

In Wasser löst sich das gemischte Dichlorid farblos auf, und die Farblosigkeit bleibt bei Zusatz von Alkali erhalten; selbst beim Erwärmen findet auch nicht spurenweise eine Färbung der deutlich saure Reaktion annehmenden Flüssigkeit statt; erst wenn man eindampft, bemerkt man nach einiger Zeit das Auftreten eines schwach gelben Farbtones: er wird bedingt durch Spuren von salzsaurem Dimethylamino-benzyl-toluidin, welches unter Abspaltung von Chlormethyl gebildet und durch Aufnehmen der Masse in Wasser und Zusatz von Alkali isoliert werden kann: seine Menge beträgt nur Bruchteile eines Prozents. Entsprechend diesem Verhalten ist das gemischte Chlorid nicht imstande, sich auch nur spurenweise mit aromatischen Aminen zu Diphenylmethan-Verbindungen umzusetzen. Nach dem üblichen 6-stündigen Erwärmen mit 1 Mol. salzsaurem Dimethylanilin konnten wir durch Zusatz von Alkali die gesamte tertiäre Base mit Hilfe von Äther zurückgewinnen. Die schwach sauer gemachte, wäßrige Lösung wurde eingedampft, der Rückstand viermal mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol wieder verdunstet und der rein organische, schwach gelb gefärbte Rückstand mit Hilfe von Alkohol gereinigt. Wir konnten so 72% des angewandten Chlorids zurückgewinnen, eine Menge, die völlig der entsprach, welche in einem Parallelversuch — aber ohne Dimethylanilin — beim Eindampfen der wäßrigen Chloridlösung und Reinigen des Rückstandes mit Alkohol erhalten wurde. Die Reinheit des Chlorids wurde durch Darstellung und Analyse des Platinsalzes sichergestellt.

504. Hartwig Franzen und B. v. Fürst: Über Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin. Über Amino-hydrazine. II.¹⁾

[Mitteilung aus dem Chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Karlsruhe i. B.]

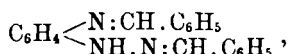
(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

Vor längerer Zeit konnte der eine von uns¹⁾ zeigen, daß durch Reduktion des Benzyliden-*o*-nitrophenyl-hydrazins mit Natriumhydro-sulfit in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung Benzyliden-*o*-aminophenyl-hydrazin in recht guter Ausbeute entsteht. Es gelang damals nicht, durch Hydrolyse aus dem Hydrazon das freie Hydrazin zu erhalten, da es schon durch ganz verdünnte Säuren eine Umlagerung erleidet und unter Abspaltung von Ammoniak in das 2-Phenyl-benzimid-

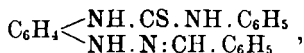
¹⁾ B. 40, 909 [1907].

azol übergeht. Da nun eine derartige Umlagerung bei der *para*-Verbindung nicht möglich war, haben wir auf gleiche Weise das Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin dargestellt, um von diesem aus weitergehend zum freien *p*-Aminophenyl-hydrazin zu gelangen. Beim näheren Studium des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins haben sich nun ganz eigentümliche interessante Verhältnisse ergeben.

Wird Benzyliden-*p*-nitrophenyl-hydrazin in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mit Natriumhydrosulfit reduziert, so tritt auch hier, ebenso wie bei der *ortho*-Verbindung, der Farbenumschlag von Rotbraun in ein reines Citronengelb ein, und beim Eingießen des Reaktionsgemenges in viel Wasser fällt das Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin als flockige, citronengelbe, sehr schwer filtrierbare Masse aus. Wird der Niederschlag nun abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet, so verändert er sich sehr rasch; er färbt sich innerhalb weniger Stunden dunkel und löst sich dann nicht mehr vollständig in siedendem Alkohol; beim Erkalten fallen dunkle, krystalline Massen aus, die sich durch weiteres mehrmaliges Umkrystallisieren nicht mehr vollständig reinigen lassen. Man verfährt deshalb am besten so, daß man den feuchten Niederschlag direkt aus Alkohol umkrystallisiert; das Hydrazon fällt dann in feinen, citronengelben Blättchen oder Nadelchen, die bei 133—134° schmelzen, aus. Aber auch ein so gereinigtes Präparat behält seine schön gelbe Farbe nicht lange; es färbt sich bald dunkel und löst sich dann in Alkohol mit tief dunkler Farbe. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin konnte eine Dibenzyliden-Verbindung,



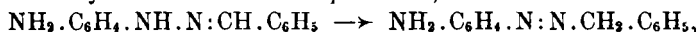
erhalten werden und ebenso durch Einwirkung von Anisaldehyd und *m*-Nitro-benzaldehyd die analogen Hydrazone. Ferner wurde durch Einwirkung von Phenylsenföl ein Thiocarbanilid,



gewonnen.

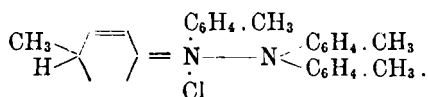
Sehr interessant gestaltete sich nun das Verhalten des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins gegen Säuren. Während beim Eingießen einer heißen, alkoholischen Lösung des Benzyliden-*o*-aminophenyl-hydrazins in verdünnte Salzsäure sofort feine, etwas violett gefärbte Nadeln des salzsauren Hydrazons ausfielen, deren schwach violette Färbung beim Trocknen im Vakuumexsiccator vollständig verschwand, gibt die *para*-Verbindung unter denselben Umständen sowohl beim Eingießen in auf -10° abgekühlte, verdünnte Salzsäure als auch

Schwefelsäure einen dicken, tief violettroten Niederschlag, dessen Farbe auch beim Trocknen im Vakuumexsiccator bestehen bleibt. Werden diese Niederschläge mit verdünntem Ammoniak behandelt, so schlägt die Farbe in Hellgelb um, und die so erhaltenen Körper zeigen wieder den Schmelzpunkt des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß in den tief dunkel gefärbten Körpern entweder Salze des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins oder einer ihm sehr nahe stehenden Substanz vorliegen. Es ist wohl sehr wahrscheinlich, daß das Hydrazon unter dem Einfluß der Säure eine Umlagerung unter Verschiebung der Doppelbindung erleidet, daß also aus dem Hydrazon ein Azokörper wird,

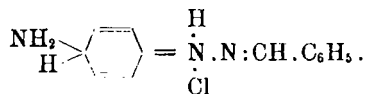


denn so läßt sich die außerordentliche Farbvertiefung wohl am besten erklären. Damit diese Körper überhaupt beständig sind, scheint eine gewisse Wasserstoffionen-Konzentration notwendig zu sein, denn beim Auswaschen mit Wasser geht z. B. das dunkle, schwefelsaure Salz in einen farblosen Körper, in welchem wahrscheinlich das schwefelsaure Salz des Hydrazons vorliegt, über. Diese Umlagerung eines Hydrazons in einen Azokörper ist jedenfalls sehr merkwürdig; der umgekehrte Fall, daß sich ein Azokörper in ein Hydrazon umwandelt, kommt vielfach vor; es sei nur auf die Literaturzusammenstellung in Wieland, »Die Hydrazine«, S. 130 ff., verwiesen.

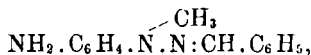
Man kann eventl. auch noch zu einer andren Auffassung der Salzbildung kommen, wenn man die von Wieland für die Salzbildung der tetraarylierten Hydrazine gemachte Annahme in Betracht zieht. Wieland nimmt an, daß die intensiv gefärbten Salze der tetraarylierten Hydrazine keine normalen Salze sind, sondern daß ihnen eine chinoide Struktur zukommt:



Es wäre nun da möglich, daß auch die intensiv gefärbten Salze des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins eine analoge Struktur besitzen:



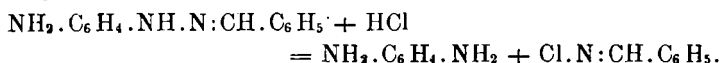
Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen läßt sich durch Untersuchung der Salzbildung bei den Hydrazonen von α -alkylierten Aminohydrazinen, z. B.



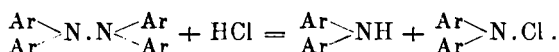
treffen; bei diesen ist eine Azo-Umlagerung nicht mehr möglich; wenn sie dennoch gefärbte Salze liefern, so müßte man ihnen und auch den Salzen des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins eine chinoiden Struktur zuerteilen.

Es sind nun aber nicht nur die tief dunkel gefärbten Salze des Azokörpers, sondern auch Salze des wahren Hydrazons beständig, wenigstens gelang es, ein solches schwefelsaures Salz zu fassen.

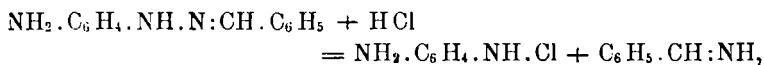
Ganz anders als in der Kälte gestaltete sich die Einwirkung von Salzsäure in der Hitze. Es war natürlich von vornherein zu erwarten, daß hierbei eine hydrolytische Spaltung des Hydrazons in Benzaldehyd und *p*-Aminophenyl-hydrazin eintritt. Anstatt der erwarteten Körper entstand jedoch Benzaldehyd, Ammoniak und *p*-Phenylendiamin in einer Ausbeute von 83% der berechneten. Diese eigentümliche Reaktion läßt sich in verschiedener Weise deuten. Man kann z. B. annehmen, daß das Hydrazon zunächst in *p*-Aminophenyl-hydrazin und Benzaldehyd gespalten wird, und daß das erstere sich dann weiter verändert. Jedoch werden, wie später gezeigt werden soll, Hydrazone durch alkoholische Salzsäure nicht hydrolysiert, sondern in andersartiger Weise weiter verändert. Wahrscheinlicher dürfte sein, daß das Hydrazon durch die alkoholische Salzsäure an der Stelle der Stickstoff-Stickstoff-Bindung gespalten wird, und zwar in der Weise, daß ein Molekül *p*-Phenylendiamin und ein Molekül *n*-Chlorbenzyliden-imin gebildet wird:



Das *N*-chlorierte Imin wird dann in Benzaldehyd und Chloramin gespalten, welches letzteres zu Ammoniak und Salzsäure, vielleicht durch den Alkohol, reduziert wird. Diese Spaltung wäre analog dem von Wieland in seinen ausgezeichneten Arbeiten vielfach beobachteten Zerfall der tetraarylierten Hydrazine unter dem Einfluß von Salzsäure in ein Molekül sekundäres Amin und ein Molekül Chloramin:



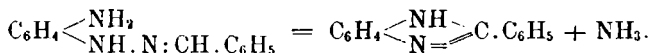
Möglich erscheint natürlich auch, daß das Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin zunächst in ein *N*-chloriertes *p*-Phenylendiamin und in Benzyliden-imin zerfällt,



und daß das erstere dann zu *p*-Phenylendiamin und Salzsäure reduziert wird. Diese Annahme erscheint deshalb weniger wahrscheinlich,

weil ein *N*-chloriertes *p*-Phenylendiamin wohl analoge Veränderungen erleiden wird, wie z. B. das Diphenyl-chlor-amin.

Dieser Zerfall des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins wirkt auch Licht auf den schon früher erwähnten Zerfall des Benzyliden-*o*-aminophenyl-hydrazins; in 2-Phenyl-benzimidazol und Ammoniak unter dem Einfluß von Säure:



Auch hier wird wohl zunächst ein Zerfall in *o*-Phenylendiamin, Benzaldehyd und Chloramin eintreten; *o*-Phenylendiamin und Benzaldehyd vereinigen sich dann zu einem Dihydro-benzimidazol, welches dann vom Chloramin zum 2-Phenyl-benzimidazol oxydiert wird.

Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

40 g Benzyliden-*p*-nitrophenyl-hydrazin werden mit 800 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, 160 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol hinzugefügt und nun langsam durch den Rückflußkühler so viel einer ca. 25-proz. Natriumhydrosulfit-Lösung hinzufließen gelassen, bis die rotbraune Farbe in ein reines Citronengelb umgeschlagen ist (es waren zu der Reduktion gewöhnlich eine Lösung von 120 g Natriumhydrosulfit in 480 ccm Wasser notwendig). Die Reduktion findet unter ziemlich heftiger Reaktion statt. Jetzt wird von den abgeschiedenen Salzmassen abfiltriert und das Filtrat unter Umrühren in eine Mischung von 7 l Wasser und 100 ccm konzentriertem Ammoniak gegossen; das Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin scheidet sich hierbei als sehr feine, flockige, citronengelbe Masse ab. Diese wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und ohne vorher zu trocknen, sofort aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 15 g = 37% der Theorie. Die schlechte Ausbeute rührt einmal daher, daß beim Umkrystallisieren natürlich Verluste entstehen; wird die direkt gefällte Masse im Vakuumexsiccator getrocknet, so erhält man aus 40 g Nitrohydrazon 22 g Aminohydrazon, was einer Ausbeute von 63% der Theorie entspricht. Ferner entstehen recht bedeutende Verluste beim Fällern mit Wasser, da das Hydrazon in diesem nicht ganz unlöslich ist.

Das Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin bildet citronengelbe, feine Nadelchen oder Blättchen, die sich unter Dunkelfärbung sehr rasch weiter verändern. Der Körper schmilzt bei 133–134° unter heftiger Gasentwicklung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit; er ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem.

0.1750 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 32.0 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₃H₁₃N₃. Ber. C 73.86, H 6.20, N 19.94
 Gef. » 74.18, » 6.20, » 20.04.

Öfters wurden bei der Reduktion Präparate erhalten, die weniger Stickstoff, als sich für Benzyliden-*p*-amidophenyl-hydrazin berechnet, enthielten; solche Präparate zeigten z. B. 17.49, 16.89, 17.07, 18.00% N. Nun wurde gelegentlich ein Präparat gewonnen, welches den abnorm niedrigen Stickstoffgehalt von 14.49% N zeigte. Der Körper schmolz bei 163–164° und erwies sich dadurch und durch den Stickstoffgehalt als identisch mit dem später zu beschreibenden Dibenzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin.

0.2394 g Sbst.: 30.4 ccm N (21°, 757 mm). — 0.2238 g Sbst.: 27.6 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. N 14.08. Gef. N 14.69, 14.49.

In den Präparaten mit dem niedrigen Stickstoffgehalt liegen also Gemische der Monobenzyliden- und der Dibenzyliden-Verbindung des *p*-Aminophenyl-hydrazins vor. Es ist wohl wahrscheinlich, daß unter gewissen Umständen ein Teil der Monobenzyliden-Verbindung hydrolytisch in freies Hydrazin und Benzaldehyd gespalten wird und daß der letztere sich dann mit noch vorhandener Monobenzyliden-Verbindung zur Dibenzyliden-Verbindung vereinigt. Man kann aus diesen Gemischen übrigens reine Monobenzyliden-Verbindungen erhalten, wenn man sie aus Alkohol unter Zusatz von Hydrazinhydrat umkrystallisiert; die so erhaltene Monobenzyliden-Verbindung ist bedeutend haltbarer als die direkt gewonnene, jedoch ist diese Reinigung mit großen Verlusten verknüpft.

Dibenzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin,

$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH:N:CH \cdot C_6H_5$.

2 g Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin werden in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und 1 g Benzaldehyd hinzugefügt; die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich hierbei gelbrot, und es scheidet sich ein gelber, krystalliner Körper ab; zur Beendigung der Reaktion wird noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten der dicke Brei abgesaugt. Ausbeute 1.6 g = 56% der Theorie.

Aus Alkohol umkrystallisiert goldgelbe Blättchen, die bei 163–164° schmelzen; färbt sich bald oberflächlich rötlich. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

0.1152 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. N 14.08. Gef. N 14.14.

[(*p*'-Methoxy-benzyliden)-*p*-aminophenyl]-benzyliden-hydrazin, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH:N:CH \cdot C_6H_5$.

5 g Benzyliden-*p*-aminophenylhydrazin werden in 125 ccm siedendem Alkohol gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge frisch

destillierter Anisaldehyd hinzugefügt, wobei die anfangs gelbe Lösung sich tiefdunkelrot färbt, und noch $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt.

Beim Erkalten scheidet sich eine krystalline Masse ab. Gelbbraunes, krystallines Pulver, welches bei 148° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt. Ausbeute 4 g = 64% der Theorie.

0.1040 g Sbst.: 11.6 ccm N (18° , 755 mm). — 0.1804 g Sbst.: 19.8 ccm N (18° , 756 mm).

$C_{21}H_{19}ON_3$. Ber. N 12.79. Gef. N 12.99, 12.80.

[(*m'*-Nitro-benzyliden)-*p*-amino-phenyl]-benzyliden-hydrazin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH:N:CH \cdot C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 5 g Benzyliden-*p*-aminophenylhydrazin in 125 ccm siedendem Alkohol wird eine konzentrierte alkoholische Lösung der berechneten Menge *m*-Nitro-benzaldehyd gegeben, wobei sich sofort ein krystallines Pulver abscheidet; noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Intensiv gelbes Pulver, welches bei 158° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Ausbeute 6 g = 62% der Theorie.

0.1240 g Sbst.: 17.8 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_4$. Ber. N 16.31. Gef. N 16.60.

Thiocarbanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH:N:CH \cdot C_6H_5$.

2 g Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin werden in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst, die berechnete Menge Phenylsenföl hinzugefügt und eine Stunde zum Sieden erhitzt; beim Abkühlen scheidet sich langsam eine undeutlich krystalline Masse ab; Ausbeute 1 g = 30% der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert undeutlich krystalline, fast farblose Masse, die bei 157° schmilzt. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

0.0890 g Sbst.: 12.3 ccm N (20° , 763 mm).

$C_{20}H_{18}N_4S$. Ber. N 16.21. Gef. N 16.40.

Einwirkung von Säuren in der Kälte.

5 g Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin wurden in 70 ccm siedendem Alkohol gelöst und die heiße Lösung in 250 ccm 10-prozentiger Salzsäure, welche auf -10° abgekühlt war, unter Umrühren eingetragen, wobei die Temperatur auf $+8^{\circ}$ stieg. Es schied sich sofort ein dicker, tiefviolettroter Niederschlag ab. Abgesaugt, mit 10-prozentiger Salzsäure nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. 6 g eines tiefviolettroten Pulvers, welches bei $179-181^{\circ}$ schmolz. In feuchtem Zustande riecht der Körper stark nach Benzaldehyd.

0.1950 g Sbst.: 22.6 ccm N (17° , 751 mm). — 0.2106 g Sbst.: 24.4 ccm N (17° , 750 mm). — 0.1614 g Sbst.: 0.0820 g AgCl. — 0.1537 g Sbst.: 0.0788 g AgCl.

Gef. N 13.47, 13.45, Cl 12.60, 12.76.

Für Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin resp. den isomeren Azokörper plus 1 Molekül Salzsäure berechnen sich 17.01% N und 14.32% Cl. Daß die Analysen so schlecht stimmen, liegt wohl einmal daran, daß der Körper durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden kann, und dann wohl auch daran, daß er beim Trocknen schon eine gewisse Zersetzung erleidet. Daß aber tatsächlich ein Salz des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins resp. des isomeren Azokörpers vorliegt, geht aus folgendem Versuch hervor.

In der vorhin geschilderten Weise wurde aus 5 g Hydrazon das violettrote salzsaure Salz dargestellt und ohne abzufiltrieren zu der salzsauren Suspension solange unter Kühlung konzentriertes Ammoniak hinzugegeben, bis die Flüssigkeit stark danach roch. Der tief violettrote, flockige Niederschlag verwandelt sich hierbei sofort in einen gelben. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 5 g einer gelben Masse, die bei 128–129° schmolz, während der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins bei 133–134° liegt. Das rotviolette Salz läßt sich also quantitativ in das Hydrazon zurückverwandeln. Ganz ebenso wie gegen kalte, verdünnte Salzsäure verhält sich das Hydrazon gegen kalte, verdünnte Schwefelsäure; auch hier entsteht ein tief violettroter Niederschlag, der sich durch Einwirkung von Ammoniak in das Hydrazon zurückverwandeln läßt.

Einwirkung von Säuren in der Hitze.

5 g Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin wurden in 80 ccm siedendem Alkohol gelöst und zu der siedenden Lösung 30 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigter, absoluter Alkohol hinzufießen gelassen, wobei sich die Lösung tief dunkelrot färbte, ohne daß ein Niederschlag ausfiel. Das Ganze wurde dann 1½ Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; sehr allmählich schied sich ein gelber, krystalliner Niederschlag ab und die Lösung wurde heller. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit alkoholischer Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 3.5 g = 82% der Theorie. Zur Reinigung wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt; der abgeschiedene Krystallbrei wurde abgesaugt, mit halbverdünnter Salzsäure nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Feine Blättchen.

0.2306 g Stbst.: 30.4 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1880 g Stbst.: 25.4 ccm N (19°, 755 mm).

$C_8H_{10}N_2Cl_2$. Ber. N 15.51. Gef. N 15.40, 15.45.

Zum Beweis, daß wirklich salzsaures *p*-Phenylendiamin vorlag, wurde noch seine Dibenzyliden-Verbindung hergestellt. 2 g des salzsauren Salzes

wurden in 50 ccm Wasser gelöst, 2.2 g Benzaldehyd und überschüssige Natriumacetat-Lösung hinzugegeben und kräftig umgeschüttelt, wobei sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag abschied; nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt, und aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbe, glänzende Blättchen, die bei 138–139° schmolzen, während Ladenburg¹⁾ für Dibenzyliden-*p*-phenylendiamin den Schmp. 138–140° angibt.

0.2186 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 750 mm). — 0.2154 g Sbst.: 19.0 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$. Ber. N 9.90. Gef. N 10.23, 10.12.

Zur Sicherheit wurde noch die Dibenzyliden-Verbindung aus von Kahlbaum bezogenem *p*-Phenylendiamin hergestellt, und die Schmelzpunkte verglichen. Ein Gemisch beider Körper zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zum Nachweis des Ammoniaks und des Benzaldehyds wurde die salzsaure Mutterlauge des salzsauren *p*-Phenylendiamins mit Wasserdampf destilliert. Das trübe Destillat gab beim Schütteln mit Hydrazinsulfat-Lösung einen Niederschlag von Benzaldazin. Der Destillations-Rückstand wurde alkalisch gemacht, die Basen mit Wasserdampf übergetrieben, in verdünnter Salzsäure aufgefangen und das Destillat zur Trockne eingedampft. Der Salzkörper gab auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge einen starken Geruch nach Ammoniak.

Etwas anders verhält sich das Hydrazon gegen heiße, alkoholische Schwefelsäure; 5 g Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin wurden in 70 ccm siedendem Alkohol gelöst und 25 ccm doppeltnormale Schwefelsäure hinzugefügt; es entstand ein dunkler Niederschlag, der beim gelinden Erwärmen mit tiefdunkler Farbe wieder in Lösung ging; nun wurden noch 70 ccm Wasser hinzugefügt und der zunächst entstandene Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten ließ die tief dunkelrot gefärbte Lösung reichliche Mengen feiner Blättchen fallen; mit Eis gekühlt, abgesaugt, mit 50-prozentigem Alkohol gewaschen und getrocknet. Fast farblose, glänzende Blättchen, die sich beim Stehen im Vakuumexsiccator rötlich färbten. Ausbeute 3.1 g = 34% der Theorie.

0.1856 g Sbst.: 21.9 ccm N (19°, 758 mm). — 0.1200 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N_3S$. Ber. N 13.62. Gef. N 13.76, 13.88.

Bei späteren Darstellungen gelang es nicht mehr, Präparate zu erhalten, die so gute Analysenzahlen gaben.

0.2002 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1298 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N_3S$. Ber. N 13.62. Gef. N 14.77, 14.76.

Es wurde deshalb versucht, den Körper aus 50-prozentigem Alkohol umzukrystallisieren; aber auch das so gereinigte Salz zeigte von den theoretischen Werten Abweichungen.

¹⁾ B. 11, 599 [1878].

0.1220 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 751 mm). — 0.1399 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 748 mm). — 0.0790 g Sbst.: 0.0618 g BaSO₄. — 0.0954 g Sbst.: 0.0781 g BaSO₄.

C₁₃H₁₅O₄N₃S. Ber. N 13.62, H₂SO₄ 31.71.

Gef. » 12.63, 12.66, » 32.86, 32.85.

Daß aber tatsächlich ein schwefelsaures Salz des Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazins vorlag, geht aus Folgendem hervor. Etwas des Salzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Im Destillat schwammen nach Benzaldehyd riechende Öltropfen, die sich auf Zusatz von Hydrazinsulfatlösung in Benzaldazin verwandelten. Etwas des Salzes wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und überschüssiges Ammoniak hinzugefügt, wobei es sich gelb färbte. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 131°, während umkrystallisiertes Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin bei 133–134° schnilzt. Das Filtrat gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Bariumchloridlösung einen Niederschlag von Bariumsulfat.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

505. Gustav Heller: Über Anhydrierung von Acylamino-carbonsäuren.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chem. der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1913.)

Im Anschluß an frühere Versuche¹⁾ möge zunächst über die bei *m*-Aminosäuren gemachten Erfahrungen berichtet werden. Die größte Wahrscheinlichkeit für den Eintritt einer Kondensation wurde bei der *m*-Amino-mandelsäure vermutet. Diese Verbindung aus der zugehörigen Nitrosäure herzustellen, ist C. Beyer²⁾ nicht gelungen; doch liegt das nur an der leichten Löslichkeit. Die Isolierung bietet keine Schwierigkeit, wenn man mit Eisenvitriol und Baryt reduziert und nachher den Überschuß des letzteren genau mit Schwefelsäure ausfällt. Kondensations-Erscheinungen bei der Säure und ihren Acylderivaten konnten aber nicht beobachtet werden, ebensowenig bei der *m*-Aminophenyl-essigsäure. Es wurde deshalb zur Zimtsäure-Reihe übergegangen, die bekanntlich bei den *ortho*-Verbindungen durch leichte

¹⁾ B. 43, 2576, 2578 [1910]; 46, 281, 290 [1913].

²⁾ J. pr. [2] 31, 392 [1885].