

## Mittheilungen.

1. Hans Rupe und Hans Gebhardt:  
Ueber unsymmetrische Phenylhydrazinderivate.

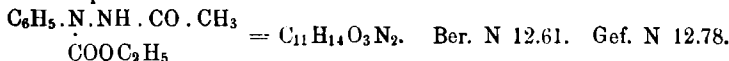
### 5. Phenylhydrazidoameisensäureester.

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn.  
C. Harries.)

Vor zwei Jahren veröffentlichte der Eine von uns eine kurze, vorläufige Mittheilung<sup>1)</sup> über den Phenylhydrazidoameisenester; wir möchten nun im Folgenden die experimentellen und analytischen Einzelheiten bringen.

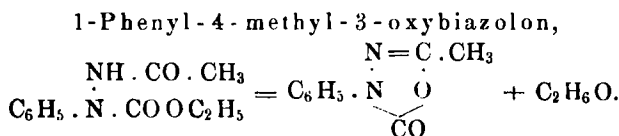
#### Acetyl-Phenylhydrazidoameisenester.

Gleiche Moleküle Acetylphenylhydrazin und Chlorkohlensäureester werden in Benzollösung so lange gekocht, bis keine Salzsäure mehr aus dem Kühler entweicht. Das Benzol wird dann abdestillirt (die letzten Reste davon unter vermindertem Druck); die rohe Acetylverbindung bleibt als dickflüssiges, zähes, braunes Oel zurück. Wenn man dieses nun mit Aether überschichtet und häufig umrührt, so verwandelt es sich im Verlaufe einiger Stunden in einen Krystallbrei, man streicht denselben auf Thon und lässt so lange in einer Aether-Atmosphäre stehen, bis alle gefärbten, schmierigen Verunreinigungen verschwunden sind. Aus Benzol umkrystallisirt, wird die Verbindung in schönen, weissen, grossen Prismen erhalten; sie zeigt den Schmp. 72—73°.

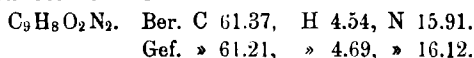


Der Körper ist in Wasser, Ligroin und Aether ziemlich schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht löslich.

Erhitzt man den Acetylphenylhydrazinameisenester über 100°, am besten indem man ihn destillirt, so verliert er Alkohol und geht fast quantitativ über in das von Freund und Goldsmith<sup>2)</sup> entdeckte



Die grossen Säulen, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält, schmolzen bei 93—94°.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 829.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1240, 2456.

Phenylhydrazidoameisensäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NH}_2$   
 $\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Kocht man die eben beschriebene Acetylverbindung mit verdünnten Mineralsäuren, so wird die Acetylgruppe abgespalten, doch gelingt eine vollständige Verseifung niemals, man erhält im günstigsten Falle 60—65 pCt. an Phenylhydrazidoameisenester; und diese Ausbeute geht erheblich zurück, wenn man die Reaction durch zu langes Kochen oder durch Anwendung stärkerer Säuren forciren will, weil Phenylhydrazin zurückgebildet wird.

30 g Acetylverbindung (man kann das ölige Rohproduct dazu verwenden) werden mit 37.5 g reiner Schwefelsäure, 340 g Wasser und so viel Alkohol als nöthig ist, um eine klare Lösung zu erzielen,  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden gekocht. In einer Schale auf dem Wasserbade werden dann Alkohol, Essigester u. s. w. verjagt (durch zeitweiligen Wasserzusatz wird dafür gesorgt, dass die Concentration der Säure nicht steigt), die durch Eisstücke gut gekühlte Lösung macht man mit Soda alkalisch und extrahirt mehrere Male mit Aether. In die mit wasserfreiem Glaubersalz scharf getrocknete, ätherische Lösung wird nun gasförmige Salzsäure eingeleitet, wodurch das Chlorhydrat des Phenylhydrazidoameisenesters in weissen, krystallinischen Krusten ausfällt, während unverseifte Acetylverbindung gelöst bleibt. Das salzsaure Salz wird nun nochmals mit Soda zerlegt, ausgeäthert u. s. w.; nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Ester unter vermindertem Druck destillirt; bei 15 mm Quecksilber kocht er bei  $157^\circ$ .

Der Phenylhydrazidoameisenester ist ein wasserhelles, etwas dickflüssiges Oel; an der Luft wird er sehr rasch braun und lässt sich überhaupt nur in zugeschmolzenen Gefässen längere Zeit aufbewahren. Zur Analyse wurde das in Wasser sehr leicht lösliche Chlorhydrat benutzt.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 49.87, H 6.00, N 12.93, Cl 16.37.

Gef. » 50.02, » 6.21, » 13.14, » 16.39.

Ausgenommen in Wasser, Petroleumäther und Ligroin, löst sich der Ester leicht in den gebräuchlichen Solventien. Silbernitrat-Lösung und Fehling'sche Lösung werden beim Erwärmen momentan reducirt, die Lösung in Alkohol giebt mit Ferrichlorid eine ziemlich intensive Rothfärbung. Platinchlorid fällt ein gelbes, schwer lösliches Doppelsalz in äusserst fein vertheiltem Zustande aus.

Benzalverbindung. Wird leicht erhalten, wenn man eine wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Benzaldehyd und Natriumacetat schüttelt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen, Schmp.  $97$ — $98^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 10.45. Gef. N 10.85.

**Orthonitrobenzalderivat.** Entsteht beim Erwärmen des Chlorhydrates mit *o*-Nitrobenzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat. Gelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol), Schmp. 85–86°.

$C_{16}H_{15}O_4N_3$ . Ber. N 13.41.

Gef. » 13.52.

**Phenylsemicarbazid- $\alpha$ -carbonsäureester,**

$C_8H_5 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ .

$CO_2C_2H_5$

10.8 g Phenylhydrazidoameisenester werden in der nöthigen Menge 50-procentiger Essigsäure gelöst und mit 4 g Kaliumcyanat in 200 ccm Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das Reactionsproduct sich krystallinisch auszuscheiden, es wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und schmilzt dann bei 172°.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht, in Wasser, Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff ziemlich schwer löslich.

$C_{10}H_{13}O_3N_3$ . Ber. C 53.80, H 5.83, N 18.83.

Gef. » 53.49, » 5.93, » 19.31.

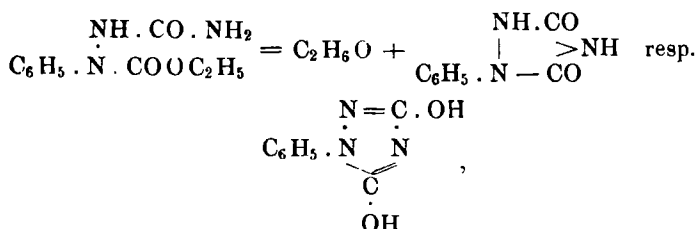
Indessen geht man zur Darstellung dieses Körpers zweckmässiger vom Phenylsemicarbazid aus.

30 g trocknes, fein pulverisirtes Phenylsemicarbazid werden in 300 ccm trockenem Benzol suspendirt und mit 43 g (2 Mol.<sup>1)</sup> Chlorkohlensäureester am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr gekocht. Das Semicarbazid zerfliesst zunächst zu einem zähen, schmutzig-grünen Oele, dann erst beginnt die Salzsäureentwicklung, wobei das Oel sich allmählich löst. Nach mehrstündigem Kochen hat sich ein dicker Krystallbrei abgeschieden; es wird abgesogen, mit Benzol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Der Phenylsemicarbazidcarbonsäureester ist sehr beständig gegen Säuren, stundenlanges Kochen mit concentrirter Salzsäure verändert ihn z. B. nicht im Geringsten. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten dagegen wird sogleich Alkohol abgespalten und

<sup>1)</sup> Ein Ueberschuss von Chlorkohlensäureester ist unentbehrlich, wahrscheinlich wirkt derselbe als Lösungsmittel. Wendet man nur 1 Mol.-Gew. davon an, so entwickelt sich nur wenig Salzsäure, und in der grünen Paste, die man am Ende erhält, findet sich noch viel unverändertes Phenylsemicarbazid vor.

das 1-Phenylurazol oder 1-Phenyl-3.5-dioxytriazol gebildet vom Schmp. 262 — 263°,



das schon vor geraumer Zeit von Pinner<sup>1)</sup> durch Schmelzen von salzsaurem Phenylhydrazin oder von Phenylsemicarbazid mit Harnstoff dargestellt worden ist. Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Säuren ausgefällt.

**Nitrosoverbindung.** Löst man 2 g Phenylsemicarbazid in 80 ccm 8-procentiger Salzsäure und giebt 0.7 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, dazu, so scheidet sich alsbald ein flockiger, orange gefärbter Niederschlag ab. Das Product wird aus Aether umkristallisirt, es bildet röthlich-gelbe Nadeln, die bei ca. 75° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Wir haben die Verbindung nicht weiter untersucht<sup>2)</sup> und nur noch nachgewiesen, dass beim Reduciren mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung der ursprüngliche Phenylsemicarbazidcarbonsäureester wieder zurückgebildet wird. Dieselbe Beobachtung ist auch von E. Fischer<sup>3)</sup> beim Nitrosophenylsemicarbazid gemacht worden.

#### Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazidoameisensäureester.

Zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazidoameisenester in Aether wird unter guter Kühlung 1 Mol.-Gew. Chlorkohlensäureester tropfenweise hinzugefügt. Von dem ausgeschiedenen Chlorhydrat wird nach einigen Stunden abfiltrirt und der Aether verdunstet; das zurückbleibende Oel wird in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung zum Erstarren gebracht. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz sodann in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und die Lösung in Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2358; 21, 1219.

<sup>2)</sup> In einer interessanten Abhandlung (diese Berichte 28, 1925) hat Widmann gezeigt, dass das von E. Fischer entdeckte Nitrosophenylsemicarbazid äusserst leicht in Phenylazocarbonamid übergeht. Diese Forscher geben jenem Nitrosoderivat die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , die von uns gewonnene Verbindung müsste aber  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  sein.

$\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 190, 114.

hineinfiltrirt. Durch Gefrierenlassen werden die ausgeschiedenen Oeltropfen in einen Krystallbrei verwandelt, und diese Operation wird, wenn nöthig, noch einmal wiederholt, bis die Krystalle farblos geworden sind und den Schmp.  $58-60^{\circ}$  zeigen. Man erhält die in allen organischen Solventien äusserst leicht lösliche Verbindung in wohl ausgebildeten, dicken Krystallen, wenn man ihre Lösung in Ligroin oder Petroläther der langsamen Verdunstung überlässt.

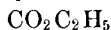
Den gleichen Körper haben wir noch auf anderem Wege erhalten. Fein gepulverter Phenylcarbazinsäureester,  $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 C_2H_5)$ , wird in Benzol mit Chlorkohlensäureester gekocht, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist; das nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende, braune, zähe Oel erstarrt nach einigen Tagen zu einem krystallinischen, festen Kuchen. Die weitere Reinigung des Productes wurde genau wie oben beschrieben ausgeführt, beide nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte Verbindungen erwiesen sich als durchaus identisch<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin etwas studirt. Heller (Ann. d. Chem. 263, 278) hat zuerst durch Behandeln von Phenylhydrazin mit Chlorkohlenester unter guter Kühlung (in Aether) den Phenylcarbazinsäureester dargestellt. Wir haben nun gefunden, dass, wenn bei dieser Reaction nicht gekühlt wird, und die Temperatur bis zum Siedepunkt des Aethers steigt, nach dem Abdestilliren des vom salzsauren Phenylhydrazin filtrirten Lösungsmittels ein braunes Oel zurückbleibt, das nach einige Stunden krystallinisch erstarrt. Durch Aufstreichen auf Thon wird das Product von anhaftendem Oel befreit und fast weiss. Aus Ligroin, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, wird es in langen, glänzenden Nadeln erhalten vom Schmp.  $41-42^{\circ}$ . Die Ausbeute ist nur klein. Wir können vorläufig noch nicht darüber aussprechen, was für ein Körper hier vorliegt, besonders da die Analysen desselben nicht genau genug übereinstimmen. Im Mittel wurde erhalten: C = 63.1 pCt., H = 6.7 pCt., N = 11.2 pCt. Bei allen Versuchen, diesen (übrigens sehr leicht verschmierenden) Körper zu reinigen, konnte kein anderer Schmelzpunkt als der oben angegebene beobachtet werden.

Wenn man die Verbindung in Benzol mit Chlorkohlensäureester kocht wird unter Salzsäure-Entwicklung das Urethan des Phenylhydrazidoameisenesters (Schmp.  $58-60^{\circ}$ ) erhalten, während beim Einleiten von Salzsäuregas die Benzollösung der Substanz Phenylcarbazinsäureester entsteht.

Anders wird das Resultat, wenn Chlorkohlensäureester tropfenweise eine kochende Lösung von Phenylhydrazin in viel Aether eingetragen wird. In der vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abgeegossenen Flüssigkeit bildet sich nach längerem Stehen ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag von Phenylhydrazidoameisensäureester-Chlorhydrat, der Ester selbst wurde durch seine charakteristische Benzalverbindung genau identificirt. Unter wenig veränderten Versuchsbedingungen können hier also die verschiedensten Körper erhalten werden.

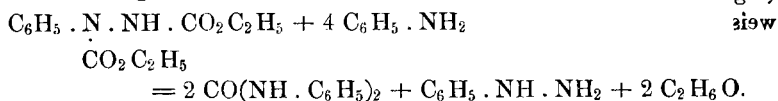
Obwohl die Analysen der auf verschiedene Weise gereinigten Substanz nicht genau mit der Theorie übereinstimmen, indem besonders der Stickstoffgehalt immer etwas zu hoch gefunden wurde, glauben wir doch annehmen zu dürfen, dass hier das Urethan des Phenylhydrazidoameisensäureesters (Phenylhydrazin- $\alpha\beta$ -Dibonsäure-Aethylester),  $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot CO_2 C_2H_5$ , vorliegt.



$C_{12}H_{16}O_4N_2$ . Ber. C 57.14, H 6.34, N 11.11.  
Gef. » 56.51, 56.64, 57.64<sup>1)</sup>, » 6.31, 6.05, » 11.94, 11.70.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird der Körper nicht verändert, mit Alkalien aber und Alkalicarbonaten tritt schon bei gelindem Erwärmen vollständiger Zerfall ein zu Phenylhydrazin, Kohlensäure und Alkohol.

Einwirkung von Anilin. Das Urethan wird mit Anilin einige Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure durchgerührt, es scheidet sich eine krystallinische Substanz aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp.  $237^{\circ}$  zeigt. Demnach ist hier Diphenylharnstoff entstanden, wohl nach folgender Gleichung:

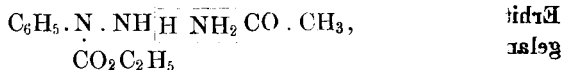


Der Diphenylharnstoff wurde analysirt.

$C_{13}H_{12}ON_2$ . Ber. N 13.20. Gef. N 13.17.

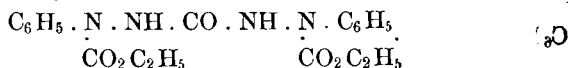
Einwirkung von Acetamid auf Phenylhydrazidoameisenester.

Beim Zusammenschmelzen dieser beiden Verbindungen wird ziemlich glatt das 1-Phenyl-4-Methyl-3-Oxybiazolon Schmp.  $93-94^{\circ}$  gebildet, indem zunächst unter Ammoniak-Abspaltung Acetylphenylhydrazidoameisenester entsteht:



der sich dann weiter condensirt.

Phenylhydrazidoameisensäureester und Phosgen:  
Diphenylcarbaziddicarbonsäureester,



In eine Aether- oder Benzol-Lösung von Phenylhydrazidoameisenester wird unter guter Kühlung Phosgen bis zur Sättigung eingeleitet.

<sup>1)</sup> Nach Messinger's Methode gefunden.

Man verdunstet das Lösungsmittel bei gelinder Wärme und verreibt den etwas harzigen Rückstand mit Wasser, bis er hart und krystallinisch geworden ist. Aus wenig verdünntem Alkohol scheidet sich die neue Verbindung in feinen, weissen, moosartig verzweigten Nadelchen ab. Sie schmilzt bei 158—159°.

$C_{19}H_{22}O_5N_4$ . Ber. C 59.07, H 5.70, N 14.51.  
Gef. » 59.36, » 5.97, » 14.93.

Der Körper ist schwer löslich in Aether und Ligroin, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heissem Benzol.

#### Diphenyldiketotetrazin (Diphenylurazin).

Diphenylcarbaziddicarbonsäureester wird mit verdünnter Natronlauge (1:3) zum Kochen erhitzt. Die Substanz schmilzt zunächst, nach wenigen Augenblicken aber hat man eine klare Lösung, und es fallen Säuren daraus das Tetrazin in weissen Flocken; die Ausbeute ist theoretisch. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig (1 g braucht zur Lösung etwa 70 ccm Eisessig) schmelzen die feinen, weissen Nadeln bei 264°.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$ . Ber. C 62.68, H 4.47, N 20.90.  
Gef. » 62.47, » 4.47, » 20.92.

Das Tetrazin ist eine starke Säure, es löst sich nicht nur in Alkalien und Ammoniak, sondern auch in Natriumcarbonat. Aus der neutral-ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat das weisse, voluminöse, amorphe Silbersalz.

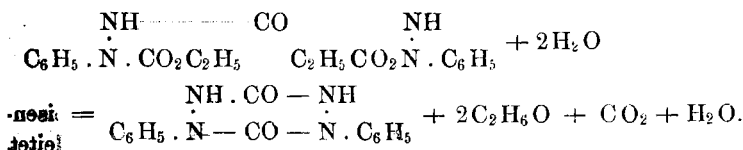
Diese Verbindung ist zuerst von Pinner<sup>1)</sup> dargestellt worden durch Schmelzen von Phenylsemicarbazid. Die von ihm angenommene Constitutionsformel  $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot CO$  ist von Heller<sup>2)</sup>, der beim



Erhitzen von Phenylcarbaminsäureester auf 240° zu demselben Körper gelangte, in  $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot CO$  umgewandelt worden. Nach der von



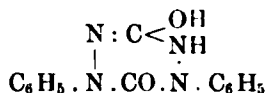
uns aufgefundenen, sehr glatt verlaufenden Bildungsweise muss dem Tetrazin aber eine andere Constitution zukommen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2330.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263, 282.

Kocht man das Tetrazin mit Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang, so entsteht das ebenfalls schon von Pinner erhaltene Monoacetylderivat vom Schmp. 173°. Aufkochen mit Alkalilauge verseift sofort. Da nach diesem Forscher ein Diacetylderivat viel schwerer entsteht, so ist vielleicht die tautomere Formel:



anzunehmen.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

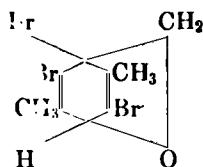
Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnicums.

## 2. K. Auwers: Ueber isomere Tribromderivate des Pseudocumenols.

[Berichtigung und vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 2. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Durch energische Einwirkung von Brom auf Pseudocumenol entsteht als Hauptproduct das von mir und meinen Mitarbeitern eingehend untersuchte, alkaliumlösliche Tribromderivat vom Schmp. 126°, das ich als Bromhydrat des Dibromanhydro-*p*-oxypseudocumylalkohols in der Formel



ffasse <sup>1)</sup>).

Aus den Mutterlaugen des Rohproductes liessen sich regelmässig sehr geringe Mengen einer Substanz isoliren, die isomer mit dem Hauptproduct zu sein schien, aber alkalilöslich war und erst gegen 0° schmolz. Da dieser Körper stets nur in sehr kleinen Quantitäten auftrat und alle Versuche, ihn nach Belieben synthetisch zu gewinnen, fehlschlagen, so lag die Vermuthung nahe, dass er seine Entstehung einer Verunreinigung des verarbeiteten Pseudocumenols verdanke. Aber welche Substanzen man hierbei auch in Betracht zog, die Thatsachen, dass das Nebenproduct die empirische Zusammensetzung eines Tribrompseudocumenols besass, sich wie ein echtes

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 203.