

88. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Lactone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor einiger Zeit machten V. Meyer und F. Münchmeyer die Beobachtung, dass Phtalid sich »mit derselben Leichtigkeit, wie Aldehyde und Acetone, mit Phenylhydrazin« verbinde¹⁾. Aus dieser Thatsache zogen die Verfasser den Schluss, dass das Phenylhydrazin als sicheres Reagens auf Aldehyde und Ketone, wie es Emil Fischer vorgeschlagen hat, nicht angewendet werden könne. Da ich bereits früher die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Lactone zu studiren begonnen hatte, verzichteten V. Meyer und Münchmeyer auf die weitere Verfolgung des Gegenstandes²⁾.

Meine Versuche haben ergeben, dass sich Phenylhydrazin sowohl mit Phtalid als auch mit Valerolacton verbindet. Diese Reaction ist aber nicht die bei Aldehyden und Ketonen beobachtete Condensation unter Wasseraustritt, sondern eine einfache Addition, entsprechend der Vereinigung des Ammoniaks mit den Lactonen.

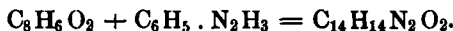
Das günstigste Ergebniss liefert folgendes Verfahren:

1 Theil Phtalid wird mit 1½ Theilen Phenylhydrazin 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen, glänzenden Nadelchen, deren Menge sich auf Zusatz des etwa dreifachen Volumens Aether noch bedeutend vermehrt. Lässt man die ätherische Lösung einige Zeit stehen, so beträgt die Ausbeute mehr als die Hälfte des angewandten Phtalids. Man reinigt die Substanz durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, aus welchem sie in sehr feinen, etwas verfilzten Nadelchen anschießt.

Der Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	69.10	69.15	69.05	69.42 pCt.
H	6.04	5.83	5.83	5.79 »
N	11.78	11.70	—	11.57 »

Die Bildung des neuen Körpers drückt sich demnach in folgender Gleichung aus:

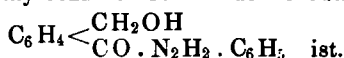


In Aether, kaltem Wasser und Benzol ist derselbe unlöslich, heisses Wasser und kalter Alkohol nehmen nur wenig auf, viel leichter löst er sich in siedendem Alkohol. Bei 173—174° schmilzt er, schein-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1706.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2132.

bar ohne Zersetzung. Er zerfällt jedoch bei dieser Temperatur zum grössten Theil in Phtalid und Phenylhydrazin, welche man in der rasch erkalteten, flüssig bleibenden Schmelze leicht nachweisen kann. Vollständig kann der Zerfall nicht sein, da beim Abkühlen der umgekehrte Process stattfinden wird. Ein wichtiger Unterschied des Körpers von den Hydrazinderivaten der Aldehyde und Ketone liegt ferner in der Unbeständigkeit des erstern gegen Alkalien. Während verdünnte Kalilauge ihn in mässiger Wärme noch ohne Veränderung löst, spaltet er sich sofort beim Kochen. Das gleiche ist beim Erhitzen mit verdünnten Säuren der Fall. In reiner, concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos auf, eine Spur eines Oxydationsmittels, z. B. Eisenchlorid, bringt jedoch sofort eine intensiv rothviolette Färbung hervor, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Diese Reaction fand Bülow¹⁾ bei den Säurehydraziden, und es ist nach der Entstehung, Zusammensetzung und den Eigenschaften der neuen Verbindung sehr wahrscheinlich, dass sie das Hydrazid der *o*-Oxymethylbenzoesäure von der Constitution



Ganz analog verläuft die Reaction augenscheinlich bei den Lactonen der Fettreihe. Erwärmt man Valerolacton mit der andert-halb-fachen Menge Phenylhydrazin etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade und versetzt nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Aether, so scheidet sich nach einigen Tagen das Reactionsproduct in sehr reichlicher Menge (ungefähr 80 pCt. der Theorie) ab. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, dasselbe im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Chloroform oder Wasser wurde zwar ein weisser, in kleinen, flachen Nadelchen krystallisirter Körper vom Schmelzpunkt 76—79° erhalten; die Analyse erlaubte jedoch den Schluss auf eine verständliche Formel nicht mit Schärfe. Die Zahlen kommen immerhin der erwarteten Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ nahe. Folgendes ist das Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Analysen:

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet
C	61.4	63.5 pCt.
H	7.8	7.7 „
N	13.6	13.5 „

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Wasser, Benzol und Chloroform, ist aber unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Alkalien und Säuren zerfällt sie sehr leicht in Valerolacton und Phenylhydrazin. Mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur von Eisenchlorid entsteht ebenfalls die oben erwähnte rothviolette Färbung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

Bei diesen letzten Versuchen bin ich von Hrn. Theodor Schmidt unterstützt worden, wofür ich demselben bestens danke.

Es ist somit festgestellt, dass das freie Phenylhydrazin sich zwar mit den Lactonen verbindet, aber dass die Einwirkung in anderm Sinne erfolgt, als bei Aldehyden und Ketonen, und man wird die Lactonderivate leicht von den Condensationsproducten der letztern (durch ihre Unbeständigkeit gegen Alkalien) unterscheiden können. Die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins als Reagens wird also nicht beeinträchtigt, besonders, wenn man sich der von Emil Fischer¹⁾ empfohlenen Lösung von 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Theilen krystallisirtem essigsurem Natron bedient.

Ich habe mit diesem Reagens eine verdünnt alkoholische Lösung von Phtalid 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dabei nur Spuren des beschriebenen Reactionsproductes nachweisen können. Nach einem Versuche, welchen Hr. Prof. E. Fischer angestellt hat, entsteht dasselbe in sehr geringer Menge, wenn man das Erwärmen in einer offenen Schale vornimmt. Es ist dabei Gelegenheit zum Wegdunsten von Essigsäure und damit zur Bildung von freiem Phenylhydrazin geboten, welches dann auf Phtalid einwirken kann.

Andere Arbeiten verhindern mich jetzt, die Untersuchung fortzusetzen, und dies veranlasste mich, die gewonnenen Resultate zu publiciren.

89. Peter Griess: Zur Kenntniss der Meta- und Para-Oxy-nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Obwohl die erste *m*-Oxynitrobenzoësäure von Gerland²⁾ bereits vor 33 Jahren durch Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Oxybenzoësäure dargestellt wurde, so ist doch die relative Stellung der Nitrogruppe in derselben bis jetzt noch nicht ermittelt worden, und dasselbe ist auch der Fall mit der zuerst bekannt gewordenen *p*-Oxynitrobenzoësäure, die Barth³⁾ auf ähnliche Weise aus *p*-Oxybenzoësäure erhielt. Ganz anders verhält es sich dagegen mit den verschiedenen *m*-Oxynitrobenzoësäuren und mit der *p*-Oxynitrobenzoësäure, welche

¹⁾ Diese Berichte XVII, 572.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 192.

³⁾ Zeitschr. für Chemie 1866, 647.