

5. A. Michaelis und Frz. Schmidt: Ueber isomere Monobenzoyl- und Dibenzoylphenylhydrazine.

(Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung hat der Eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf Phenylhydrazin ein Natriumphenylhydrazin von der Constitution $C_6H_5NNa.NH_2$ erhalten wird. Wir haben mit dieser sehr reactionsfähigen Substanz zunächst das unsymmetrische Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin darzustellen gesucht und sind bezüglich der letzteren Verbindung, wenn auch erst nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten zu dem gewünschten Resultate gelangt. Die Acetylverbindung haben wir ebenfalls, wenn auch noch nicht in reinem Zustande erhalten.

Das Natriumphenylhydrazin wurde im Allgemeinen nach der früher von dem Einen von uns¹⁾ angegebenen Methode dargestellt, nur dass wir einen geringeren Ueberschuss von Phenylhydrazin anwandten. 8 g blankes Natrium, unter Petroleumäther in Stücke geschnitten, lösen sich leicht in 60 g Phenylhydrazin auf; beim Abdestilliren im Vacuum bleibt das Natriumphenylhydrazin dann als gelbrothe, durchsichtige Masse zurück, die nach dem Erkalten mit etwas trockenem Benzol übergossen und unter diesem gepulvert wird. Benzol eignet sich hierzu sehr viel besser als der früher angewandte Aether; beim Pulvern der reinen Verbindung ohne eine solche Flüssigkeit verbrennt die Substanz stets vollständig. Versuche, das gebildete Anilin und überschüssige Phenylhydrazin durch Auswaschen mit Aether, Benzol u. s. w. von der Natriumverbindung zu trennen, ergaben nicht das gewünschte Resultat.

Auch Kaliumphenylhydrazin lässt sich ganz in derselben Weise wie die Natriumverbindung erhalten. Das Kalium wirkt noch energischer und bei niedrigerer Temperatur, anfangs unter Feuererscheinung auf das Hydrazin ein. Es bot jedoch das Kaliumphenylhydrazin bei den folgenden Versuchen keine besondere Vortheile vor der billigeren Natriumverbindung.

Versetzt man das unter Aether oder Benzol befindliche fein gepulverte Natriumphenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, die ebenfalls mit Aether verdünnt sind, so erfolgt sogleich unter lebhafter Wärmeentwicklung Einwirkung, es entstehen jedoch nur die symmetrischen von Emil Fischer²⁾ dar-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2448.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

gestellten Monoverbindungen, neben etwas der Diverbindungen; führt man den Versuch unter starker Abkühlung mittelst einer Kältemischung aus, so ist Acetylchlorid ganz, Benzoylchlorid fast ohne Einwirkung. Durch Abkühlen mit Eis unter zeitweiligem Herausnehmen des Kolbens gelang es uns jedoch, neben den eben genannten Verbindungen auch das gesuchte unsymmetrische Monacetyl resp. Monobenzoylphenylhydrazin zu erhalten, die als in Aether leicht löslich von dem Gemisch der symmetrischen Mono- und Diverbindungen leicht zu trennen sind und in Form ihres salzsauren Salzes isolirt werden können. Die Bildung der unsymmetrischen Verbindungen wird durch die einfache Gleichung ausgedrückt:

$C_6H_5N \cdot Na \cdot NH_2 + C_6H_5CO \cdot Cl = C_6H_5N \cdot (CO \cdot C_6H_5)NH_2 + NaCl$
während die Entstehung der symmetrischen Verbindungen in zwei Phasen erfolgen muss:

$C_6H_5N \cdot Na \cdot NH_2 + C_6H_5CO \cdot Cl = C_6H_5N \cdot Na \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl$
 $C_6H_5N \cdot Na \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl = C_6H_5NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + NaCl$

Wir haben zunächst die am leichtesten rein zu erhaltende unsymmetrische Benzoylverbindung untersucht.

Unsymmetrisches Monobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$.

Unter Anwendung von 8 g Natrium hergestelltes Natriumphenylhydrazin wird unter Benzol möglichst fein gepulvert, mit so viel der genannten Flüssigkeit, dass die Gesamtmenge derselben 500 ccm beträgt in einen geräumigen Kolben gespült und das Ganze mit Eiswasser gut gekühlt. Dann fügt man langsam und in kleinen Antheilen 48 g Benzoylchlorid hinzu, die mit 40 ccm Benzol verdünnt sind, wobei der Kolben stets umgeschüttelt und von Zeit zu Zeit aus dem Eiswasser herausgenommen werden muss, so dass das Benzol nicht erstarrt. Es scheidet sich dann eine bedeutende Menge des Gemisches von symmetrischem Monobenzoylphenylhydrazin und Dibenzoylphenylhydrazin neben Chlornatrium aus, während die unsymmetrische Verbindung in Lösung bleibt. Im Anfang färbt sich dabei das Ganze hellroth, zuletzt, wenn alles Benzoylchlorid hinzugefügt ist, lebhaft grün, eine Farbe die jedoch bei den weiteren Operationen wieder völlig verschwindet. Sobald die Reaction beendet ist und der Inhalt des Kolbens nicht mehr nach Benzoylchlorid riecht, destillirt man aus dem Dampfbade das Benzol möglichst vollständig ab und zieht den fast farblosen Rückstand mit trockenem Aether wiederholt aus. Es hinterbleibt dann ein weisser Rückstand, der neben Chlornatrium das Gemisch der oben genannten in Aether noch schwerer als in Benzol löslichen Substanzen enthält. Dieses schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 152° , während die Einzelverbindungen bei 168° und 178° schmelzen und lässt sich durch Umkrystallisiren nicht zerlegen. Der ätherische röth-

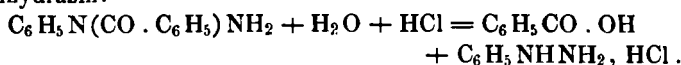
lich gefärbte Auszug hinterlässt beim Abdestilliren ein rothes, dickes Oel, das die neue Verbindung enthält und aus welcher dieselbe, wie schon gesagt in Form ihres salzsaures Salzes isolirt wird. Das Oel wird zu diesem Zweck, mit etwas Wasser übergossen und dann allmählig ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure hinzugefügt, wobei unter Wärmeentwicklung die ganze Masse fast fest wird. Das abgetrennte salzsaure Salz wird mit der Pumpe abgesogen, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und dann aus eben solchem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Es lieferte dann bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	62.77	62.49 pCt.
H	5.23	5.40 »
N	14.28	14.36 »

Die Verbindung entspricht also der Formel $C_6H_5N(CO \cdot C_6H_5)NH_2$, HCl. Sie bildet farblose Nadeln, die bei 202° schmelzen und in Wasser, namentlich in salzsäurehaltigem ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Versetzt man die warme wässrige Lösung mit kohlensaurem Natrium, so scheidet sich die freie Base als Oel aus, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; alsdann krystallisirt auch eine reichliche Menge feiner Nadeln derselben Verbindung aus, da diese in heissem Wasser löslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Verbindung leicht rein, in Form dünner farbloser Nadeln. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	73.58	73.50 pCt.
H	5.66	5.33 »
N	13.21	13.46 »

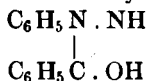
Das unsymmetrische Monobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$, schmilzt bei 70° , ist in Aether, Alkohol, Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Es ist eine schwache Base, das beschriebene salzsaure Salz wird schon durch Wasser unter Abscheidung von freier Base theilweise zersetzt. Fehling's Lösung wird von der Verbindung in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich leicht reducirt; aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie auch beim Erwärmen kein Silber ab. Von gelbem Quecksilberoxyd wird dieselbe in Chloroformlösung ebenfalls weder in der Kälte noch in der Wärme verändert. Mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, zerfällt die Verbindung in Benzoësäure und Phenylhydrazin:



Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge, so entsteht ein dicker, weisser Niederschlag, der abgesehen und mit Wasser gewaschen sich als ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NaH}$ ergab:

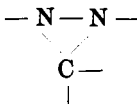
	Berechnet	Gefunden
Na	9.8	10.27 pCt.

Dasselbe lässt sich aus viel Wasser nicht unzersetzt umkrystallisieren, indem es dabei in verdünnte Natronlauge und die freie Base zerfällt und wird auch schon durch Kohlensäure zersetzt. Die Bildung dieses in Wasser sehr schwer löslichen Natriumsalzes ist auffallend und giebt zu der Frage Veranlassung, ob sich in der fraglichen Verbindung überhaupt eine Amidogruppe befindet oder ob nicht eine Umlagerung eingetreten ist, so dass ein Wasserstoffatom der Amidogruppe mit dem Sauerstoff des Carbonyls Hydroxyl gebildet hat:



In diesem Fall enthielte die als unsymmetrisch Monobenzoylphenylhydrazin bezeichnete Verbindung die von Fischer und Besthorn¹⁾ im Phenylsulfocarbizin und von Knorr im Antipyrin²⁾ ange-

genommene Atomgruppe



und würde als Diphenyloxycar-

bizin zu bezeichnen sein. Wir hoffen durch Einwirkung von Jodmethyl resp. von salpetriger Säure auf die Verbindung diese Frage in Kürze entscheiden zu können.

Die Ausbeute an der beschriebenen Verbindung, bleibt weit hinter der berechneten zurück, ist jedoch nicht unbedeutend; 200 g Phenylhydrazin liefern etwa 50 g der aus dem salzsauren Salz abgeschiedenen, noch nicht umkrystallisierten Base.

Dibenzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$.

Beim Umkrystallisieren des rohen salzsauren Salzes des unsymmetrischen Monobenzoylphenylhydrazins aus salzsäurehaltigem Wasser bleibt eine hierin nichtlösliche harzige Masse zurück, die sich in Alkohol leicht löst und aus diesem umkrystallisiert farblose Nadeln liefert, die sich bei der Analyse als Dibenzoylphenylhydrazin erwiesen. Dieses schmilzt bei 178° , zeigt also denselben Schmelzpunkt wie das von Emil Fischer durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylhydrazin und phenylhydrazinsulfosaures Kali dargestellte Dibenzoylphenylhydrazin. Dennoch ist die Verbindung von diesem voll-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 326.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2032.

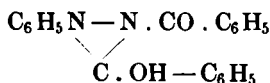
ständig verschieden, da sie in alkoholischer Lösung eine ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt, während dies nach Emil Fischer¹⁾ durch die in der angegebenen Weise dargestellte Verbindung sogleich geschieht. Auch in dem oben erwähnten, in Aether unlöslichen Einwirkungsproduct von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin ist die von uns erhaltene Dibenzoylverbindung enthalten. Dieses schmilzt wie schon oben gesagt, bei 152° und liefert bei der Analyse Zahlen, die in der Mitte zwischen den sich aus einem Mono- und Dibenzoylphenylhydrazin berechnenden stehen. Mischt man das symmetrische bei 168° schmelzende Monobenzoylphenylhydrazin mit der von uns erhaltenen Diverbindung, so erhält man ebenfalls eine bei 152° schmelzende Substanz, die alle Eigenschaften des obigen Productes zeigt.

Dasselbe nicht reducirende Dibenzoylphenylhydrazin wird auch erhalten, wenn man zu einer ätherischen Lösung des unsymmetrischen Monobenzoylphenylhydrazins Benzoylchlorid hinzufügt und entsteht daher offenbar bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin durch Wechselwirkung der erstgenannten Substanz mit unsymmetrischem Monobenzoylphenylhydrazin. Nimmt man für

letzteres die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{NH}$ an, so ist die Isomerie

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

mit dem Dibenzoylphenylhydrazin Fischer's leicht verständlich; letzteres hat wahrscheinlich die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, während das von uns dargestellte der Formel



entsprechen kann.

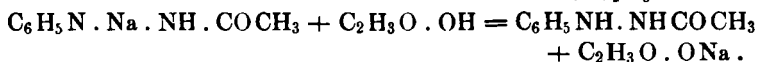
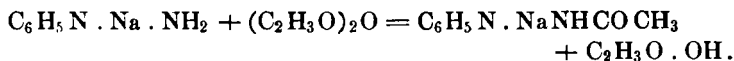
Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium- oder besser Kaliumphenylhydrazin, das mit Aether übergossen und mässig abgekühlt war, haben wir ebenfalls die Bildung einer in Aether leicht löslichen basischen Substanz beobachtet, die sich als salzsaures Salz abscheiden lässt, dieselbe jedoch wie schon oben angegeben noch nicht im reinen Zustand erhalten. Daneben bildet sich ein Diacetylphenylhydrazin, das zuerst ölig ist, beim Uebergiessen mit Aether und Reiben jedoch leicht erstarrt und aus einem Gemisch von Aether und Chloroform bei sehr niedriger Temperatur in weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Aus anderen Lösungsmitteln wird es stets als erst allmähig erstarrendes Oel abgeschieden. Die Analyse ergab:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 129.

	Berechnet	Gefunden
C	62.50	62.50 pCt.
H	5.25	5.56 »

Das Diacetylphenylhydrazin schmilzt bei 106° ist in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht, in Aether ist es sehr schwer löslich, reducirt Fehling's Lösung und wird von Quecksilberoxyd in Chloroformlösung nicht verändert.

Ein Diacetylphenylhydrazin ist früher noch nicht erhalten worden. Emil Fischer vermuthete dasselbe in dem öligen Product, welches man durch Kochen von Monacetylphenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhält, isolirte dasselbe jedoch nicht. Es bildet sich auch in der That hierbei eine der beschriebenen sehr ähnliche Verbindung, wenn man das Kochen nicht zu lange andauern lässt, darauf mit Wasser versetzt, eindampft und den Rückstand mit Aether behandelt; bei langem Kochen entstehen ölige Producte, die auch auf diese Weise nicht fest werden. Lässt man Essigsäureanhydrid auf Natriumphenylhydrazin, das mit Aether übergossen und durch Eis und Kochsalz abgekühlt ist, einwirken, so entsteht neben essigsaurem Natrium nur das bei 128° schmelzende symmetrische Monocetylphenylhydrazin, wahrscheinlich indem die Reaction in den zwei Phasen verläuft:



Es geht daraus hervor, dass die Säurereste ausserordentlich leicht in die Amidogruppe des Hydrazins eintreten.

Aachen, im December 1886.

6. A. Michaelis und L. Weitz: Ueber Trianisylarsin und einige Derivate desselben.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem von Reese, Paetow, Polis und dem Einen von uns gezeigt war, dass sich durch Wechselwirkung der Chloride der Metalloide mit denjenigen aromatischer Kohlenwasserstoffe und Natrium leicht vollständig substituirte aromatische Verbindungen dieser Metalloide erhalten lassen, schien es uns nicht uninteressant zu sein, zu