

20° zwischen 97.5 und 100% SO<sub>3</sub> ein verstärktes Ansteigen des Dampfdrucks in Erscheinung tritt.

#### Zusammenfassung.

Die Dampfdrucke von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>-Gemischen wurden in dem Konzentrationsgebiet von 11—97.5 % SO<sub>3</sub> und bei den Temperaturen 20°, 25°, 30°, 35° und 40° gemessen.

Die Existenz der Verbindung H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub> tritt in den Kurven für die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der SO<sub>3</sub>-Konzentration bei den genannten Temperaturen deutlich in Erscheinung. Außerdem ergibt sich aus den Dampfdruckkurven die Existenz einer zweiten, SO<sub>3</sub>-reicherem Verbindung, wahrscheinlich von der Zusammensetzung H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.3SO<sub>3</sub>.

Wenn die Messungen unter stufenweiser Erniedrigung der Temperaturen vorgenommen wurden, ergaben sich durchweg höhere Dampfdrücke als bei den Messungen unter stufenweiser Erhöhung der Temperaturen. Es ist dies weder auf unvollständige Einstellung des Gleichgewichts mit der Dampfphase noch auf den Umstand zurückzuführen, daß in dem einen Fall meist unterkühlte Flüssigkeiten vorlagen; wahrscheinlich hängt es mit dem Auftreten des Schwefeltrioxyds in allotropen, nur mit großer Verzögerung sich umwandelnden Modifikationen zusammen.

Die Untersuchung nahm ihren Ausgang von Beobachtungen über die Absorption von aus rauchender Schwefelsäure abgeblasenen Nebeln durch Flüssigkeiten (Wasser und Kalilauge). Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, Beobachtungen über die Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten in gewissen Fällen für den Nachweis der Existenz von chemischen Verbindungen nutzbar zu machen.

### 261. Georg Lockemann: Über Nitrobenzoylverbindungen und Vorgänge bei deren Reduktion.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Robert Koch-Instituts, Berlin.]  
(Eingegangen am 19. November 1942.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Isomerieverhältnisse des Äthyliden-phenylhydrazins habe ich gemeinsam mit O. Liesche<sup>1)</sup> unter Anwendung von möglichst trocknem Pyridin ein  $\alpha$ -Benzoyl-Derivat gewonnen, das Veranlassung zu weiteren Versuchen gab. Aus den beiden isomeren Äthyliden-phenylhydrazinen von den Schmelzpunkten 98—101° und 57° (die von Emil Fischer<sup>2)</sup> angenommenen beiden anderen Modifikationen vom Schmp. 63—65° und 80° stellen sich als Mischungen des höchst und des niedrigst schmelzenden Isomeren heraus) konnte aber immer nur dasselbe Benzoyl-Derivat vom Schmp. 89—90° erhalten werden, das als Derivat des (säurebeständigen und alkaliempfindlichen) niedrigschmelzenden Isomeren betrachtet werden muß, da das (alkalibeständige und säureempfindliche) hochschmelzende Isomere bei der Berührung mit dem stets sauer reagierenden Benzoylchlorid-Pyridin-Gemisch sogleich in das niedrigschmelzende übergeht.

Gemeinsam mit anderen Mitarbeitern habe ich dann die Untersuchungen auf substituierte Phenylhydrazine, homologe Aldehyde und (Nitro- und Chlor-) substituierte Benzoyl-Derivate ausgedehnt. Da sich die Äthyliden- oder allgemeiner die Alkylidengruppe durch Einleiten von überschüssigem Chlorwasserstoff in die alkoholische, eisgekühlte Lösung von dem  $\beta$ -Stickstoff des Phenylhydrazins als Aldehyd hydrolytisch abspalten ließ, ohne daß eine Zersetzung der übrigen Molekel eintrat, ergab sich ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Darstellung  $\alpha$ -benzoylierter Phenylhydra-

<sup>1)</sup> G. Lockemann u. O. Liesche, A. 342, 14 [1905].

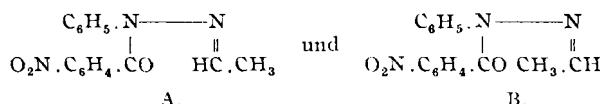
<sup>2)</sup> B. 29, 795 [1896].

zine<sup>3)</sup>). Über einige Ergebnisse der hiermit in Zusammenhang stehenden Untersuchungen habe ich in dem zu E. Beckmanns 70. Geburtstag (4. Juli 1923) erschienenen Hefte der Zeitschrift für Angewandte Chemie kurz berichtet<sup>4)</sup>.

Beim Arbeiten mit 4-Nitro-benzoylchlorid wurde zunächst seine Einwirkung auf das freie Phenylhydrazin bei Gegenwart verschiedener basischer Stoffe untersucht. Es zeigte sich, daß bei Gegenwart von wäßriger Natronlauge oder Sodalösung immer ein Gemisch von Mono- und Bis-nitro-benzoyl-phenylhydrazin entsteht, unabhängig von dem molaren Verhältnis der angewendeten Mengen von Chlorid und Hydrazin, bei Gegenwart von trocknem Pyridin aber immer — auch unabhängig von dem molaren Verhältnis — nur das Monoderivat. Das bisher unbekannte  $\alpha\beta$ -Bis-[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin (Schmp. 223°) erhält man dagegen durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid auf Äthyliden-phenylhydrazin bei Gegenwart von wäßriger Natronlauge oder Sodalösung; niemals jedoch, auch nicht bei großem Überschuß des Nitrobenzoylchlorids, das Triderivat, während sich ein solches mit dem einfachen Benzoylchlorid, wie ich früher mit O. Liesche<sup>1)</sup> gezeigt habe, unter den angegebenen Bedingungen ohne weiteres bildet.

Eine Nitrobenzoylierung des Äthyliden-phenylhydrazins, ohne dieses zu zersetzen, gelingt nur mit ganz besonders sorgfältig getrocknetem Pyridin. Ist auch nur eine geringe Spur von Feuchtigkeit vorhanden, dann entsteht statt dessen [4-Nitro-benzoësäure]-anhydrid, während das Hydrazon unverändert zurückgewonnen wird. Auf die große Neigung zur Bildung dieses Anhydriids machte schon J. Thiele<sup>5)</sup> aufmerksam. Ist jede Spur von Feuchtigkeit, soweit das bei dem eigenartigen Verhalten des Pyridins überhaupt möglich ist, ausgeschlossen, so erhält man das  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin<sup>3)</sup>  $C_6H_5.N(CO.C_6H_4.NO_2).N:CH.CH_3$  (Schmp. 116° bis 116.5°).

Wie bereits früher mit  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -benzoyl-phenylhydrazin<sup>1)</sup>, so haben wir auch mit dem  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin die Kondensation zu einer Pyrazolverbindung versucht. Bei längerem Erhitzen in Benzol mit Phosphorpenoxyd trat Zersetzung ein. Bei Verwendung von Zinkchlorid als Kondensationsmittel blieb auch nach 16-stdg. Erhitzen die Verbindung unverändert. Wenn man nach A. Hantzsch<sup>6)</sup> die Isomerie der beiden Äthyliden-phenylhydrazine stereochemisch deuten will, ergeben sich folgende zwei Konstitutionsformeln:



Die Formel A deutet die für eine Kondensation zu einem Pyrazolring ungeeignete räumliche Anordnung, die Formel B die dafür geeignete an. Unter dieser Annahme würde dem niedrigschmelzenden Äthyliden-phenylhydrazin (Schmp. 57°), als dessen Derivate die Benzoylverbindungen zu be-

<sup>3)</sup> G. Lockemann, B. 43, 2223 [1910].

<sup>4)</sup> G. Lockemann, Ztschr. angew. Chem. 36, 349 [1923].

<sup>5)</sup> A. 314, 305, Anm. [1901].

<sup>6)</sup> B. 24, 3511 [1891].

trachten sind, die der Formel A und dem hochschmelzenden (Schmp. 98—101<sup>0</sup>) die der Formel B entsprechende räumliche Anordnung zuzuschreiben sein.

Zur näheren Konstitutionserforschung wurde das  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Statt der zu erwartenden Reduktionsprodukte *p*-Amino-benzanilid und Äthylamin wurden dabei 4-Äthylamino-benzanilid und Ammoniak erhalten. Da beide Benzanilide bisher unbekannt waren, mußten sie, ebenso wie das noch in Betracht kommende isomere *N*-Äthyl-4-amino-benzanilid, synthetisch dargestellt werden.

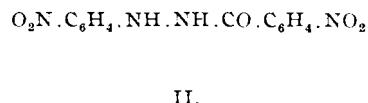
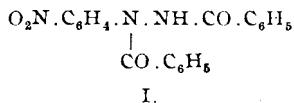
Die Benzanilide erwiesen sich ganz allgemein gegenüber verseifend wirkenden Reagenzien außerordentlich widerstandsfähig. Durch stundenlanges Erhitzen mit alkohol. Natronlauge wurden sie kaum angegriffen; erst durch 12-stdg. Erhitzen mit 12-*n*. Salzsäure im Bombenrohr auf 130<sup>0</sup> konnten sie in freie Säure und Anilin gespalten werden. Die zur Zeit unserer Versuche noch unbekannte, von uns synthetisierte 4-Äthylamino-benzoesäure (Schmp. 177—178<sup>0</sup>) ist später auch von J. Houben und R. Freund<sup>7)</sup> dargestellt worden unter Angabe desselben Schmelzpunktes. Der für 4-Nitrobenzanilid früher von Leo<sup>8)</sup> zu 204<sup>0</sup> und von Barsilowski<sup>9)</sup> zu 210—211<sup>0</sup> angegebene Schmelzpunkt wurde auf 217.5—218.5<sup>0</sup> berichtigt; auch seine Löslichkeitsverhältnisse waren andere als im Schrifttum.

Für den eigenartigen Verlauf der Reaktion bei der Reduktion des  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazins



waren zwei Erklärungen möglich: Entweder könnte eine intramolekulare Umlagerung der aus dem abgespaltenen Äthylidenrest bei der Reduktion entstehenden Äthylgruppe an die aus der Nitrogruppe sich bildenden Aminogruppe stattfinden, oder der Äthylidenrest würde zunächst hydrolytisch als Acetaldehyd abgespalten und bildete als solcher mit der entstehenden Aminogruppe eine „Schiffsche Base“, die dann weiterhin durch den dauernd entwickelten Wasserstoff in die Äthylaminooverbindung übergeführt würde.

Die erste Möglichkeit erschien so einer experimentellen Prüfung zugänglich, daß man die Äthylidenverbindung eines nitrierten und benzoylierten Phenylhydrazins der Reduktion unterwarf und feststellte, wie sich dabei die aus dem Äthylidenrest entstehende Äthylgruppe verhielt. Die zu diesem Zweck angestellten Versuche, das Äthyliden-[4-nitro-phenyl]-hydrazin in eine  $\alpha$ -Benzoyl- oder Nitrobenzoylverbindung überzuführen, scheiterten leider. Unter den beim Äthyliden-phenylhydrazin erprobten Bedingungen (mit möglichst trockenem Pyridin) erhielten wir hier keine  $\alpha$ -Benzoyl-Derivate, sondern  $\alpha$ . $\beta$ -Dibenzoyl-4-nitro-phenylhydrazin (I) und  $\beta$ -Nitro-benzoyl-4-nitro-phenylhydrazin (II).



Auch der Versuch, nach dem von O. Widman<sup>10)</sup> angegebenen Verfahren zur  $\alpha$ -Acylierung von Phenylhydrazinen zum Ziel zu gelangen, schlug fehl. Es gelang zwar,

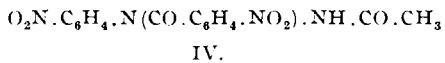
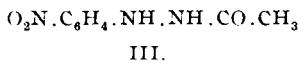
<sup>7)</sup> B. 42, 4822 [1909].

<sup>8)</sup> Kekulé, Chemie der Benzolderivate, Stuttgart 1882, Bd. II, S. 302.

<sup>9)</sup> Journ. russ. physik.-chem. Ges. 23, 73 [1891].

<sup>10)</sup> B. 26, 816, 945, 2616 [1893], 27, 1963, 2964 [1894].

aus dem  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-hydrazin (III) das  $\alpha$ -Nitro-benzoylderivat (IV) darzustellen, aber bei der Verseifung, sowohl in saurer als auch in alkalischer



Lösung, wurde nicht nur die Acetyl-, sondern auch die Nitrobenzoylgruppe wieder abgespalten.

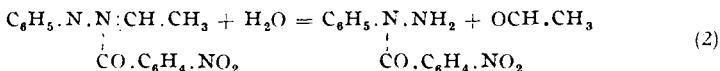
Nunmehr wurde durch einige Versuche geprüft, ob die Reaktion nach der zweiten Möglichkeit verließ: Hydrolytische Abspaltung von Acetaldehyd und intermediäre Bildung einer Schiffsschen Base mit anschließender Reduktion zum sekundären Amin. Nitrobenzanilid sowohl als auch Nitrobenzoësäure wurden unter Zusatz der erforderlichen Menge Acetaldehyd in Alkohol stundenlang mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Die Produkte waren nicht zum Krystallisieren zu bringen und gaben schließlich Schmieren. Mit bichromathaltiger Salpetersäure entstanden rotviolette, allmählich in helleres Rot übergehende Färbungen, wie diese für Schiffssche Basen charakteristisch sind<sup>11)</sup>. Während sich die aus aromatischen Aldehyden und Aminen gebildeten Schiffsschen Basen, wie schon H. Franzen<sup>12)</sup> und O. Fischer<sup>13)</sup> festgestellt haben, verhältnismäßig leicht in sekundäre Amine überführen lassen, liegen über entsprechende Vorgänge an Schiffsschen Basen aliphatischer Aldehyde nur spärliche Angaben vor, wie von v. Miller und Plöchl<sup>14)</sup> und in einigen Patentschriften über die Reduktion von Formaldehydbasen. Über die Reduktion Schiffsscher Basen des Acetaldehyds zu sekundären Aminen konnte überhaupt keine Angabe gefunden werden.

Der Grund dafür, daß trotz dieser offensichtlichen Schwierigkeiten bei der Reduktion des  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazins glatt das 4-Äthylamino-benzanilid entsteht, konnte schließlich nur darin bestehen, daß bei diesem Vorgang der Acetaldehyd nicht von vornherein in der Gesamtmenge frei vorhanden und an der Reaktion beteiligt war, sondern erst während der Reduktion der Nitrogruppe allmählich durch hydrolytische Abspaltung des Äthylidenrestes von dem  $\beta$ -Stickstoff des Phenylhydrazins frei gemacht und dann sogleich bei oder nach seiner Reaktion mit der neuen Amino-gruppe unter vorübergehender Bildung einer Schiffsschen Base, ehe sich diese polymerisierten konnte, durch den nascierenden Wasserstoff in das sekundäre Amin übergeführt wurde.

Auf Grund dieser Überlegung wurde nun der Versuch der Gewinnung von 4-Äthylamino-benzanilid aus 4-Nitro-benzanilid und Acetaldehyd so wiederholt, daß der Aldehyd nicht auf einmal zugesetzt, sondern als Acetaldehydammoniak in verdünnt wäßriger Lösung während der Reduktion tropfenweise zugefügt wurde. Tatsächlich ließ sich so das 4-Äthylamino-benzanilid in guter Ausbeute erhalten.

Zur endgültigen Aufklärung des ganzen Vorganges wurde er in seinen einzelnen Reaktionsstufen experimentell verfolgt:

I)  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitrobenzoyl]-phenylhydrazin wurde in Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, der hydrolytisch abgespaltene Acetaldehyd konnte im Destillat ca. 80% der theoretischen Menge nachgewiesen werden:



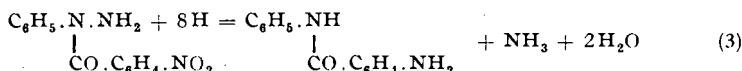
II) Das so gewonnene  $\alpha$ -[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin wurde durch Zusatz von Zinkstaub zu der schwefelsauren Lösung unter weiterem Erhitzen zu 4-Amino-benzanilid und Ammoniak reduziert:

<sup>11)</sup> R. Schiff, A. 210, 217 [1881].

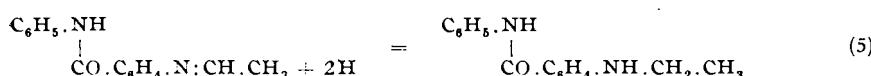
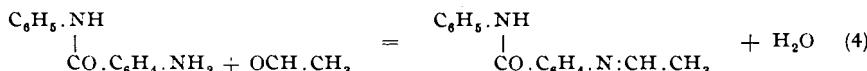
<sup>12)</sup> B. 38, 1416 [1905].

<sup>13)</sup> B. 19, 748 [1886]; A. 241, 328, 332, 343 [1887].

<sup>14)</sup> B. 25, 2029, 2043 [1892].

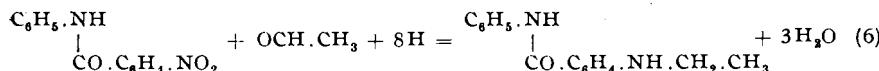


III) und IV) Das in einer Menge von 82 % der Theorie erhaltene 4-Amino-benzanilid wurde in alkohol. Lösung unter allmählichem Zusatz einer verdünnt wäßrigen Lösung von Acetaldehydammoniak mit Zinkstaub und Schwefelsäure weiter behandelt. Zum Schluß konnte 4-Äthylamino-benzanilid mit einer Ausbeute von 67 %, berechnet auf die anfangs angewendete Menge  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin, gewonnen werden:



Diese Reaktionsstufen verlaufen nicht in getrennter zeitlicher Reihenfolge, sondern nebeneinander gemäß der den Gesamt vorgang ausdrückenden Reaktionsgleichung (1).

Durch die Aufklärung dieses Reaktionsverlaufs war gleichzeitig ein Verfahren gefunden, nach dem ganz allgemein Nitroverbindungen bei allmählichem Zusatz irgendeines Aldehyds unter der dauernden reduzierenden Wirkung von Zink und Schwefelsäure in Alkyamin-Verbindungen übergeführt werden können, wie sich aus dem Beispiel von Nitrobenzanilid und Acetaldehyd ergibt:



### Beschreibung der Versuche.

(Die Schmelzpunkte sind, wenn nicht anders angegeben, korrigiert.)

#### A) Darstellung verschiedener Nitro- und Aminobenzoylverbindungen.

(Bearbeitet von Theodor Lobenstein<sup>15)</sup>.)

Darstellung von  $\beta$ -[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin und von  $\alpha, \beta$ -Bis-[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin.

Durch Einwirkung von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Phenylhydrazin in Gegenwart von Natronlauge oder Sodalösung entsteht immer ein Gemisch der beiden Benzoyl-Derivate, die durch Auskochen mit Benzol (Herauslösen des Monoderivates) nur mühsam voneinander zu trennen sind. Dabei scheidet sich das hellere Diderivat mit Vorliebe in Täfelchen an den Wandungen ab. Auf folgende Weise erhält man die beiden Derivate getrennt für sich:

$\beta$ -[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin: 2 g kryst. Phenylhydrazin, mit 10 g völlig trockenem Pyridin gemischt, werden unter Eiskühlung binnen  $\frac{1}{4}$  Stde. allmählich mit einer Lösung von 4 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 50 ccm trockenem Äther versetzt. Unter Gelbrotfärbung des Gemisches scheiden sich gelbe Krystalle ab, die nach längerem Stehenlassen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf dem Ton-

<sup>15)</sup> Dissertat. Leipzig 1909 (D 15).

teller aus viel siedendem Benzol umkristallisiert werden. Gelbrote verfilzte Nadelchen vom Schmp. 200—201°, wie schon von W. Wislicenus und A. Densch<sup>16)</sup> angegeben.

$\alpha,\beta$ -Bis-[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin (bisher unbekannt): 2 g Äthyliden-phenylhydrazin, mit 300 ccm 10-proz. Sodalösung gemischt, werden unter Eiskühlung allmählich während  $\frac{1}{2}$  Stde. mit einer Lösung von 7 g 4-Nitro-benzoylchlorid in 75 ccm Äther unter Umschütteln versetzt. Die ausgeschiedene rötliche krystallinische Masse wird nach etwa 2 Stdn. abfiltriert, mit Äther und mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet, dann mit wenig Benzol ausgekocht und schließlich aus siedendem Toluol umkristallisiert: Blaßgelbe, rechteckige Täfelchen vom Schmp. 223°. Leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Methylalkohol, absolutem Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol, Toluol und Tetrachlor-kohlenstoff. In allen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Monoderivat. Ein Gemisch beider schmilzt bereits bei 165—170°.

0.1430 g Sbst.: 0.3094 g  $\text{CO}_2$ , 0.0449 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1617 g Sbst.: 19.0 ccm  $\text{N}_2$  (14.5°, 769 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ . Ber. C 59.07, H 3.47, N 13.82. Gef. C 59.01, H 3.51, N 13.89.

### $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin.

Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits früher beschrieben<sup>3)</sup>.

Die beobachtete Ausscheidung von 4-Nitro-benzoësäure ist nur die Folge davon, daß auch das aufsorgfältigste getrocknete Pyridin (über Ätznatron nach längerem Stehenlassen destilliert) immer noch Spuren von Wasser zurückhält. Über die Schwierigkeiten bei der Trocknung von Pyridin liegen Angaben von A. Werner und M. Schmuflow<sup>17)</sup>, P. Walden<sup>18)</sup>, Alex. Naumann<sup>19)</sup>, J. v. Zawidzki<sup>20)</sup> und J. Schmidlin<sup>21)</sup> vor.

### 4-Nitro-benzanilid und 4-Amino-benzanilid.

5 g Anilin, in 20 ccm Äther, werden mit einer Lösung von 5 g 4-Nitro-benzoylchlorid (2 Mol.) in 60 ccm Äther unter Eiskühlung versetzt. Nach einigem Stehenlassen wird abgesaugt, mit etwas Äther und dann mit viel Wasser gewaschen, um das Anilinhydrochlorid herauszulösen; der Rückstand wird auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert: 4-Nitro-benzanilid in hellgelben Stäbchen, schmilzt bei 217.5—218.5° nach Sintern. Sehr schwer löslich in Äther, etwas leichter löslich in Benzol und Alkohol.

0.1226 g Sbst.: 13.0 ccm  $\text{N}_2$  (20°, 740 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. N 11.60. Gef. N 11.75.

Die Reduktion zu 4-Amino-benzanilid wird am besten mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in der üblichen Weise ausgeführt. Aus Benzol farbloses krystallinisches Pulver, das die letzten Spuren Benzol nur sehr schwer abgibt. Schmp. 137—138°.

0.1628 g Sbst.: 19.4 ccm  $\text{N}_2$  (20°, 740.5 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ . Ber. N 13.24. Gef. N 13.21.

### 4-Äthylamino-benzoësäure.

Nach dem von H. Meyer<sup>22)</sup> angegebenen Alkylierungsverfahren aus 20 g 4-Amino-benzoësäure in 200 ccm 5-proz. Kalilauge und 23 g Äthyljodid. Der schmutzig-

<sup>16)</sup> B. **35**, 765 [1902]. <sup>17)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **15**, 18 [1897].

<sup>18)</sup> Ztschr. physik. Chem. **55**, 321 [1906].

<sup>19)</sup> B. **37**, 4609 [1904].

<sup>20)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 299 [1906].

<sup>21)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1709 [1904] (C. **1904** II, 444).

<sup>22)</sup> Monatsh. Chem. **21**, 930 [1900].

weiße Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das entstandene Gemisch von Äthyl- und Diäthylaminobenzoësäure läßt sich nur schwer zerlegen. Durch wiederholte Krystallisation aus 1 Tl. Ligroin + 6 Tln. Benzol erhält man schließlich die reine 4-Äthylamino-benzoësäure. Bräunlich-gelbe Prismen mit abgeschrägten Endflächen vom Schmp. 177—178°. Leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol und in heißem Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin und in Wasser, auch in der Hitze.

0.1662 g Sbst.: 12.2 ccm N<sub>2</sub> (17°, 758 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 8.50. Gef. N 8.45.

4-Äthylamino-benzanilid: 4 g 4-Äthylamino-benzoësäure werden in 250 ccm trockenem Benzol mit 8 g Anilin und 20 g Phosphorpentoxyd 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Eisstücken und starker Kalilauge im Überschuß versetzt, das Benzol abgegossen und die währ. Lösung nach dem Erkalten ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers rotbraunes Öl, aus dem sich farblose Nadeln ausscheiden. Aus der alkalischen Lösung läßt sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure etwas unverändertes 4-Äthylamino-benzoësäure zurückgewinnen. Die Krystalle werden auf Ton von dem Öl befreit und aus 2 Tln. Ligroin + 3 Tln. Benzol umkrystallisiert: Farblose, schmale Prismen vom Schmp. 135.5—136.5°. Leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht in kaltem Benzol, sehr leicht in heißem Benzol, schwer löslich in Äther und sehr schwer löslich in Ligroin.

0.0984 g Sbst.: 0.2689 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1113 g Sbst.: 11.1 ccm N<sub>2</sub> (17°, 761 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.94, H 6.71, N 11.69. Gef. C 74.53, H 6.59, N 11.53.

#### N-Äthyl-4-nitro-benzanilid.

Aus 5 g N-Äthyl-anilin in 7 ccm Pyridin und 25 ccm Äther und 8 g 4-Nitrobenzoylchlorid in 100 ccm Äther unter Eiskühlung. Abscheidung eines Öls, das allmählich krystallinisch erstarrt. Nach Abblasen des Äthers und Waschen mit Wasser aus Methylalkohol grüngelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 119—120°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in heißem Methylalkohol, schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol und in Äther.

0.2180 g Sbst.: 20.5 ccm N<sub>2</sub> (22.5°, 751.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 10.39. Gef. N 10.45.

#### N-Äthyl-4-amino-benzanilid.

1 g N-Äthyl-4-nitro-benzanilid wird in 50 ccm Alkohol mit 10 g Zinkstaub und 50 ccm verd. Schwefelsäure 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser und mit Natronlauge im Überschuß versetzt. Das ausgeschiedene Anilid wird ausgeäthert und aus viel Ligroin umkrystallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. 161°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol und Methylalkohol, schwerer in kaltem Äthylalkohol und in Äther auch in der Wärme, schwer löslich in Ligroin und in Wasser.

0.1994 g Sbst.: 0.5468 g CO<sub>2</sub>, 0.1237 g H<sub>2</sub>O (im Sauerstoffstrom verbrannt).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.94, H 6.71. Gef. C 74.79, H 6.94.

#### Versiegung der Benzanilide.

Benzanilide sowohl als auch die synthetischen Nitro-, Amino- und Äthylaminobenzanilide werden durch stundenlanges Erhitzen mit alkohol. Kalilauge kaum angegriffen und konnten größtenteils zurückgewonnen werden. Die mit Benzanilid weiter angestellten Versuche zeigten, daß es sich auch beim Kochen der alkohol. Lösung mit 12-n. HCl fast ganz unverändert erhielt. Selbst bei 2-stdg. Erhitzen einer Lösung von 1 g Benzanilid mit 20 ccm 12-n. HCl im Bombenrohr auf 130° blieb immer noch ein

Teil unverändert. Erst als im Rohr 12 Stdn. auf 130° erhitzt wurde, trat vollständige Hydrolyse zu Benzoësäure und Anilin ein.

*N*-Äthyl-4-amino-benzanilid, der gleichen Behandlung unterworfen, lieferte außer der zu erwartenen 4-Amino-benzoësäure und Äthylanilin noch etwas Anilin, das durch teilweise Zersetzung der Aminobenzoësäure unter Abspaltung der Carboxylgruppe entstanden war. Die 4-Amino-benzoësäure ist bei höherer Temperatur nicht beständig und zerfällt bei 180° vollständig in Anilin und Kohlendioxyd, wie schon W. Weith<sup>23)</sup> beobachtet hat.

### Reduktion des $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazins.

Wie bei der Reduktion der Nitrobenzanilide erhielten wir auch hier mit Zinn und Salzsäure wenig befriedigende Ergebnisse. Viel besser verlief die Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure.

1 g  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin in 50 ccm Alkohol wurde mit 6 g Zinkstaub und 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure am Rückflußkübler 3 Stdn. erhitzt. Das Gemisch wurde heiß filtriert und das Filtrat nach Auflösen der sich beim Erkalten abscheidenden Zinksalzkristalle durch Verdünnen mit Wasser, dann mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde der schmutzig-weiße Niederschlag abfiltriert, mit *n*-NH<sub>3</sub> gewaschen und auf Ton getrocknet. Farblose, schmale Prismen aus wenig Benzol. Schmp. 135.5—136.5°. Leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol, sehr leicht in heißem Benzol, schwer in Äther und sehr schwer in Ligroin und Wasser, selbst beim Kochen.

0.096, 0.1340 g Sbst.: 0.2634, 0.3687 g CO<sub>2</sub>, 0.0570, 0.0825 g H<sub>2</sub>O. --- 0.0952, 0.1116 g Sbst.: 10.1, 11.8 ccm N<sub>2</sub> (22.5°, 20.5°, 755, 757.5 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> (4-Amino-benzanilid). Ber. C 64.42, H 4.16, N 11.60.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> (4-Äthylamino-benzanilid). Ber. C 74.94, H 6.71, N 11.69.

Gef. C 74.83, 74.71, H 6.64, 6.86, N 11.85, 11.94.

Die Analysenwerte deuten auf eine Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Von den beiden in Betracht kommenden Isomeren *N*-Äthyl-4-amino-benzanilid (Schmp. 161°) und 4-Äthylamino-benzanilid (Schmp. 135.5—136.5°) kann es nur das letztere sein, mit dem es keine Schmelzpunktserniedrigung gibt.

Zur Prüfung auf das bei der Reduktion des  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazins entstandene zweite Spaltungsprodukt wurde in einem besonderen Versuch nach Beendigung der Reduktion aus der heiß filtrierten sauren Lösung der Alkohol abdestilliert, alsdann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und in eine mit verd. Salzsäure beschickte Vorlage destilliert. Das Destillat gab mit Neßlers Reagens einen braunroten Niederschlag, wie er für Ammoniak charakteristisch ist. Äthylamin bildet mit Neßlers Reagens einen rein weißen Niederschlag.

### Verseifung des Reduktionsprodukts des $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazins.

Zur Vervollständigung des Konstitutionsbeweises wurde das Reduktionsprodukt des  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazins unter den für die Benzanilide erprobten Bedingungen verseift. 1 g wurde, in 5 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 20 ccm 12-*n*. HCl im Rohr 12 Stdn. auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Verdunsten des Alkohols mit Wasser verdünnt,

<sup>23)</sup> B. 12, 105 [1879].

mit Natronlauge im Überschuß versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Durch Ausäthern des Destillats wurde ein dickflüssiger Stoff gewonnen (0.4 g), der mit 12-n. HCl abgedampft eine weißliche krystallinische Masse vom Schmp. 190—191° ergab. Die durch Natronlauge wieder frei gemachte Base gab mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat die Anilinschwarz-Reaktion: eine verd. wäßr. Lösung färbte sich mit Chlorkalk violett. Damit ist das Vorhandensein von Anilin nachgewiesen (Schmp. des Hydrochlorids 192°).

Aus der mit Wasserdampf behandelten alkal. Lösung ließ sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure ein krystallinischer Stoff (0.5 g) ausäthern, dessen Löslichkeit sowohl in Säure als auch in Lauge auf eine Aminosäure hinwies. Roh-Schmp. 163—170°; nach 2-maligem Umkristallisieren aus 1 Tl. Ligroin und 3 Tln. Benzol 177—178° (Schmp. der synthet. hergestellten 4-Äthyl-amino-benzoësäure s. oben, S. 1917).

0.1394 g Sbst.: 0.3340 g CO<sub>2</sub>, 0.0849 g H<sub>2</sub>O. — 0.1248 g Sbst.: 9.5 ccm N<sub>2</sub> (16.5°, 757 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 65.40, H 6.71, N 8.50. Gef. C 65.35, H 6.81, N 8.78.

### B) Nitrophenylhydrazin-Derivate und Klärung des Übergangs von Nitroverbindungen in sekundäre Amine.

(Bearbeitet von Wilhelm Neumann<sup>24)</sup>.)

#### $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-4-nitro-phenylhydrazin.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Äthyliden-4-nitro-phenylhydrazin bei Gegenwart von trockenem Pyridin konnten in der Kälte nur Schmierien erhalten werden, die hartnäckig Pyridin zurückhielten. In der Wärme ließ sich eine krystallisierbare Benzoylverbindung gewinnen, jedoch unter Abspaltung des Äthylidenrestes. 1 g Äthyliden-4-nitro-phenylhydrazin wurde in 2 ccm trockenem Pyridin tropfenweise mit 2 ccm Benzoylchlorid versetzt und 2 Min. auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in 30 ccm Alkohol aufgenommen und in 1½ l Eiswasser gegossen. Es schieden sich hellbraune Flocken ab, die mit Alkohol und Tierkohle gekocht und 2-mal aus Methylalkohol umkristallisiert wurden: Bläßgelbliche kurze Nadeln vom Schmp. 154°.

0.1502 g Sbst.: 14.95 ccm N<sub>2</sub> (19°, 752 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 11.63. Gef. N 11.27.

#### $\beta$ -[4-Nitro-benzoyl]-4-nitro-phenylhydrazin.

Wie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Äthyliden-4-nitro-phenylhydrazin so wurde auch durch 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin, auch bei Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit, stets der Äthylidenrest abgespalten unter Bildung des  $\beta$ -[4-Nitro-benzoyl]-4-nitro-phenylhydrazins. Auch bei Verwendung der doppelt molaren Menge von 4-Nitro-benzoylchlorid entstand nur das Mono-, niemals das Diderivat, stets neben etwas 4-Nitro-benzoësäureanhydrid. Dieselben Produkte entstanden durch Zusammenbringen der äther. Lösungen von 4-Nitro-benzoylchlorid und 4-Nitro-phenylhydrazin. Das  $\beta$ -[4-Nitro-benzoyl]-4-nitro-phenylhydrazin kristallisiert aus heißem Eisessig oder Methylalkohol in gelblichen glänzenden

<sup>24)</sup> Dissertat. Berlin 1923 (D 11).

Nadeln vom Schmp. 268°; wenig löslich in Essigester und Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol.

0.2064, 0.1737 g Sbst.: 0.3851, 0.3192 g CO<sub>2</sub>, 0.0607, 0.0537 g H<sub>2</sub>O. — 0.1009 g Sbst.: 16.3 ccm N<sub>2</sub> (14°, 760 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 51.65, H 3.34, N 18.54. Gef. C 50.90, 50.34, H 3.29, 3.46, N 18.86.

### β-Acetyl-α-[4-nitro-benzoyl]-4-nitro-phenylhydrazin.

Das β-Acetyl-4-nitro-phenylhydrazin erwies sich dem Benzoylchlorid gegenüber beim Kochen in Benzol- oder Nitrobenzollösung als unangreifbar. Zur Einführung der Nitrobenzoylgruppe durch 4-Nitro-benzoylchlorid wurde daher das bei den Phenylhydrazinverbindungen erprobte Benzoylierungsverfahren in der Kälte unter Zusatz von trocknem Pyridin benutzt. Das Reaktionsprodukt schied sich als braunes Öl ab, das allmählich erstarrte; es wurde durch Auskochen mit Wasser von dem auch hier in geringen Mengen entstandenen 4-Nitro-benzoësäureanhydrid befreit und aus Alkohol umkrystallisiert: Gelbliche, büschelförmig zusammengelagerte Nadeln vom Schmp. 232°.

0.1102 g Sbst.: 0.2104 g CO<sub>2</sub>, 0.0416 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 21.6 ccm N<sub>2</sub> (15°, 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 52.32, H 3.52, N 16.28. Gef. C 52.09, H 4.22, N 16.43.

Bei Verseifungsversuchen wurde sowohl in alkalischen als auch in sauren Lösungen nicht nur die Acetyl-, sondern auch die Nitrobenzoylgruppe abgespalten.

### Überführung von 4-Nitro-benzanilid in 4-Äthylamino-benzanilid durch Reduktion unter tropfenweisem Zusatz von Acetaldehyd.

Da die Reduktion von 4'-Nitro-benzanilid mit Zink und Schwefelsäure unter Zusatz einer äquimolaren Menge Acetaldehyd zu nicht krystallisierenden Produkten mit den Eigenschaften der Schiffsschen Basen geführt hatte, wurden weitere Versuche angestellt, bei denen der Aldehyd anteilweise allmählich hinzugefügt wurde. Aber auch so ließ sich das gewünschte Äthylamin nicht gewinnen. Erst dauernder tropfenweiser Zusatz einer verd. Aldehydlösung führte zum Ziele.

1 g 4-Nitro-benzanilid wurde in 50 ccm Alkohol mit 6 g Zinkstaub und 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt, während eine Lösung von 0.25 g Acetaldehydammoniak in 20 ccm Wasser gleichmäßig innerhalb von  $\frac{3}{4}$  Stdn. hinzutropfte. Nach weiteren 2 Stdn. Erhitzen wurde die farblose Lösung vom überschüssigen Zink abfiltriert; nach dem Erkalten wurde Ammoniak eingeleitet, bis sich das ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder gelöst hatte. Die noch vorhandene milchige Trübung flockte beim Rühren unter Eiskühlung aus und wurde aus Benzol-Ligroin (1:1) krystallisiert. Ausb. 0.65 g. Farblose, schnale Nadeln, die bei 135° schmolzen, mit 4-Amino-benzanilid (Schmp. 137°) gemischt eine Schmelzpunktserniedrigung auf 102—105° gaben, mit 4-Äthylamino-bezianilid (Schmp. 135.5° bis 136.5°) zusammen aber ebenfalls bei 135° schmolzen.

0.1465 g Sbst.: 15.2 ccm N<sub>2</sub> (23°, 762.1 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 11.66. Gef. N 11.69.

Stufenweise Spaltung und Reduktion von  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitrobenzoyl]-phenylhydrazin.

1 g  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin wurde in 50 ccm Alkohol mit 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. am absteigenden Kühler erhitzt, das Destillat in 50 ccm einer frischen 2,0-n. Natriumsulfatlösung aufgefangen. Beim Titrieren der Sulfatlösung mit 1,0-n. Salzsäure und Rosolsäure als Indicator wurden 2,90 ccm verbraucht, entsprechend einer Menge von 0,127 g Acetaldehyd. Theoretisch berechnet sich aus dem 1 g  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin eine Menge von 0,156 g Acetaldehyd, so daß etwa 80% wieder gewonnen wurden.

Der Destillationsrückstand wurde mit 6 g Zinkstaub versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. In die heiß filtrierte Lösung wurde nach dem Vertreiben des Alkohols unter Eiskühlung Ammoniak eingeleitet. So konnten 0,62 g 4-Amino-benzanilid vom Schmp. 137° gewonnen werden, d. h. etwa 82% d. Theorie.

Das gewonnene 4-Amino-benzanilid wurde, in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 6 g Zinkstaub und 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure erhitzt, während binnen  $\frac{3}{4}$  Stdn. eine Lösung von 0,20 g Acetaldehydammoniak in 20 ccm Wasser hinzutropfte. Bei weiterer Behandlung mit Ammoniak usw. wurden 0,57 g unreines 4-Äthylamino-benzanilid erhalten, die nach dem Umkristallisieren den Schmp. 135° aufwiesen und mit einer Probe des synthetischen *p*-Äthylamino-benzanilids gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Auf die Menge des angewendeten  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazins berechnet ist das eine Ausbeute von etwa 67%.

-----

**262. Ernst Weitz und Fritz Schmidt\*): Über merichinoide Verbindungen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 19. November 1942.)

Wie in früheren Mitteilungen gezeigt worden ist<sup>1)</sup>, sind die merichinoiden Verbindungen, z. B. die von den *p*-Phenylendiaminen abgeleiteten sogen. Wursterschen Salze, ebenso wie die analogen Dipyridiniumsalze, als einfach-molekulare Monosalze, z. B. Monohalogenide, zweiwertiger Ammoniumradikale aufzufassen, bei denen das Anion gleichmäßig zu beiden basischen Gruppen des Kations gehört, die (einfache) positive Ladung also — im Zeitdurchschnitt — gleichmäßig über diese beiden Gruppen verteilt ist<sup>2)</sup>.

\*): Dissertation. Gießen 1939 (D 26).

<sup>1)</sup> E. Weitz u. K. Fischer, B. **59**, 432 [1926]; E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 542 [1928].

<sup>2)</sup> Eine solche durch Oszillieren eines Elektrons hervorgerufene Verteilung des Ladungs- bzw. (Oxydationszustandes ist nur bei Salzen möglich; wollte man sie auf gewöhnliche Chinhydrone oder auf sogen. „Chinhydronbasen“ (z. B. Verbindungen von *p*-Phenylen-diaminen mit den zugehörigen Diimidien) übertragen, so müßte man annehmen, daß ganze Atome über größere Entfernung hin oszillieren, was allen Erfahrungen widerspricht; s. dazu B. **59**, 436 [1926].