzolazocyanessigester« (gegen Alkalien und Acetylchlorid) beide als Hydrazone erkennen lässt, so lässt sich aus den noch nicht bekannten, bezw. noch nicht genügend hervorgehobenen feineren Unterschieden die Configuration der beiden isomeren Hydrazone ableiten. Das  $\alpha$ -Derivat ist entschieden saurer; denn es löst sich in Soda viel rascher und reichlicher als das  $\beta$ -Derivat. Das  $\alpha$ -Derivat ist damit natürlich auch die alkalistabile Form; das  $\beta$ -Derivat wandelt sich daher in Sodalösung langsam, in Natronlösung fast momentan in

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 21, 84.

das  $\alpha$ -Derivat um; denn aus der Sodalösung des  $\beta$ -Derivats wird durch starke Säuren ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, aus der Alkalilösung des  $\beta$ -Derivats die reine  $\alpha$ -Form gefällt — während nur durch die langsame Einwirkung der schwachen Kohlensäure aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lösungen das  $\beta$ -Derivat wohl deshalb gefällt wird, weil diese im freien Zustande stabilere Form alsdann Zeit findet, sich vor dem Uebergang in den festen Zustand zu isomerisiren. Denn diese Verhältnisse sind denen beim Phenylnitromethan ganz ähnlich: Die Alkalilösungen desselben enthalten die echte Säure, den Aci-Nitrokörper, der auch durch starke Säuren gefällt wird, — während Kohlensäure auch hier in Folge der langsameren Fällung den in freiem Zustande stabilen echten Nitrokörper, die Pseudosäure, erzeugt. Das stärker saure  $\alpha$ -Hydrazon scheint auch rascher, ja wahrscheinlich ausschliesslich direct acetyliert zu werden, während das  $\beta$ -Derivat wohl nur indirect, d. i. nach vorheriger Isomerisation zum  $\alpha$ -Hydrazon angegriffen wird; denn beide Hydrazone erzeugen ein und dasselbe, anscheinend der  $\alpha$ -Reihe zugehörige Acetylderivat, das sich erst beim Umkrystallisiren in das isomere  $\beta$ -Derivat umlagert.

Vergleicht man nun das Verhalten der beiden isomeren asymmetrischen Hydrazone  $\text{CN} \cdot \text{CN}_2 \text{HAr} \cdot \text{COOR}$  gegen Alkalien und gegen Acetylchlorid mit dem der beiden nächst verwandten symmetrischen Hydrazone  $\text{CN} \cdot \text{CN}_2 \text{HAr} \cdot \text{CN}$  und  $\text{COOR} \cdot \text{CN}_2 \text{HAr} \cdot \text{COOR}$ , so gleicht das  $\alpha$ -Derivat dem Hydrazon des Dinitrils durch seine starke saure Natur (Alkalistabilität) und directe Acetylierbarkeit, während das  $\beta$ -Derivat durch seine grössere Indifferenz dem Hydrazon der Dicarbonsäureester näher steht. Da nun bei der symmetrischen Verbindung das Cyan stärker acidificirt als das Carbaethoxyl, so wird das bewegliche Wasserstoffatom der Gruppe  $\text{NHAr}$  im stärker sauren und activeren  $\alpha$ -Benzolazocyanessigester dem Cyan benachbart sein, wie es im Dinitril der Fall sein muss; im indifferenten  $\beta$ -Derivat wird es sich, wie in den Dicarbonsäureestern, in der Nähe des Carbaethoxyls befinden — gemäss den oben angeführten Configurationsformeln:



Die «Ammoniakreaction» führte bei allen hier besprochenen Hydrazonen zu dem Resultat, dass ausschliesslich die cyanhaltigen Hydrazone, nicht aber die Dicarbonsäureester durch trocknes Ammoniak aus indifferenten Lösungen gefällt werden. Die erhaltenen Ammonsalze waren jedoch ölig und gaben ihr Ammoniak sehr leicht wieder ab. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form des Benzolazocyanessigesters liessen sich wegen ihres leichten wechselseitigen Ueberganges hierbei nicht deutlich unterscheiden, wie denn auch das aus ihren öligen Ammonsalzen regenerirte

Product ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form war. — Verschieden sind jedoch die aus beiden Isomeren hervorgehenden Producte der Verseifung in Sodalösung. Wird das  $\alpha$ -Derivat in Sodalösung mehrere Stunden auf etwa 60° erwärmt und das noch unveränderte Hydrazone durch Kohlensäure ausgefällt, so erhält man im Filtrat durch Salzsäure Glyoxylsäure-Hydrazone  $\text{COOH} \cdot \text{CHN}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , gelbe Krystalle aus Benzol vom Schmp. 137°. Das  $\beta$ -Derivat liefert dagegen unter gleichen Bedingungen neben unverändertem Ausgangsmaterial und Glyoxylsäure-Hydrazone auch Mesoxalsäure-Hydrazone  $\text{COOH} \cdot \text{CN}_2 \cdot \text{HC}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  vom Schmp. 162—163°. Somit wird die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe durch die räumliche Nähe bzw. Ferne der Hydrazonegruppe ähnlich beeinflusst, wie dies bei gewissen stereoisomeren Oximen, z. B. den Oximidobernsteinsäuren<sup>1)</sup>, schon längst nachgewiesen worden ist.

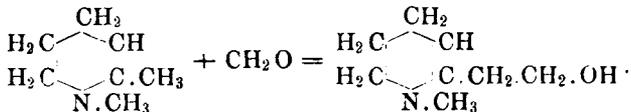
Schliesslich versuchten wir, die bei den Hydrazonen  $\text{CN} \cdot \text{CN}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{Ar} \cdot \text{COOR}$  auftretende Stereoisomerie auch bei dem zugehörigen Oxim  $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOR}$  nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg; es entstand bei allen Umlagerungsversuchen stets nur die eine, längst bekannte Form. Während also in der Regel stereoisomere Hydrazone trotz der Existenz stereoisomere Oxime fehlen, erstere also den selteneren Isomeriefall darstellen, ist hier das umgekehrte der Fall: es fehlt die Stereoisomerie der Oxime trotz der Existenz der entsprechenden stereoisomeren Hydrazone.

### 398. A. Lipp und E. Widmann: Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyl- $\Delta^2$ -tetrahydropikolin.

[1. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Mai 1905.)

Vor mehreren Jahren kam der Eine<sup>2)</sup> von uns zu der Ansicht, dass die Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Methyltetrahydropikolin in folgender Weise verlaufe:



Wegen der ähnlichen Constitution der genannten Base mit der des Chinaldins und Pikolins konnte man von vornherein diesen Reactions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 1201 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **25**, 2197 [1892] und Ann. d. Chem. **294**, 135.