

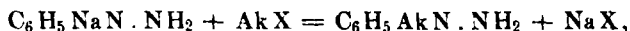
**525. B. Philips: Ueber einige unsymmetrische secundäre Hydrazine der aromatischen Reihe.**

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

(Eingegangen am 13. August.)

A. Michaelis<sup>1)</sup> hat früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Bromäthyl auf Natriumphenylhydrazin das unsymmetrische oder nach der Bezeichnung von Michaelis und Schmidt<sup>2)</sup> das  $\alpha$ -Aethylphenylhydrazin entsteht. Die Leichtigkeit mit der sich diese Reaction vollzieht, machte es wahrscheinlich, dass sie auch zur Darstellung der noch nicht bekannten höheren Glieder der Reihe der secundären Hydrazine Anwendung finden könne, um so mehr als die Nitrosoverbindungen der entsprechenden secundären Aniline, die zur Darstellung dieser Verbindungen nach der Methode von Emil Fischer nöthig sind, nicht so leicht zugänglich sein dürften. In der That ist es mir vermittelst der genannten Reaction gelungen, eine Methode auszuarbeiten, nach welcher sich alle vom Phenylhydrazin ableitenden secundären Hydrazine leicht und in guter Ausbeute erhalten lassen.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



wenn Ak ein Alkyl, X ein Halogen bedeutet.

Die Ausführung derselben ist im Allgemeinen folgende:

Das durch Erhitzen im Oelbad von Anilin und Phenylhydrazin möglichst befreite Natriumphenylhydrazin, wird nach dem völligen Erkalten in einer Reibschale unter ganz wasserfreiem Benzol möglichst fein gepulvert, mit mehr Benzol in einem Kolben gespült und die auf das Natrium berechnete Menge von Alkylbromid hinzugefügt. Man überlässt dann das Ganze am Rückflusskühler mehrere Stunden sich selbst, wobei sich unter Erwärmung die Reaction schon theilweise vollzieht, erhitzt dann zur Vollendung derselben noch einige Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt vom ausgeschiedenen Bromnatrium. Da das Natriumphenylhydrazin niemals ganz frei von Anilin und Phenylhydrazin zu erhalten ist, so bildet sich neben dem  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazin stets etwas Alkylanilin und es ist auch in der rohen Base etwas Phenylhydrazin enthalten, wie sich aus dem Verhalten derselben zu concentrirter Salzsäure und zu Fehling's Lösung ergibt. Zur Reinigung benutzte ich mit Vortheil die Eigenschaft der salzsauren Salze der Alkylphenylhydrazine in Benzol und in Aether leicht löslich zu sein, während die salzsauren Salze der secundären Aniline, sowie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2448.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1713.

das salzsaure Phenylhydrazin in diesen Substanzen unlöslich sind. Diese Löslichkeit nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt der Alkyle zu, so dass z. B. salzsaures  $\alpha$ -Amylphenylhydrazin in Benzol sowie in Aether zerfliesslich, leicht löslich ist. Auf Grund dieses Verhaltens leitet man in die, wie oben angegeben, erhaltene, filtrirte Benzollösung trockene Salzsäure, so lange dieselbe noch aufgenommen wird, lässt kurze Zeit stehen und filtrirt vom ausgeschiedenen Niederschlag, der salzsaures Phenylhydrazin und salzsaures, secundäres Anilin enthält, ab. Beim Isopropylphenylhydrazin ist es nöthig, den Niederschlag wiederholt mit heissem Benzol auszuziehen, da das salzsaure Salz desselben in kaltem Benzol nicht so leicht löslich ist. Die Benzollösung wird dann abdestillirt, der Rückstand nachdem er krystallinisch geworden nochmals in Aether gelöst, filtrirt und der Aether durch Destillation entfernt. Zur Abscheidung der Base löst man das salzsaure Salz in Wasser und zersetzt die klare Lösung mit Alkali. Durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen der erhaltenen Lösung mit Kali und Destillation im luftverdünnten Raum kann dann die reine Base leicht gewonnen werden.

Die so erhaltenen secundären Hydrazine sind frisch destillirt farblose Flüssigkeiten, die sich an der Luft bräunen, in concentrirter Salzsäure klar lösen und alle von Emil Fischer für das Methyl- und Aethylphenylhydrazin angegebenen charakteristischen Eigenschaften besitzen. Die Tetrazone, Sulfosemicarbazide, Acetylverbindungen lassen sich leicht erhalten und krystallisiren gut, während die Aceton- und Benzylidenverbindungen flüssig oder sehr schwer krystallisirbar sind.

Das  $\alpha$ -Isopropylphenylhydrazin,  $C_6H_5(C_3H_7)N.NH_2$ , siedet unter 172 mm Druck bei  $185^\circ$ , bei gewöhnlichem Druck bei  $233^\circ$ , also nahezu bei derselben Temperatur wie das  $\alpha$ -Aethylphenylhydrazin. Das salzsaure Salz krystallisirt gut, am besten aus heissem Benzol, und schmilzt bei  $135^\circ$ . Das Tetrazon bildet farblose Krystalle die bei  $85^\circ$  schmelzen, das Sulfosemicarbazid,  $C_6H_5C_3H_7N.NH.CS.NHC_6H_5$ , entsteht leicht durch Zusatz von Phenylsenföl zu einer alkoholischen Lösung der Base und krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen gut ausgebildeten Krystallen, die bei  $116^\circ$  schmelzen. Das  $\alpha$ -Isopropylacetylphenylhydrazin,  $C_6H_5C_3H_7N.NH.COCH_3$ , schmilzt bei  $97^\circ$ .

Das  $\alpha$ -Isobutylphenylhydrazin,  $C_6H_5(C_4H_9)N.NH_2$ , siedet unter 179 mm Druck bei  $193-195^\circ$ , bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung und geringer Ammoniakentwicklung bei 240 bis  $245^\circ$ . Von den Salzen derselben krystallisirt am besten das saure Sulfat in perlmutterglänzenden Blättchen. Auch hier lassen sich leicht und schön krystallisirende Derivate erhalten.

Das  $\alpha$ -Isoamylphenylhydrazin,  $C_6H_5(C_5H_{11})N.NH_2$ , das besonders leicht und in guter Ausbeute erhalten wird, siedet unter

57 mm Druck bei  $210^{\circ}$  unter gewöhnlichem Druck bei  $260^{\circ}$ . Es bräunt sich im verschlossenem Gefäss bei weitem nicht so schnell als die vorhin beschriebenen Hydrazine.

Das Benzylphenylhydrazin,  $C_6H_5(C_7H_7)N \cdot NH_2$ , das schon früher von O. Antrick<sup>1)</sup> aus Nitrosobenzylanilin, aber nicht im reinen Zustande erhalten wurde, bildet sich wie schon A. Michaelis<sup>2)</sup> angegeben leicht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das Natriumphenylhydrazin und wird mittelst seines in kaltem Wasser schwer löslichen salzsauren Salzes rein erhalten. Es bildet eine dicke farblose Flüssigkeit, die sich auch im luftverdünntem Raum nicht unzersetzt destilliren lässt und in offenen Gefässen abgekühlt allmählich zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt, die bei  $21^{\circ}$  schmilzt. Dieselbe enthält 1 Molekül Wasser, wenigstens nach einer Stickstoffbestimmung zu schliessen (gef. N 12.64, ber. 12.9 pCt.). Die ganz wasserfreie Base erstarrt an trockner Luft nicht.

Das Benzylphenylhydrazin bildet schön krystallisirende Derivate. Die Acetylverbindung schmilzt bei  $121^{\circ}$ , das Tetrazon, durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Chloroformlösung der Base erhalten bei  $109^{\circ}$ . Mit Bittermandelöl verbindet sich die Base leicht zu dem sehr beständigen, in Nadeln krystallisirenden Benzylidenbenzylphenylhydrazin,  $C_6H_5C_7H_7N \cdot N = CH \cdot C_6H_5$ , das bei  $109^{\circ}$  schmilzt und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, festzustellen, ob sich dieselbe Verbindung auch durch Einführung von Benzyl in das Benzylidenphenylhydrazin bilde. Denn wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf Phenylhydrazin die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe ersetzt werden, so ist dies doch keineswegs sicher bewiesen<sup>3)</sup>. Da nun in dem wie oben angegeben erhaltenen Benzylidenbenzylphenylhydrazin nur die genannten beiden Wasserstoffatome ersetzt sein können, so kann man mittelst dieser Verbindung diesen Beweis führen, wenn es gelingt das noch am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom des Benzylidenphenylhydrazins durch Benzyl zu ersetzen, und die erhaltene Verbindung mit der aus Benzylphenylhydrazin dargestellten identisch ist. Durch directe Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzylidenphenylhydrazin gelingt die Benzylirung nicht, wohl aber wenn zunächst die Natrium- oder die Kaliumverbindung des letztern dargestellt wird. Diese wird leicht erhalten, wenn man Benzylidenphenylhydrazin in Benzol gelöst einige Stunden mit der berechneten Menge des feinzerschnittenen Alkali-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 227, 360.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2451.

<sup>3)</sup> Vergl. L. Knorr, Ann. Chem. 238, 150.

metalls behandelt und scheidet sich als gelbes Pulver aus <sup>1)</sup>. Beim Zusatz von der auf Natrium berechneten Menge von Benzylchlorid bildet sich nach kurzem Kochen Chlornatrium und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten das gesuchte Benzylidenbenzylphenylhydrazin aus, das sich in allen Eigenschaften mit dem aus  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin dargestellten identisch erwies. Dadurch glaube ich den experimentellen Beweis dafür erbracht zu haben, dass dem Benzylidenphenylhydrazin die Constitution  $C_6H_5NHNH$   
 $C_6H_5N-NH$

$= CHC_6H_5$  und nicht  $CH \cdot C_6H_5$  zukommt und also auch

alle anderen Aldehydverbindungen des Phenylhydrazins entsprechend constituirt sind.

Die Arbeit wird fortgesetzt und später am anderen Ort mit den analytischen Belegen veröffentlicht werden.

Aachen, im August 1887.

## 526. A. Michaelis: Zur Kenntnis der Chloride des Tellurs.

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

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge meiner vor einiger Zeit mitgetheilten <sup>2)</sup> Beobachtungen über Tellurtetrachlorid habe ich auch das Tellurdichlorid etwas näher untersucht und einige noch nicht bekannte Eigenschaften dieser sowie der vorhin angeführten Verbindung festgestellt.

### Tellurdichlorid, $TeCl_2$ .

Diese Verbindung wird, wie bekannt, durch Destillation von Tellurtetrachlorid mit Tellur erhalten. Man erhitzt am zweckmässigsten Tellur in den früher beschriebenen Kölbchen im Chlorstrom bis zur völligen Ueberführung in Tetrachlorid, fügt eine der angewandten gleiche Menge von Tellur hinzu, erhitzt noch eine Zeit lang unter

<sup>1)</sup> Hierbei bildet sich auch ein von Fr. Schmidt gelegentlich der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumbenzylidenphenylhydrazin beobachteter mit dem Benzylidenphenylhydrazin isomerer oder polymerer Körper, der vielleicht die Azoverbindung  $C_6H_5N=NCH_2C_6H_5$  ist. Michaelis.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1780.