

367. A. Michaelis und Frz. Schmidt: Ueber das unsymmetrische Benzoylphenylhydrazin.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin erhielten wir, wie in unserer ersten Mittheilung¹⁾ angegeben, neben anderen Producten eine Base von der Zusammensetzung $C_6H_5N_2(COC_6H_5)H_2$, deren Constitution damals noch nicht ganz sicher festgestellt werden konnte. Wir haben dieselbe jetzt eingehend untersucht und wollen gleich hier anführen, dass dieselbe unzweifelhaft als unsymmetrisches Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5N(COC_6H_5) \cdot NH_2$ und nicht als Carbizin anzusprechen ist. Dieselbe verbindet sich leicht mit Bittermandelöl und mit Aceton unter Austritt von Wasser; es muss danach also ein Stickstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen verbunden sein oder der Verbindung die zuerst angegebene Constitution zukommen. Dementsprechend hat sich auch das aus dieser Verbindung durch Einwirkung von Benzoylchlorid entstehende Dibenzoylphenylhydrazin als identisch mit dem von Emil Fischer aus Monobenzoylphenylhydrazin oder phenylhydrazinsulfonsaurem Salz erhaltenen ergeben. Der einzige in unserer ersten Mittheilung angeführte Unterschied, dass die beiden Verbindungen ein ungleiches Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung zeigten, hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Wie nämlich Emil Fischer dem Einen von uns brieflich mitgetheilt, beruht die Angabe desselben Ann. Chem. 190, S. 129, dass Dibenzoylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung eine ammoniakalische Silberlösung reducire, auf einem Druckfehler; es muss statt alkoholischer heissen alkalischer. Unter diesen Bedingungen verhalten sich aber die beiden Dibenzoylphenylhydrazine gleich und sind mithin, da sie auch im Schmelzpunkt u. s. w. übereinstimmen, identisch.

Um die unsymmetrischen Derivate des Phenylhydrazins einfach bezeichnen zu können, schlagen wir vor, dieselben als α -Verbindungen von den symmetrischen oder β -Verbindungen zu unterscheiden. Bei den α -Derivaten des Phenylhydrazins ist also die NH -Gruppe, bei den β -Derivaten die NH_2 -Gruppe substituiert.

Darstellung des α -Benzoylphenylhydrazins.

Dieselbe wurde im allgemeinen wie früher angegeben ausgeführt, nur hat es sich als zweckmässig erwiesen, in den ätherischen Auszug des Einwirkungsproductes von Benzoylchlorid auf Natriumphenyl-

¹⁾ Diese Berichte XX, 43.

hydrazin zunächst Kohlensäure einzuleiten, wodurch fast alles vorhandene Phenylhydrazin als phenylcarbaminsaures Phenylhydrazin in Form eines weissen krystallinischen Pulvers gefällt wird. Die nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene rohe Base haben wir dann statt in das Hydrochlorat in das Sulfat übergeführt, das, da es noch schwerer in kaltem Wasser löslich ist als jenes, durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Das reine, feste Salz (welches Fehling's Lösung in der Kälte nicht reduciren darf) wird durch Erwärmen mit einer Lösung von reinem Natriumcarbonat in die freie Base übergeführt, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in Form haarfeiner, langer Nadeln von lebhaftem Glanz rein erhalten wird.

Salze des α -Benzoylphenylhydrazins.

Das α -Benzoylphenylhydrazin ist nur eine schwache Base, so dass die meisten Salze desselben schon durch Wasser theilweise zersetzt werden, unter Abscheidung von freier Base. Werden dieselben in saurer Lösung längere Zeit gekocht oder mit überschüssiger Säure auf dem Wasserbade eingedampft, so entstehen stets Benzoësäure und Phenylhydrazin in nicht unbedeutenden Mengen. Dass auch umgekehrt das α -Benzoylphenylhydrazin mit starken Basen wie Natron Salze bildet, ist schon in unserer ersten Mittheilung angeführt.

Das salzsaure Salz, $C_6H_5N(CO C_6H_5)NH_2, HCl$, bildet farblose Nadeln, die bei 202° schmelzen und in Wasser, namentlich salzsäurehaltigem ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Eine Chlorbestimmung ergab¹⁾:

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.28	14.36 pCt.

Das analog zusammengesetzte bromwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 191° .

Das schwefelsäure Salz, $[C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2]_2H_2SO_4$, krystallisirt in feinen, meist filzig zusammen geballten Nadeln, die bei 191° unter Zersetzung schmelzen und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leichter löslich. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	6.13	6.12 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 45, Zeile 13 v. o. ist bei der Analyse dieser Verbindung durch einen Druckfehler N statt Cl angegeben.

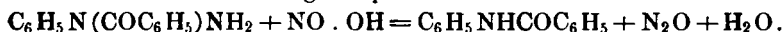
Das salpetersaure Salz, $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2, HNO_3$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert aus der im Vacuum stark concentrirten Lösung in langen glänzenden Blättchen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 145° . Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	15.27	15.40 pCt.

Das Picrat krystallisiert aus der alkoholischen Lösung der Componenten und schmilzt bei 122° . Es lässt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

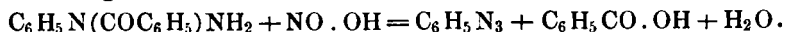
Emil Fischer hat bekanntlich gezeigt, dass die aromatischen secundären Hydrazine durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosamine und Stickoxydul liefern, während die secundären Hydrazine der Fettreihe secundäre Amine und Stickoxydul ergaben. Das α -Benzoylphenylhydrazin verhält sich in stark saurer Lösung den letztgenannten Hydrazinen der salpetrigen Säure gegenüber analog, während es in neutraler Lösung eine ganz andere Umsetzung zeigt. Versetzt man eine stark saure Lösung der Base allmählich mit der berechneten Menge von Kaliumnitrit, so entsteht sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Stehen allmählich, beim Erwärmen rasch, unter Gasentwicklung jedoch ohne zu schmelzen zersetzt. Das Gas besteht aus reinem Stickoxydul, der rückständige feste Körper aus nicht ganz reinem Benzoylanilin. Letzterer gab frisch dargestellt die Liebermann'sche Reaction intensiv, nach einiger Zeit nur noch schwach. Der Stickstoffgehalt der frisch dargestellten Verbindung betrug (nach dem Abfiltriren und Trocknen) 8.02 bis 8.14 pCt., während Benzoylanilin 7.1, Nitrosobenzoylanilin¹⁾ 12.39 pCt. Stickstoff verlangen. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte sie den Schmelzpunkt des Benzoylanilins (158°) und gab bei der Analyse die dieser Verbindung entsprechenden Zahlen. Die Zersetzung verläuft also im Wesentlichen der Gleichung entsprechend:



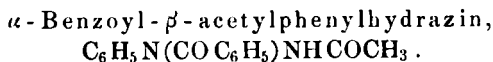
Setzt man dagegen zu einer neutralen Lösung von salzsaurem Benzoylphenylhydrazin die berechnete Menge von Kaliumnitrit, so entsteht ein Niederschlag, der nach kurzer Zeit gelb wird und beim Erwärmen ohne Gasentwicklung zu einem Oel zerfließt. Dies zeigte den charakteristischen Geruch des Diazobenzolimids und ergab sich auch bei weiterer Untersuchung als solches. Aus der wässrigen Lösung liess sich ausserdem in reichlicher Menge Benzoësäure isoliren.

¹⁾ Eine solche Verbindung lässt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzoylanilid nach O. Fischer nicht erhalten: Diese Berichte X, 959.

Die Reaction war also unter den genannten Bedingungen nach der Gleichung verlaufen:



Wir wollen noch bemerken, dass auch beim Arbeiten in stark saurer Lösung geringe Mengen von Benzoylphenylhydrazin dieser Gleichung entsprechend zerfallen, da stets in mehr oder weniger hohem Grade der Geruch nach Diazobenzolimid auftritt.



Kocht man α -Benzoylphenylhydrazin einige Zeit mit Essigsäureanhydrid oder erhitzt man besser beide Substanzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° , so scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge farbloser Krystalle aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als α -Benzoyl- β -acetylphenylhydrazin ergaben.

	Berechnet	Gefunden
N	11.02	11.21 pCt.

Die Verbindung bildet lange Nadeln und schmilzt bei $152\text{--}153^\circ$. Mit derselben in allen Eigenschaften übereinstimmend ergab sich das Product der Einwirkung von Benzoylchlorid auf β -Acetylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$. Dasselbe wurde durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid mit der Acetylverbindung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und Umkrystallisiren des beim Verdunsten des Aethers hinterbleibenden, anfangs öligen Rückstandes aus verdünntem Alkohol erhalten. Dass auch die Producte der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das α - und β -Benzoylphenylhydrazin mit einander identisch sind, wurde schon oben angeführt.

Harnstoffabkömmlinge des α -Benzoylphenylhydrazins.

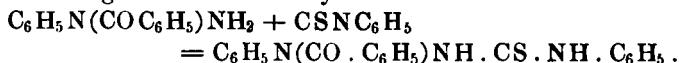
Benzoylphenylsemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO C}_6\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung setzt man zu einer schwach sauren Lösung eines Salzes der Base cyansaures Kalium in geringem Ueberschuss, wobei der Harnstoff als farbloses Oel ausfällt, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Man löst dann in Alkohol und versetzt mit Benzol, worauf sich die Verbindung allmählich in krystallinischen Krusten ausscheidet. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	65.88	65.75 pCt.
H	5.09	5.29 »

Das Benzoylphenylsemicarbazid schmilzt bei $202\text{--}203^\circ$ und ist in Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

Diphenylbenzoylsulfosemicarbazid,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{NH}$
 CSNHC_6H_5 .

Bringt man in eine Lösung der Base in Alkohol die berechnete Menge von Phenylsenföl und erhitzt kurze Zeit, so scheidet sich die obige Verbindung in Form eines krystallinischen Pulvers ab:



In gut ausgebildeten Kryställchen erhält man die Verbindung, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt, im Vacuum verdunsten lässt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	69.16	69.21 pCt.
H	4.9	5.0 »
S	9.12	8.98 »

Der Sulfoharnstoff schmilzt bei 310° und ist schwerlöslich auch in heissem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform. Fehling's Lösung wird von demselben in der Kälte grün, in der Hitze grünbraun gefärbt.

Keton- und Aldehydverbindungen des α -Benzoylphenylhydrazins.

Mit Aldehyden und Ketonen setzt sich das α -Benzoylphenylhydrazin unter Wasseraustritt leicht um, unter Bildung gut krystallisirender Verbindungen.

**Benzylidenbenzoylphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)$
 $\text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_5$.**

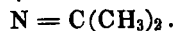
Die Verbindung wird durch gelindes Erwärmen der berechneten Mengen der Base und Bittermandelöl in alkoholischer Lösung erhalten und scheidet sich beim Erkalten in äusserst dünnen, seideglänzenden Nadeln aus. Die durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol ganz rein erhaltene Substanz gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	79.67	79.78 pCt.
H	5.33	5.42	5.45 »

Sie schmilzt bei 122° , ist fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und reducirt Fehling's Lösung erst bei längerem Kochen¹⁾.

¹⁾ Die entsprechende Acetylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COCH}_3)\text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird leicht durch Erhitzen von Benzylidenphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid auf 200° erhalten. Vielleicht kann man vermittels dieser Verbindung, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, zu dem α -Acetylphenylhydrazin gelangen.

Acetonbenzoylphenylhydrazid, $C_6H_5N \cdot COC_6H_5$

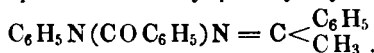


Löst man die Base in warmem Aceton, verdünnt mit Wasser bis zur eintretenden Trübung und lässt eine Zeit lang stehen, so scheidet sich diese Verbindung in schönen prismatischen Krystallen von lebhaftem Glanz aus.

	Berechnet	Gefunden
N	11.11	11.41 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 115.5° , ist sehr leicht in Aceton und Alkohol, etwas schwerer in Aether, kaum in Wasser löslich.

Acetophenonbenzoylphenylhydrazid,



Acetophenon setzt sich mit α -Benzoylphenylhydrazin nicht mehr so leicht um wie Aceton. Lässt man eine alkoholische Lösung beider Verbindungen verdunsten, so krystallisirt unveränderte Base aus. Bei längerem Stehen der Lösung tritt jedoch Umsetzung ein und das Hydrazid scheidet sich in farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisirt gaben sie bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	8.91	9.00 pCt.

Sie schmelzen bei 124° und sind in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich.

Aachen, Mai 1887.

368. J. Weller: Ueber Xylylphosphorverbindungen und über Toluphosphinsäuren.

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

(Eingegangen am 28. Mai.)

Von den Homologen des Phosphenylchlorides ist bis jetzt nur das Tolylphosphorchlorür näher untersucht worden. Ein Xylylphosphorchlorür wurde zwar von Michaelis und Paneck ¹⁾ erhalten, auch wurden einige Derivate desselben dargestellt, doch war das genannte Chlorür mit einem neben demselben gebildeten Kohlenwasserstoffe verunreinigt und unter Anwendung von Steinkohlentheerxytol, das bekanntlich alle drei isomeren Xylole enthält, dargestellt worden.

¹⁾ Ann. Chem. 212, 236.