

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität
Erlangen

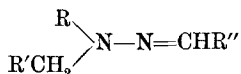
Über den Einfluß der Kernsubstitution bei asymmetrischen Benzyl-aryl-hydrazinen

Von M. Busch und Karl Lang

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 10. Januar 1936)

Nachdem bei sekundären Aminoketonhydrazonen neben den beiden Stereoisomeren noch eine dritte Form entdeckt worden war¹⁾, die sich racematähnlich aus den beiden Stereoisomeren aufbaut, sind wir der Erscheinung auch bei sekundären Aldehydrazonen nachgegangen. Wie inzwischen festgestellt worden ist, tritt die Racematbildung nur auf, wenn der Hydrazinrest des Hydrazons zwei verschiedene Alkyle trägt; wir haben deshalb zum Aufbau der Aldehydrazone die asymmetrischen sekundären Benzyl-aryl-hydrazine herangezogen, die sich leicht gewinnen lassen und durch Wechsel von Art und Stellung der Substituenten in den beiden Benzolkernen weitgehende Variation gestatten. Obwohl die Hydrazone der Form



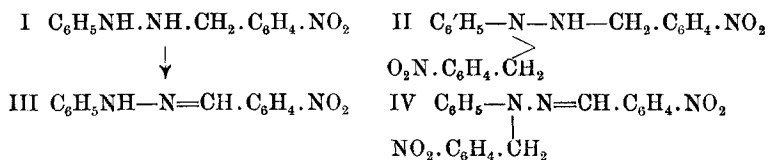
in größerer Anzahl untersucht wurden, konnten wir, wie gleich vorausgeschickt sei, bei keinem Derivat das Auftreten von Isomeren beobachten. Demgegenüber hat L. Vecchiotti²⁾ bei Nitroderivaten von primären und sekundären Benzalhydrazonen je zwei verschiedenfarbige — rote und gelbe — Formen erhalten; bei diesen dürfte es sich ihrem Verhalten nach jedoch nicht um Stereoisomerie, sondern um sogenannte Chromo-

¹⁾ Busch, Wesely u. O. Küspert, Ber. **64**, 1589 (1931).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1913, II, 1044; 1914, I, 661.

isomerie handeln, worauf schon die Tatsache hindeutet, daß die beiden Formen nur auftreten, wenn eine oder mehrere Nitrogruppen sich im Hydrazonmolekül befinden. Endlich sind solch verschiedenfarbige, leicht ineinander umwandelbare Formen z. B. von Polynitroverbindungen bekannt, bei denen Stereoisomerie nicht in Frage kommt (vgl. auch S. 303).

Obwohl, wie bereits bemerkt, das ursprünglich gesteckte Ziel nicht zu erreichen war, haben wir bei dieser Gelegenheit die Einwirkung von Benzylchloriden auf Arylhydrazine etwas näher verfolgt. Die Reaktion nimmt vielfach nicht den normalen Verlauf zum asymmetrischen, sekundären Benzyl-arylhydrazin; sie wird vielmehr durch Substituenten in den aromatischen Kernen der beiden Komponenten weitgehend beeinflußt, und zwar spielt sowohl die Natur der Substituenten wie ihre Stellung eine Rolle. Die erste Beobachtung in dieser Richtung liegt von C. Paal und A. Bodewig¹⁾ vor, die bei der Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin als Hauptprodukt asymmetrisches Nitrobenzylphenylhydrazin fanden, daneben aber auch die symmetrische (I), sowie die 2-fach benzylierte Verbindung (II), wobei angenommen wurde, daß I durch Autoxydation leicht in die entsprechende Azoverbindung übergeht. O. Flaschner²⁾ konnte späterhin nachweisen, daß das vermeintliche Hydrazin I das Hydrazon III darstellt:



in Übereinstimmung mit J. Thiele und Heuser³⁾, die festgestellt haben, daß die Umgruppierung



sich außerordentlich leicht vollzieht, da die Hydrazonform die energetisch begünstigte ist. II ist in Wirklichkeit Hydrazon IV; es kommt nach Ofner⁴⁾ dadurch zustande, daß das

¹⁾ Ber. 25, 2896 (1892).

²⁾ Monatsh. Chem. 26, 1096 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, II, 1531.

³⁾ Ann. Chem. 290, 9 (1896); ferner E. Fischer, Ber. 29, 793 (1896).

⁴⁾ Ber. 37, 3363 (1904).

in geringer Menge gebildete Hydrazon III seinen Hydrazinrest gegen das in großem Überschuß in der Reaktionsmasse vorhandene sekundäre Nitrobenzylphenylhydrazin austauscht.

Unsere Versuche haben nun folgendes ergeben:

1. Reaktion zwischen Arylhydrazinen und Benzylchloriden. Bei der Einwirkung von Benzylchloriden auf nitriertes Phenylhydrazin entsteht nicht das zunächst erwartete asymmetrische Benzyl-aryl-hydrazin, sondern nur das Hydrazon $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} - \text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ob infolge der hemmenden Wirkung der Nitrogruppe auf die Alkylierung des α -Stickstoffs unmittelbar das symmetrische Benzyl-aryl-hydrazin gebildet wird oder dieses erst durch Umlagerung der primär entstandenen, asymmetrischen Verbindung entsteht, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Da Hydrazon auch anfällt, bzw. in um so größerer Menge sich bildet, je mehr die Aufnahme des Benzylrestes am α -Stickstoff erschwert erscheint — erkennbar an dem langsamen und quantitativ ungünstigen Verlauf der Reaktion — d. h. wenn ein Orthosubstituent sowohl im Phenylhydrazin als auch im Benzylchlorid steht, so wird man aus sterischen Gründen zur Annahme neigen, daß die Benzylierung vom α - zum β -Stickstoff gedrängt wird. Demgegenüber ist aber zu berücksichtigen, daß gewisse sekundäre Hydrazine zu Hydrazonen oxydiert werden:



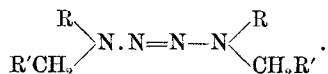
und zwar solche, bei denen die Bindung des Benzylrestes am α -Stickstoff durch Art und Ort des Substituenten gelockert erscheint. Die Tendenz zur Bildung der energetisch bevorzugten, beständigen Hydrazonform findet hier gleichsam eine Unterstützung in der lockeren Bindung des Benzyls am α -Stickstoff und dadurch erleichterten Abwanderung zum β -Stickstoff.

Im Vergleich zur Nitrogruppe üben andere Substituenten im Kern des Phenylhydrazins eine geringere Wirkung aus, h. h. wir konnten stets die as. sek. Hydrazine aus der Reaktionsmasse isolieren; Orthosubstitution macht sich hier durch geringere Ausbeute an sek. Hydrazin geltend.

Substitution im Benzylchlorid verhindert nicht die Bildung des as. sek. Hydrazins, doch ist auch hier Ortho-

substitution in Erschwerung der Reaktion bemerkbar. Ist dagegen gleichzeitig das Phenylhydrazin orthosubstituiert (o-Tolyl), so erhält man mit den drei Nitrobenzylchloriden asym. Hydrazine nicht mehr, sondern Hydrazone (III), wobei die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe eine Rolle spielen dürfte. O-Chlorbenzylchlorid liefert mit o-Tolylhydrazin noch asym. sek. Hydrazin, allerdings erst bei hoher Reaktionstemperatur und in mangelhafter Ausbeute. Auffallenderweise bekamen wir aus o-Chlorphenylhydrazin im Gegensatz zum o-Tolylhydrazin mit Nitrobenzylchloriden noch as. Hydrazin, während o-Bromphenylhydrazin gleich Nitrophenylhydrazin nur Hydrazone lieferte.

2. Die Oxydation der asym. sek. Benzyl-aryl-hydrazine sollte bei normalem Verlauf zu den Tetrazenen führen:



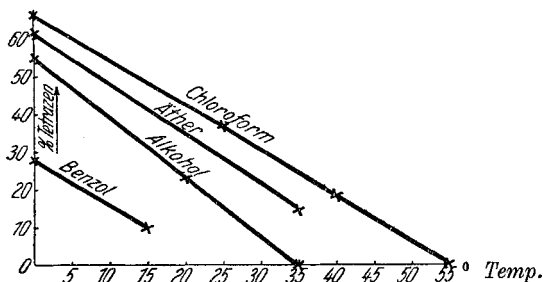
Das asym. Benzylphenylhydrazin liefert das entsprechende Tetrazen bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel fast quantitativ. Anders gestaltet sich das Verhalten der substituierten Benzyl-aryl-hydrazine. Zum vergleichenden Studium haben wir die bequem zu handhabende Oxydation mit Quecksilberoxyd gewählt, zumal dabei auch die Reaktionsprodukte leicht zu isolieren sind. Diese Methode bietet zugleich den Vorteil, daß man den Beginn tiefer greifender Zersetzungen an der Entwicklung von Stickstoff erkennt und eventuell durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur hintanhalten kann. Unsere Beobachtungen lassen nun deutlich erkennen, wie der Verlauf des Oxydationsprozesses durch Art und Stellung der Substituenten beeinflußt wird.

Substitution im Kern des Phenylhydrazins bewirkt die Bildung von Hydrazone (III); nur in einem Falle — beim Benzyl-o-chlorphenyl-hydrazin — konnte neben Hydrazon das entsprechende Tetrazen in geringer Menge isoliert werden. Substitution im Benzyl spielt aus leicht ersichtlichen, sterischen Gründen eine geringere Rolle, so daß einige dieser sek. Hydrazine noch Tetrazen lieferten. Beim o-Nitrobenzyl-phenylhydrazin konnte auch der Einfluß der Temperatur der Reak-

tionsflüssigkeit verfolgt werden. In Chloroform mit Quecksilberoxyd wurden erhalten

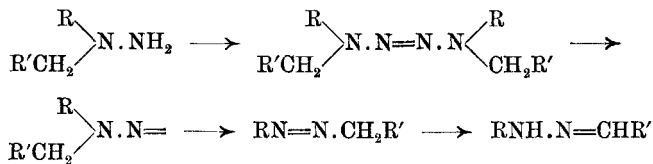
Bei 0°	66 %	Tetrazen und 34 %	Hydrazon
„ 25°	37 %	„ „	63 % „
„ 55°	100 %	Hydrazon	

Die Prozentsätze beziehen sich nicht auf die berechnete Ausbeute, sondern auf den Gehalt des Oxydationsproduktes an beiden Körpern. Das folgende Bild zeigt gleichzeitig wie außer der Temperatur die Natur des Lösungsmittels sich geltend macht. Chloroform erweist sich demnach als das gün-



Oxydation des Phenyl-o-nitrobenzylhydrazin mit HgO

stigste Medium für die Bildung des Tetrazens, eine bei der Charakterisierung sekundärer Hydrazine bekannte Erfahrung. Ob die Oxydation zum Hydrazon im Sinne folgender Formeln:



nach Flaschner (a. a. O.) über das Tetrazen führt, möchten wir bezweifeln, da Tetrazen unter den oben genannten Bedingungen auch selbst in siedendem Chloroform oder Alkohol, nicht in das Hydrazon überzuführen ist; es krystallisiert aus diesen Lösungen restlos wieder aus. Der Oxydationsprozeß dürfte deshalb wohl in der oben bereits angedeuteten Weise verlaufen. Die Hydrazinmolekel stellt sich primär unter Wanderung des — in den betreffenden Fällen gelockerten — Benzylrestes zum β -Stickstoff in die symmetrische Verbindung ein,

Tabelle

Komponenten		Reaktionsprodukte		Oxydationsprodukte der sek. Hydrazine mit Quecksilberoxyd	
Hydrazin	Benzylchlorid	asym. sek. Hydrazin	Hydrazon	Tetrazen	Hydrazon
o-Tolylhydrazin	Benzylchlorid	Ausbeute 70 %	Ausbeute —	—	+
m-Tolylhydrazin	desgl.	75 %	—	—	+
p-Tolylhydrazin	„	80 %	—	—	+
o-Chlorphenyl- hydrazin	„	67 %	—	(bei 0° aus 1 g 0,2 g Tetrazen)	(aus 1 g 0,6 g Hy- drazon)
p-Nitrophenyl- hydrazin	„	—	80 % neben anderen Produkten	—	—
Phenylhydrazin	o-Nitrobenzyl- chlorid	60 %	—	bei 0° Aus- beute 66 %	Ausbeute 34 %
desgl.	p-Nitrobenzyl- chlorid	80 %	—	60 %	wenig Hydrazon
„	m-Nitrobenzyl- chlorid	65 %	wenig	—	53 %
„	o-Chlorbenzyl- chlorid	+	„	—	+
o-Tolylhydrazin	o-Nitrobenzyl- chlorid, ebenso o-Nitro-benzyl- bromid	—	+ 65 %	—	—
desgl.	m-Nitrobenzyl- chlorid	—	+	—	—
„	p-Nitrobenzyl- chlorid	—	+	—	—
m-Tolylhydrazin	o-Nitrobenzyl- chlorid	60 %	—	—	+
desgl.	m-Nitrobenzyl- chlorid	+	—	—	+
„	p-Nitrobenzyl- chlorid	70 %	—	—	+
p-Tolylhydrazin	o-Nitrobenzyl- chlorid	+ 60 %	—	—	—
desgl.	m-Nitrobenzyl- chlorid	+	—	—	—
„	p-Nitrobenzyl- chlorid	+ 68 %	—	—	orange Na- deln, Schmp. 160°, 65 %
o-Tolylhydrazin	o-Chlorbenzyl- chlorid	+ 40 %	—	bei 0° ölige Produkte	—
m-Tolylhydrazin	desgl.	+ 60 %	—	nur ölige Produkte	—

Tabelle (Fortsetzung)

Komponenten		Reaktionsprodukte		Oxydationsprodukte der sek. Hydrazine mit Quecksilberoxyd	
Hydrazin	Benzylchlorid	asym. sek. Hydrazin	Hydrazon	Tetrazen	Hydrazon
p-Tolylhydrazin	o-Chlorbenzylchlorid	Ausbeute +	—	nur ölige Produkte	
o-Chlorphenylhydrazin	o-Nitrobenzylchlorid	+ 55 %	—	—	Ausbeute + 70 %
desgl.	p-Nitrobenzylchlorid	+ 65 %	—	—	+
„	o-Chlorbenzylchlorid	+ 65 %	—	—	83 %
Reaktion erfolgt bei 125° momentan					
o-Bromphenylhydrazin	o-Nitrobenzylchlorid	—	Ausbeute + 85 %		
p-Nitrophenylhydrazin	p-Nitrobenzylchlorid	—	+		
In Xylol bei 140°					
p-Nitrophenylhydrazin	o-Chlorbenzylchlorid	—	+		

um dann unter Dehydrierung zu der begünstigten Hydrazonform zu gelangen. Ist sowohl der Kern des Hydrazins wie der des Benzyls substituiert, so konnte in keinem Falle — auch wenn die Reaktionstemperatur unter 0° gehalten wurde — ein Tetrazen, sondern nur das betreffende Hydrazon aus der Reaktionsflüssigkeit isoliert werden.

Die vorstehende Tabelle gewährt eine Übersicht über die experimentellen Befunde.

Kurz zusammengefaßt hat die Untersuchung ergeben:

1. Durch Substitution im Kern des Phenylhydrazins wird die Aufnahme des Benzylrestes am α -Stickstoff je nach Art und Stellung des Substituenten erschwert oder ganz verhindert; im letzteren Falle tritt das Benzyl an den β -Stickstoff, das entstandene sym. sek. Hydrazin wird aber sofort zum Hydrazon dehydriert, Substitution im Kern des Benzyls übt eine geringere Wirkung auf den Verlauf der Alkylierung aus.

2. Gelockerte Bindung des Benzyls am α -Stickstoff tut sich dadurch kund, daß bei der Oxydation nicht Tetrazen,

sondern Hydrazon entsteht. Abwanderung des Benzyls vom α - zum β -Stickstoff.

Versuche

Da die Einwirkung mancher Benzylchloride, insbesondere der Nitroderivate, auf die primären Hydrazine mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, haben schon Paal und Bodewig (a. a. O.) in alkoholischer Lösung gearbeitet. Bei träge reagierenden Komponenten wird dadurch die Reaktionsdauer aber verlängert und gleichzeitig das quantitative Ergebnis durch die Bildung von Nebenprodukten beeinträchtigt. Es empfiehlt sich deshalb das Gemisch der Komponenten (2 Mol. Hydrazin und 1 Mol. Chlorid) mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol oder Benzol zu vermischen und nun die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade einzuleiten; sie geht dann häufig ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende, wobei das Verdampfen des Lösungsmittels einer zu starken Erwärmung und Zersetzung vorbeugt. Tritt die Reaktion nur sehr schwer ein, d. h. wenn z. B. beide Komponenten Orthosubstituenten tragen, so wird in siedendem Xylol gearbeitet. Durch Abscheidung des salzsäuren Salzes des betreffenden primären Hydrazins erstarrt das Reaktionsprodukt bald zu einer festen Krystallmasse, aus der sich das entstandene sekundäre Hydrazin leicht isolieren läßt, indem man die Löslichkeit der salzsäuren Salze des asym. sek. Hydrazins in Chloroform zu Hilfe nimmt. Man digeriert das Reaktionsprodukt mit reichlich Chloroform; dabei bleibt das bei dem Prozeß entstandene Salz des primären Hydrazins zurück.

Um die Chloroformlösung nun von überschüssigem, bzw. nicht in Reaktion getretenem, primärem Hydrazin zu befreien, wird diese Base mit der zur Fällung eben ausreichenden Menge Salzsäure behandelt, wobei keine Gefahr besteht, daß etwa salzsaures sekundäres Hydrazin mit ausgeschieden wird. Im Filtrat vom Salz des primären Hydrazins hat man nun das gewünschte Benzyl-aryl-hydrazin in fast reiner Form; das Chloroform wird am besten im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Lauge behandelt und die Base mit Äther aufgenommen. Da manche sekundären Hydrazine als Öle anfallen, nimmt man noch eine Reinigung über das salzsaure Salz vor, das zudem auch länger haltbar ist wie die vielfach unbeständigen Basen.

A. Substituent im Kern des Phenylhydrazins

as. Benzyl-o-tolylhydrazin aus o-Tolylhydrazin (10 g) und Benzylchlorid (5 g) beim Erwärmen mit 10 ccm Alkohol auf siedendem Wasserbad. Die Base wird als gelbes Öl erhalten; das salzsaure Salz ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in kaltem Benzol; aus heißem Benzol fällt es in farblosen Nadeln vom Schmp. 176° an.

Die Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform verläuft auch bei 0° unter Stickstoffentwicklung; aus der Lösung konnte nur das bekannte Benzal-o-tolyl-hydrazon¹⁾ vom Schmp. 102° isoliert werden.

Benzal-(benzyl-o-tolyl-hydrazon) scheidet sich bald in farblosen Prismen vom Schmp. 93° aus, wenn man zur kalten alkoholischen Lösung des salzsauren, sek. Hydrazins Benzaldehyd gibt. Leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger leicht in Alkohol.

0,1717 g Subst.: 14,1 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{21}H_{20}N_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,40

as. Benzyl-m-tolyl-hydrazin erhält man wie oben aus Benzylchlorid und m-Tolylhydrazin als gelbes Öl. Es reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Das salzsaure Salz bildet lange, farblose Nadeln vom Schmp. 166°, die in Chloroform und Alkohol leicht löslich, in Wasser weniger löslich sind.

0,1297 g Subst.: 13,0 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,38

Die freie Base gibt bei der Oxydation nur das Benzal-m-tolyl-hydrazon²⁾ vom Schmp. 96°; farblose Nadeln.

Benzal-(benzyl-m-tolyl)hydrazon wird analog wie die o-Verbindung erhalten und krystallisiert aus Alkohol in feinen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 145°, die in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löslich sind.

0,1242 g Subst.: 10,3 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{21}H_{20}N_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,43

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1903, II, 1432.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II, 1299.

as. Benzyl-p-tolyl-hydrazin

Darstellung wie bei der entsprechenden o- und m-Verbindung. Das Hydrochlorid krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 161° ; leicht löslich in Chloroform und Alkohol. Ausbeute 80% . Die Base, die nur als Öl isoliert werden konnte, gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd nur p-Tolyl-benzal-hydrazon, Schmp. 125° (u. Zers.) in Form schmutzig-gelber Prismen¹⁾.

Benzal-(benzyl-p-tolyl-hydrazon) fällt aus der alkoholischen Lösung des salzsauren sek. Hydrazins auf Zusatz von Benzaldehyd aus. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol. Aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 138° .

0,1375 g Subst.: 11,3 mm N (20° , 746 mm).

$C_{21}H_{20}N_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,40

as. Benzyl-o-chlorphenylhydrazin erhält man durch Erwärmen von 12 g o-Cl-phenylhydrazin mit 5 g Benzylechlorid und 10 ccm Alkohol auf siedendem Wasserbad. Das auskrystallisierte Salz war nicht wie in den übrigen Fällen das Salz der primären, sondern der sekundären Base. Nachdem das primäre Hydrazin durch Digerieren des Reaktionsproduktes mit Äther entfernt, wurde das salzsaure sekundäre Hydrazin durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und so in farblosen, flachen Nadeln gewonnen, die bei 219° u. Zers. schmelzen. Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther; durch Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein. Die Base, aus dem Salz mit verdünnter Natriumacetatlösung abgeschieden, krystallisiert aus Alkohol oder Ligroin in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 67° . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin.

0,1178 g Subst.: 12,5 ccm N (21° , 747 mm).

$C_{13}H_{13}N_2 Cl$ Ber. N 12,04 Gef. N 12,11

Durch Oxydation von 1 g der Base mit Quecksilberoxyd in Chloroform bei 0° ergaben sich 0,2 g Di-(o-Chlorphenylbenzyl)tetrazen, das nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Chloroforms auf Zusatz von Alkohol in farblosen

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 689.

Nadeln vom Schmp. 137° auskrystallisierte. Löslich in Chloroform und Äther, schwer in Alkohol.

0,0922 g Subst.: 9,8 ccm N (21° , 747 mm).

$C_{26}H_{22}N_4Cl_2$ Ber. N 12,14 Gef. N 12,17

Aus dem Filtrat des Tetrazens erhält man durch Zusatz von Wasser noch 0,6 g Benzal(-o-Chlorphenyl-hydrazon); farblose Nadeln. Schmp. 73° , identisch mit dem aus o-Chlorphenylhydrazin und Benzaldehyd dargestellten Hydrazon¹⁾.

Benzal-(benzyl-o-chlorphenyl-hydrazon) entsteht durch Kondensation des salzsauren sek. Hydrazins mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 95° ; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

0,1314 g Subst.: 10,1 ccm N (20° , 748 mm).

$C_{20}H_{17}N_2Cl$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,81

Einwirkung von Benzylchlorid auf p-Nitro-phenyl-hydrazin

10 g p-Nitrophenylhydrazin werden mit 4 g Benzylchlorid in 15 ccm Xylol im Paraffinbad 10 Minuten erhitzt; bei 135° setzt die Reaktion lebhaft ein. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie üblich. as. Hydrazin ist nicht entstanden. Neben einer Spur unveränderten p-Nitrophenylhydrazins wurde in einer Ausbeute von 80% Benzal-p-Nitrophenyl-hydrazon²⁾ in braunen Blättchen vom Schmp. 193° isoliert, ferner 0,3 g Benzyl-p-nitranilin³⁾.

B. Substituent im Benzylrest

as. o-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazin⁴⁾

11 g Phenylhydrazin und 8 g o-Nitrobenzylchlorid werden mit 15 ccm Alkohol auf siedendem Wasserbade erhitzt, wobei die Reaktion bald einsetzt. Die zu einem braunen Krystallkuchen erstarrte Reaktionsmasse wird zur Isolierung des sek. Hydrazins wie üblich mit Chloroform behandelt. Das salzsaure

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1913, II, 496.

²⁾ Ber. 36, 357 (1903).

³⁾ Beilstein XII, S. 1024.

⁴⁾ Ber. 25, 2896 (1892).

Salz wurde in farblosen, feinen Nadeln erhalten, auch die Base entsprach den Angaben von Paal und Bodewig¹⁾.

Die Oxydation von 1 g der Base bei 0° in Chloroform ergab nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Lösungsmittels 66% an Di-o-nitrobenzyl-diphenyl-tetrazen²⁾.

Aus der Mutterlauge erhält man bei Zusatz von Wasser noch 0,3 g o-Nitrobenzal-phenyl-hydrazon³⁾; dunkelrote Nadeln. Schmp. 153°.

Bezüglich Temperaturabhängigkeit der Reaktion (vgl. S. 295).

Kondensationsprodukte des o-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazins

a) Benzal-(o-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) entsteht bereits in der Kälte beim Zutropfen von Benzaldehyd zur alkoholischen Lösung des salzsauren o-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazin. Gelbe Nadeln, Schmp. 138°; leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol.

Ausbeute fast quantitativ.

0,1195 g Subst.: 13,5 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,69 Gef. N 12,72

b) o-Nitrobenzal-(o-nitro-benzyl-phenylhydrazon) wurde erhalten aus äquivalenten Mengen o-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazin und o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung. Die Eigenschaften stimmten mit den in der Literatur⁴⁾ angegebenen überein. Eine zweite Form wurde nicht beobachtet.

c) m-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) wird ganz analog aus den beiden Komponenten quantitativ erhalten. Aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 147°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, weniger leicht in Alkohol.

0,121 g Subst.: 15,7 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,99

as. p-Nitrobenzyl-phenylhydrazin. 9 g Phenylhydrazin werden mit 6,5 g p-Nitrobenzylchlorid und 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion ist innerhalb weniger Minuten beendet. Isolierung erfolgte mittels Chloro-

¹⁾ Ber. 25, 2896 (1892).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II, 1533; Monatsh. Chem. 26, 1073 (1905).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II, 1533.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 408.

form, wie üblich. Ausbeute 80 $\frac{0}{100}$. Die Eigenschaften entsprachen den Angaben Flaschners¹⁾.

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform bei 0° bleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms im Vakuum eine dickflüssige Masse zurück; beim Digerieren mit Alkohol liefert sie zunächst gelbe, blättrige Krystalle, die sich in der Lösung schnell in blutrote Krystalldrusen umwandeln, die wie die gelben bei 163—164° u. Zers. schmelzen und beide in der Flamme verpuffen, also allem Anschein nach 2 Formen des Tetrazens darstellen. Eine Umwandlung in Hydrazon ist auch bei längerem Sieden in Chloroform oder Alkohol nicht zu beobachten. Die gelbe Form läßt sich dadurch erhalten, daß man die noch warme Lösung in Chloroform mit der 3- bis 4-fachen Menge Alkohol versetzt; es fallen dann gelbe, blättrige Krystalle nieder. Fügt man dagegen zur Chloroformlösung das gleiche Volumen Alkohol, so krystallisieren die gelbe und die rote Form nebeneinander aus; im Verlauf einiger Stunden wandelt sich in der Flüssigkeit die gelbe Form in die beständige rote um. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol. Augenscheinlich liegt sogenannte Chromoisomerie vor, bei der sich hier wie in zahlreichen anderen Fällen die rote Form als die stabile erweist.

0,0942 g Subst.: 14,4 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{20}H_{22}O_4N_6$ Ber. N 17,43 Gef. N 17,44

Aus der Mutterlauge des Tetrazens läßt sich durch Zusatz von Wasser eine geringe Menge p-Nitrobenzal-phenylhydrazon²⁾ isolieren. Rote Nadeln. Schmp. 155°.

Kondensationsprodukte des p-Nitrobenzyl-phenylhydrazins

Benzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon). Die Kondensation des salzsauren Phenyl-p-nitro-benzylhydrazins mit Benzaldehyd erfolgt in Alkohol ohne Wärmezufuhr. Gelbe Nadeln, Schmp. 96°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Benzol und Alkohol. Zum Umkrystallisieren dient Alkohol.

0,0994 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,69 Gef. N 12,78

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II, 1533.

²⁾ Beilstein XV, 137.

o-Nitrobenzal-(p-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazon).
Darstellung wie oben aus salzsaurem Hydrazin und o-Nitrobenzaldehyd. Aus Alkohol krystallisiert das Hydrazon in orangefarbenen Nadeln, Schmp. 111°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger leicht in Alkohol.

0,1032 g Subst.: 13,6 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,97

m-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon).
Analoge Darstellung wie oben mit entsprechenden Komponenten. Aus Alkohol in goldgelben Nadeln, Schmp. 150°; leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,113 g Subst.: 14,8 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 15,03

p-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazin).
Abweichend von Flaschner¹⁾ wurde der Schmelzpunkt bei 141° (statt 132°) gefunden.

as. m-Nitrobenzyl-phenylhydrazin aus Phenylhydrazin und m-Nitrobenzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbade. Neben 65 % sek. as. Hydrazin entstand eine geringe Menge m-Nitrobenzal-phenylhydrazon²⁾. Braune Nadeln. Schmp. 121°. Das sek. Hydrazin bildet ein gelbrotes Öl, reduziert Fehling'sche Lösung in der Wärme. Das salzsaure Salz krystallisiert in farblosen Nadeln, die sich bei 185—187° zersetzen.

0,2765 g Subst.: 0,1385 g AgCl.

$C_{13}H_{14}O_2N_3Cl$ Ber. Cl 12,68 Gef. Cl 12,75

Die Oxydation der Base mit Quecksilberoxyd in Chloroform bei Zimmertemperatur lieferte unter Stickstoffentwicklung nur das schon erwähnte Nitrobenzal-hydrazon.

Kondensationsprodukt des m-Nitrobenzyl-phenylhydrazins

(bei allen Versuchen kam das salzsaure Hydrazin zur Anwendung)

a) Benzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon). Zitronengelbe Nadeln. Schmp. 145°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II, 1533; Monatsh. Chem. 26, 1079 (1905).

²⁾ Beilstein XV, 137.

0,1223 g Subst.: 13,7 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,69 Gef. N 12,79

b) o-Nitrobenzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon). Aus Alkohol in ziegelroten Nadeln. Schmp. 125°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol.

0,1142 g Subst.: 14,8 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,88

c) m-Nitrobenzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon). Goldgelbe Nadeln. Schmp. 132°. Die Löslichkeit entspricht der des vorhergehenden Hydrazons.

0,1069 g Subst.: 13,9 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,93

d) p-Nitrobenzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon). Feine, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 189°. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie bei obigen Hydrazonen.

0,1076 g Subst.: 14,3 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,98

as. o-Chlorbenzyl-phenylhydrazin aus Phenylhydrazin (12 g) und o-Cl-Benzylchlorid (8 g) mit 10 ccm Alkohol auf siedendem Wasserbad. Reinigung und Trennung des sek. Hydrazins mit Chloroform. Nachdem das Chloroform verdampft ist, nimmt man das sek. Hydrazin in Äther auf und fällt es als salzsaures Salz; das ätherische Filtrat hinterließ beim Abdestillieren einen Rückstand, aus dessen Alkohollösung eine geringe Menge (0,4 g) Phenyl-o-Cl-benzalhydrazon erhalten wurde.

Das salzsaure Hydrazin bildet lange, farblose Nadeln, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen und durch Wasser zerlegt werden.

0,1718 g Subst.: 15,7 ccm N (20°, 711 mm).

$C_{13}H_{14}N_2Cl_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,38

Die Base bildet ein farbloses Öl, leichtlöslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform. Fehlingsche Lösung reagiert in der Wärme. Bei der Oxydation mit HgO entsteht bei Zimmertemperatur o-Chlorbenzal-phenylhydrazon¹⁾, blaßgelbe Prismen, Schmp. 86°.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1903, II, 427.

p-Nitrobenzal-(o-chlorbenzyl-phenylhydrazon). Aus Alkohol zitronengelbe Nadeln. Schmp. 122°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in Alkohol.

0,141 g Subst.: 14,5 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$ Ber. N 11,50 Gef. N 11,61

C. Substituent im Kern des Hydrazins wie des Benzyls

o-Tolylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid. Die Komponenten reagieren im Gemisch mit wenig Alkohol bei Wasserbadtemperatur. Das Reaktionsprodukt, in bekannter Weise verarbeitet, lieferte kein sek. Hydrazin, sondern in einer Ausbeute von 65%. o-Nitro-benzal-o-tolyl-hydrazon. Aus Alkohol in roten Nadeln von Schmp. 174°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther.

0,0696 g Subst.: 10,1 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,65

Bei Verwendung von o-Nitrobenzylbromid an Stelle des Chlorids ging die Reaktion schon bei Zimmertemperatur vor sich, hatte jedoch das gleiche Ergebnis.

o-Tolylhydrazin und m-Nitro-benzylchlorid ergaben ebenfalls nur m-Nitrobenzal-o-tolyl-hydrazon. Orangerote Nadeln aus Alkohol. Schmp. 169°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, schwer in Petroläther.

0,1064 g Subst.: 15,6 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,57

Die Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf o-Tolylhydrazin verläuft analog. Das p-Nitrobenzal-o-tolylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in braunroten Nadeln aus. Schmp. 163°. Löslichkeit nur bei entstehenden Isomeren.

0,122 g Subst.: 17,8 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,59

Während also Methyl bei Orthostellung im Phenylhydrazin die Bildung von as. sek. Hydrazin verhindert, ist dies bei Meta- und Para-Stellung nicht mehr der Fall.

m-Tolylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid lieferten o-Nitrobenzyl-m-tolyl-hydrazin, in einer Ausbeute von 60%. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Chloroform

und Alkohol, weniger leicht in Wasser; schwach gelbliche Nadeln, die bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen. Die Base, die mit verdünnter Natriumacetatlösung aus dem Salz abgeschieden wurde, ist ein gelbrotes, unbeständiges Öl, das Fehlingsche Lösung in der Wärme reduziert. Die Oxydation von 1 g Base in Chloroform mit Quecksilberoxyd ergibt bei 0° 0,6 g o-Nitrobenzal-m-tolylhydrazon, das aus Alkohol in dunkelroten Prismen von Schmp. 125° anfiel.

0,1114 g Subst.: 16,1 ccm (19°, 744 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,54

Kondensationsprodukte mit Aldehyden

o-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-m-tolylhydrazon). o-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazin und o-Nitrobenzaldehyd reagieren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von einigen Tropfen Eisessig sofort miteinander. Orangerote Nadeln. Schmp. 136°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol.

0,999 g Subst.: 12,6 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ Ber. N 14,36 Gef. N 14,48

p-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-m-tolylhydrazon). Aus Alkohol feine, goldgelbe Nadeln. Schmp. 174°.

m-Tolylhydrazin und m-Nitrobenzylchlorid. Das erhaltene as. m-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazin ist ein gelbbraunes Öl; reduziert Fehlingsche Lösung beim Erhitzen. Die Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform unter Eiskühlung führte nur zum m-Nitrobenzal-m-tolylhydrazon. Gelbe Drüsen aus Alkohol. Schmp. 124°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Alkohol.

0,1282 g Subst.: 18,9 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,59

Das salzsaure Salz des m-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazins krystallisiert in gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei 188 bis 190° schmelzen; leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

0,1329 g Subst.: 16,7 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_3 \cdot HCl$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,14

m-Tolylhydrazin und p-Nitrobenzylchlorid. Es resultierte p-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazin in einer Ausbeute von

70⁰/₀. Die Base ist gelbrot, ölig; bei der Oxydation entsteht wiederum kein Tetrazen sondern p-Nitrobenzal-m-tolylhydrazon in kirschroten Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 113°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol.

0,1027 g Subst.: 14,9 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,49

Das salzsaure p-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazin krystallisiert in schmutziggelben Nadeln. Zersetzt sich bei 213—215°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

0,1241 g Subst.: 15,5 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O_2 \cdot HCl$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,32

as. o-Nitrobenzyl-p-tolylhydrazin aus p-Tolylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid. Gelbbraune, derbe Nadeln. Schmp. 96°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

0,1174 g Subst.: 16,9 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ Ber. N 16,34 Gef. N 16,43

as. m-Nitrobenzyl-p-tolylhydrazin. Gelbes Öl. Das salzsaure Salz, farblose Nadeln, schmilzt bei 180—182° u. Zers.

0,1309 g Subst.: 16,6 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O_2 \cdot HCl$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,44

as. p-Nitrobenzyl-p-tolylhydrazin. Krystallisiert aus Alkohol oder Ligroin in goldgelben Nadeln. Schmp. 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert.

0,1086 g Subst.: 15,7 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ Ber. N 16,34 Gef. N 16,47

Als Nebenprodukt entsteht p-Nitrobenzal-p-tolylhydrazon, daß auch bei der Oxydation des vorliegenden Hydrazins mit Quecksilberoxyd in Chloroform unter Eiskühlung gewonnen wird. Aus Alkohol krystallisiert das Hydrazon in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 160°.

0,1141 g Subst.: 16,6 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_2$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,58

as. o-Chlorbenzyl-o-tolylhydrazin. o-Tolylhydrazin und o-Chlorbenzylchlorid wurden in siedendem Xylol zur Einwirkung gebracht. Die Isolierung des erwarteten sek. Hydrazins gelang in bekannter Weise. Das salzsaure o-Chlorbenzyl-o-tolylhydrazin krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 199—201° u. Zers. schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. In Wasser wird das Salz hydrolytisch zerlegt.

0,1289 g Subst.: 11,4 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{14}H_{15}N_2Cl.HCl$ Ber. N 9,89 Gef. N 10,15

Die Base, die aus dem salzsauren Salz mit Natriumacetatlösung abgeschieden wird, ist ein gelbliches Öl. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Die Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform ergab ölige Produkte.

as-o-Chlorbenzyl-m-tolylhydrazin. m-Tolylhydrazin und o-Chlorbenzylchlorid konnten nach Vermischen mit etwas Alkohol im Ölbad bei 120° zur Einwirkung gebracht werden. Salzsaures o-Chlorbenzyl-m-tolylhydrazin bildet farblose Nadeln, die bei 156—158° u. Zers. schmelzen; die Base ist ein gelbes Öl, das Fehlingsche Lösung beim Erwärmen reduziert. Ausbeute etwa 60%. Die Oxydation liefert nur ölige Produkte.

Die Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd erfolgt in alkoholischer Lösung sofort. Das entstandene p-Nitrobenzal-(o-chlorbenzyl-m-tolylhydrazon) krystallisiert aus Alkohol in braunroten Nadeln vom Schmp. 129°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1095 Subst.: 10,7 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_3Cl$ Ber. N 11,08 Gef. N 11,19

o-Chlorbenzyl-p-tolylhydrazin entsteht in wenigen Minuten beim Erwärmen von o-Tolylhydrazin mit o-Chlorbenzylchlorid mit wenig Alkohol auf dem Wasserbad. Das salzsaure sek. Hydrazin, im gewöhnlichen Trennungsgang isoliert, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 183° u. Zers. Die Base ist ein gelbes Öl, reduziert beim Erhitzen Fehlingsche Lösung. Die Oxydationsprodukte sind ölig.

Die Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung verläuft glatt bei gewöhnlicher Temperatur. Das p-Nitrobenzal-(o-chlorbenzyl-p-tolylhydrazon)

krystallisiert in orangefarbenen Nadeln. Schmp. 168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther.

0,1118 g Subst.: 10,9 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{21}H_{18}O_2H_3Cl$ Ber. N 11,18 Gef. N 11,15

as. o-Nitrobenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin). o-Chlorphenylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid mit wenig Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde auf siedendem Wasserbad. Ausbeute 55% sek. Hydrazin; bei höherer Temperatur geht die Ausbeute zurück zugunsten des nebenbei entstehenden Nitrobenzal-chlorphenylhydrazons. Das salzsaure Salz des sek. Hydrazins krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Salzsäure in farblosen Nadeln, die sich bei 160° zersetzen. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, nicht in Äther und Benzol; Wasser zerlegt. Die freie Base, mit Natriumacetatlösung aus dem Salz in Freiheit gesetzt, krystallisiert aus Ligroin in orangefarbenen Prismen vom Schmp. 59°. Innerhalb einiger Tagen zersetzt sich die Verbindung; Fehlingsche Lösung wird bei schwachem Erwärmen reduziert.

0,1213 g Subst.: 16,2 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{12}N_3O_2Cl$ Ber. N 15,14 Gef. N 15,29

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd unter Eiskühlung in Chloroform entsteht zu 70% das oben erwähnte o-Nitrobenzal-(o-chlorphenyl-hydrazon). Aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln. Schmp. 157°.

Die Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd wurde mit dem Hydrochlorid in Alkohol vorgenommen und vollzieht sich ganz glatt. Das Chlorphenyl-(o-nitrobenzyl-p-nitrobenzal-hydrazon) krystallisiert aus Alkohol in dunkelroten Drüsen vom Schmp. 176°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

0,1182 g Subst.: 14,1 ccm (19°, 747 mm).

$C_{20}O_{15}O_4N_4Cl$ Ber. N 13,66 Gef. N 13,71

as. p-Nitrobenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin) aus o-Chlorphenylhydrazin und p-Nitrobenzylchlorid. Das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln. Schmp. 198° u. Zers. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Die Base krystallisiert aus Alkohol und Ligroin in strohgelben spießigen Nadeln vom Schmp. 89°, die längere Zeit haltbar sind. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert.

0,1024 g Subst.: 13,5 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_2Cl$ Ber. N 15,14 Gef. N 15,24

Die Oxydation mit Quecksilberoxyd bei 0° in Chloroform ergibt kein Tetrazen, sondern nur Nitrobenzal-(o-chlorphenylhydrazon). Orangerote Nadeln. Schmp. 191°.

p-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-o-chlorphenylhydrazon) aus dem HCl-Salz des p-Nitrobenzyl-o-chlorphenylhydrazin und p-Nitrobenzaldehyd. Krystallisiert aus Alkohol je nach der Konzentration der Lösung in derben, roten oder feinen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 186°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther.

0,1204 g Subst.: 14,4 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N_4Cl$ Ber. N 13,66 Gef. N 13,74

as. o-Chlorbenzyl-(o-chlorphenylhydrazin) aus o-Chlorphenylhydrazin und o-Chlorbenzylchlorid, die in Mischung mit etwas Alkohol im Paraffinbad auf 125° erhitzt wurden, wobei die Reaktion lebhaft einsetzt. Das nach dem üblichen Verfahren isolierte salzsaure sek. Hydrazin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 166°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Wie fast alle substituierten Benzylphenylhydrazinhydrochloride wird auch das vorliegende Salz durch Wasser zerlegt.

0,1316 g Subst.: 10,8 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{13}H_{12}N_2Cl_2.HCl$ Ber. N 9,22 Gef. N 9,31

Die Base, ein schwach gelbliches Öl, reduziert Fehlingsche Lösung erst nach einigem Kochen. Die Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform bei 0° liefert nur o-Chlorbenzal-o-chlorphenylhydrazon, hellgelbe Nadeln. Schmp. 117°. Ausbeute 85%.

Benzal-(o-chlorbenzyl-o-chlorphenyl)-hydrazon aus dem sek. Hydrazin mit Benzaldehyd in glatter Reaktion. Aus Alkohol in farblosen Nadeln, Schmp. 82°; in Chloroform, Alkohol und Äther leicht löslich.

0,1282 g Subst.: 9,0 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{20}H_{16}N_2Cl_2$ Ber. N 7,89 Gef. N 7,94

o-Bromphenylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid. Die Komponenten wurden mit wenig Alkohol etwa $\frac{1}{2}$ Stunde

auf dem Wasserbad erhitzt. Es entstand zu 85% nur o-Nitrobenzal-o-Bromphenyl-hydrazon. Aus Alkohol in langen, gelben, feinen Nadeln. Schmp. 158°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

0,1306 g Subst.: 15,1 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{10}O_2N_3Br$ Ber. N 13,13 Gef. N 13,24

p-Nitrobenzylchlorid und p-Nitrophenylhydrazin
Der Versuch mußte in siedendem Xylol vorgenommen werden. Es entsteht p-Nitrobenzal-(p-nitrophenyl)-hydrazon¹⁾; rote Nadeln mit violettem Reflex. Schmp. 249°.

o-Chlorbenzylchlorid und p-Nitrophenylhydrazin lieferten ebenfalls nicht das entsprechende sek. Hydrazin, sondern o-Chlorbenzal-(p-Nitrophenyl)-hydrazon²⁾. Braunrote Nadeln, Schmp. 241°. Auch hier mußte der Prozeß in siedendem Xylol eingeleitet werden.

¹⁾ Ber. 32, 1813 (1899).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1921, III, 1130.

Berichtigung

In der Arbeit von K. Lauer und R. Oda, dies. Journ. [2] 142, 269, Zeile 3 von unten muß die Formel lauten:

$$q = \tan Q \cdot 5000 \cdot R/0,4343.$$