

24. Georg Lockemann und Franz Lucius: Zur Kenntnis des Benzyliden-phenylhydrazins.

[Aus der Chem. Abt. des Kgl. Inst. f. Infektionskrankh. »Robert Koch«, Berlin.]
(Eingegangen am 30. Dezember 1912.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Isomeren des Äthyliden-phenylhydrazins, die der eine von uns gemeinsam mit O. Liesche¹⁾ ausgeführt hat, wollten wir entsprechende Versuche mit einem Paar Hydrazon-Isomeren anstellen, die sich durch größere Beständigkeit gegenüber Umlagerungsmitteln auszeichneten und so vielleicht die Fähigkeit hätten, zwei isomere Benzoylderivate zu bilden. Als solche schienen uns die von J. Thiele und R. H. Pickard²⁾ beschriebenen isomeren Benzyliden-phenylhydrazine geeignet zu sein.

Wie diese Autoren mitteilen, wird das von E. Fischer³⁾ zuerst dargestellte (α)-Benzyliden-phenylhydrazin vom Schmp. 152.5° durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorzink unter Eiskühlung nicht acetyliert, sondern in eine isomere (β)-Modifikation umgewandelt, die nach dem Ausfällen und Waschen mit Wasser aus wenig Eisessig oder Essigsäure in kleinen, beinahe farblosen Nadeln vom Schmp. 136° krystallisiert. Beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure im Dunkeln (beide Isomeren sind lichtempfindlich und färben sich im Sonnenlicht rosarot) stieg der Schmelzpunkt binnen acht Tagen auf 152°; durch Erhitzen im Toluolbade war die Umlagerung bereits nach einigen Stunden beendet. Aus einer alkoholischen Lösung des β -Hydrazons krystallisierte nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischen Kalis ohne weiteres das α -Hydrazon vom Schmp. 152° aus.

Bei Wiederholung der von Thiele und Pickard angegebenen Versuche gelang es uns nun auf keinerlei Weise, das β -Hydrazon darzustellen. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich neben harzigen Produkten vielmehr lediglich das Acetylderivat des Benzyliden-phenylhydrazins vom Schmp. 121—122° gewinnen.

Versuche zur Darstellung
des isomeren Hydrazons nach J. Thiele und R. H. Pickard.
Gewinnung des Benzyliden- α -acetyl-phenylhydrazins.

a) 5 g Benzyliden-phenylhydrazin vom Schmp. 152° wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid verrührt und unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 2 g Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure allmählich versetzt. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden hatte sich alles zu einer

¹⁾ A. 324, 14 [1905]. ²⁾ B. 31, 1249 [1898]. ³⁾ A. 190, 134 [1878].

rötlichen Flüssigkeit gelöst. Beim Eingießen in Eiswasser schied sich eine gelbliche, harzige Masse ab, die sich nach dem Waschen mit Wasser aus Eisessig nicht umkrystallisieren ließ. Dagegen erhielten wir aus 50-proz. Alkohol gelbliche Krystalle vom Schmp. 115—116°. Ausbeute nach zweimaligem Umkrystallisieren 2.6 g. Dabei blieben größere Mengen brauner, harziger Produkte zurück.

b) Verwendeten wir statt der konzentrierten Schwefelsäure etwas trocknes Chlorzink, so trat erst nach mehreren Stunden völlige Lösung ein. Die beim Eingießen in Eiswasser entstehende harzige Ausscheidung wurde sehr bald krystallinisch. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol erhielten wir (neben geringen Mengen eines braunen, harzigen Rückstandes) 3.7 g dunkelgelbe Krystalle vom Schmp. 116—117°, die mit den nach a dargestellten zusammen erhitzt, keine Schmelzpunkterniedrigung ergaben¹⁾.

Durch weiteres Umkrystallisieren aus 20-proz. Essigsäure und aus Ligroin erhielten wir (aus beiden Produkten in gleicher Weise) farblose Nadeln vom Schmp. 121—122°. In der Kälte leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Eisessig, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Pyridin; in der Wärme löslich in Petroläther, Ligroin, schwerer löslich in heißem Wasser.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte: a) Produkt aus der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure: 0.1211 g Sbst.: 0.3366 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 15.85 ccm N (22.5°, 748 mm).

b) Produkt aus der Behandlung mit Chlorzink: 0.2034 g Sbst.: 0.5659 g CO₂, 0.1097 g H₂O. — 0.2092 g Sbst.: 22.60 ccm N (24.2°, 756 mm).

C₁₅H₁₄N₂O. Ber. C 75.59, H 5.92, N 11.77.

Gef. a) » 75.80, » 6.20, » 11.73.

» b) » 75.88, » 6.04, » 11.99.

Diese Werte stimmen auf die Zusammensetzung des Benzyliden- α -acetyl-phenylhydrazins, C₆H₅.CH:N.N(CO.CH₃).C₆H₅ = C₁₅H₁₄N₂O, welches von V. Schroeder²⁾ durch Erhitzen des Hydrazons mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (3 Stunden gekocht) zuerst gewonnen wurde. Schmelzpunkt nach Michaelis³⁾ 122°. Ein auf diese Weise dargestelltes Acetylderivat ergab, mit unserem Produkt zusammen erhitzt, keine Schmelzpunkterniedrigung und erwies sich mit ihm völlig identisch.

Das Ergebnis der wiederholt und immer mit demselben Resultat ausgeführten Untersuchungen ist also, daß durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefel-

¹⁾ Bereits vor mehreren Jahren hat der eine von uns gemeinsam mit Hrn. stud. chem. Kühne in Leipzig ebenfalls diese Versuche mit dem gleichen Ergebnis angestellt.

²⁾ B. 17, 2096 [1884].

³⁾ A. 252, 304 [1889].

säure oder Chlorzink auf Benzyliden-phenylhydrazin in der Kälte (unter Eiskühlung) das Monoacetylderivat vom Schmp. 121—122° entsteht. Wir erhielten nach mehrmaligem Umkrystallisieren durchschnittlich eine Ausbeute an reinem Acetylprodukt von ungefähr 20% der angewendeten Hydrazonmenge. Außerdem entstanden harzartige Nebenprodukte. Ein isomeres Hydrazon konnte in keinem Falle gewonnen werden¹⁾).

Ebenso erfolglos waren weiterhin angestellte Versuche, durch Darstellung des Hydrazons in saurer oder alkalischer Lösung oder durch Umkrystallisieren des fertigen Hydrazons aus angesäuerten oder alkalisch gemachten Lösungsmitteln ein Isomeres zu gewinnen.

25. Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann: Über die Trennung von Arsen und Wolfram.

[Aus d. anorgan.-chem. u. eisenhüttenmänn. Labor. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar 1913.)

Die Trennung und direkte Bestimmung von Wolfram- und Arsensäure gehört nach Classen²⁾ »zu den schwierigsten Operationen der chemischen Analyse«. Der Grund dafür liegt in der Bildung sehr stabiler Komplexsäuren. So kann man z. B. aus einem äquimolekularen Gemisch von Arseniat- und Wolframat-Lösung das Arsen, auch wenn man vorher zu reduzieren versucht hat, durch Schwefelwasserstoff in keiner Weise abscheiden. Als wir durch Zusatz von Mannit das Wolfram in Lösung halten wollten, fiel nach länger Einwirkung von Schwefelwasserstoff schließlich etwas braunes Wolframsulfid, aber kein Arsen aus. Die Komplexbindung wird für die Analyse nach Kehrman³⁾ in der Weise gelöst, daß 1—2 g der zu untersuchenden Substanz mit der doppelten Menge Ätznatron, als zur Bindung beider Säuren notwendig ist, eine halbe Stunde gekocht werden. Nach dem Erkalten wird das Alkali durch Chlorammonium

¹⁾ Hr. Lockemann war so freundlich, mir von den vorstehenden Resultaten Mitteilung zu machen. Trotzdem mir die Originalnotizen von Hrn. Pickard vorlagen, ist es mir auch nicht gelungen, den dort beschriebenen und analysierten Körper wieder zu erhalten. J. Thiele.

²⁾ Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, I, S. 223.

³⁾ A. 245, 56 [1888]; B. 20, 1813 [1887].