

482. V. Schroeder: Ueber einige Derivate des Benzylidenphenylhydrazins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXI.]

(Eingegangen am 15. August.)

E. Fischer giebt in seiner ersten Abhandlung über das Phenylhydrazin und seine Derivate (Liebig's Ann. 190, 125) an, dass das Hydrazin zwei einwerthige Säureradikale an Stelle zweier basischer Wasserstoffatome aufnehmen könne. Von diesen beiden Wasserstoffatomen gehöre eins mit Sicherheit der Amidogruppe des Hydrazins an. Bezüglich des zweiten habe er nicht die Gewissheit erhalten können, ob es zu der Amidogruppe oder zu der Imidogruppe des Hydrazins gehöre.

Es schien von Interesse, zu versuchen, ob in dem Benzylidenhydrazin, in welchem die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe des Hydrazins nach der von E. Fischer aufgestellten Formel durch die Benzylidengruppe ersetzt sind, ein Säurerest an Stelle des Wasserstoffatoms der Imidogruppe treten könne. Ich behandelte daher das Benzylidenhydrazin mit Benzoylchlorid sowie mit Acetylchlorid, in der Hoffnung, dass unter Entwicklung von Chlorwasserstoff Benzoyl- und Acetylbenzylidenhydrazin entstehen würden. Das Resultat dieser Versuche war wenig befriedigend und bestand wesentlich in Folgendem:

Das Benzylidenhydrazin wird durch die Einwirkung der beiden Säurechloride in eine harzige Masse verwandelt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich ist, durch Ligroin aus Benzol- oder Aetherlösung ausfällt, durch längeres Auskochen mit Wasser spröde und durch wiederholtes Lösen in Alkohol fast farblos wird. Ein krystallisirendes Einwirkungsproduct konnte jedoch nur mit Acetylchlorid erhalten werden (s. weiter unten).

Benzoylchlorid verwandelte das Benzylidenhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell in eine schwärzliche Masse, die beim Auskochen mit Wasser grün wurde.

Acetylchlorid löste bei gewöhnlicher Temperatur das Benzylidenhydrazin mit brauner Farbe auf.

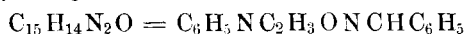
Diese Lösung giebt beim Abdampfen des überschüssigen Acetylchlorids auf dem Wasserbade ein schön grün gefärbtes Harz. Giesst man die Lösung in einen Ueberschuss von Wasser, so scheiden sich bisweilen nach längerem Stehen farblose Krystalle ab. Dieselbe krystallisirende Materie kann erhalten werden, wenn man das in Wasser unlösliche Harz in gewöhnlicher kochender Essigsäure löst und den beim Erkalten der Lösung entstehenden Niederschlag noch mehrere Male in Essigsäure löst oder die Lösung mit Thierkohle kocht. Durch zweimaliges Auskochen der Lösung mit Thierkohle und langsames

Erkaltenlassen des Filtrats wurden sehr schöne, lange, farblose Nadeln erhalten, die den constanten Schmelzpunkt 115° besaßen und ohne Zweifel mit der später zu beschreibenden Acetylverbindung des Benzylidenhydrazins identisch sind.

Diese Darstellungsweise der Acetylverbindung lieferte jedoch nur eine geringe Ausbeute, in einigen Fällen beim Auskochen der Substanz mit Thierkohle gar nichts, indem die ganze Masse von der Thierkohle eingesogen ward.

Wesentlich besser gelang der Versuch, als ich Benzylidenhydrazin mit der $1\frac{1}{2}$ —2fachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Ueberschuss von frisch geschmolzenem Natriumacetat ca. 3 Stunden lang kochte. Die noch heisse Masse wurde in einen Ueberschuss von Wasser eingegossen, wobei sie krystallinisch erstarrte, das Product durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser von dem Natriumacetat befreit und darauf zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise konnte wenigstens eine dem halben Gewichte des angewandten Benzylidenhydrazins entsprechende Menge der schön krystallisirten Acetylverbindung erhalten werden. Die Krystalle sind rein weiss und schmelzen bei 115 — 117° , aus kochendem Wasser krystallisirt bei 119 — 120° . In kaltem Wasser, Natronlauge, Ammoniak und concentrirter Salzsäure ist die Substanz unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, indem der Geruch des Bittermandelöls auftritt, wird aber durch Wasser grösstentheils scheinbar unverändert wieder ausgefällt.

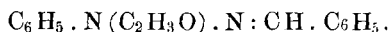
Die Analyse ergab Werthe, welche auf die Formel



hinweisen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75.63	75.52	75.28	— pCt.
H	5.88	6.11	6.15	— »
N	11.76	—	—	11.5 »

Für die Substanz lässt sich mithin folgende Formel aufstellen:



In gleicher Weise wie das Benzylidenhydrazin liefert das *m*-Nitrobenzylidenhydrazin eine Acetylverbindung.

Das *m*-Nitrobenzylidenhydrazin, welches noch nicht beschrieben zu sein scheint, wurde durch Erwärmen gleicher Mol. Phenylhydrazin und *m*-Nitrobenzaldehyd erhalten. Die Substanz zeigt eine rothe Farbe, welche sich auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Thierkohle nicht verliert, und bildet nadelförmige, nicht gut ausgebildete Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 121° liegt. Die Acetylverbindung dieses Körpers wurde analog

der oben beschriebenen erhalten und stellt schöne, gelbliche Nadeln dar, welche bei 170° schmelzen und sich gegen Ammoniak, Natronlauge, concentrirte Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) ähnlich wie die Acetylverbindung des Benzylidenhydrazins verhalten.

Der Formel $C_{15}H_{13}N_3O_3$ entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	63.60	63.93 pCt.
H	4.59	4.7 »
N	14.84	14.74 »

Es ist allerdings nicht nachgewiesen, wohl aber wahrscheinlich, dass das Acetyl den Wasserstoff des Imids und nicht den der Kohlenwasserstoffgruppe ersetzt hat; wenigstens konnte aus dem Benzylidenanilin $C_6H_5 \cdot CH : N C_6H_5$ weder durch Acetylchlorid noch durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylverbindung gewonnen werden; vielmehr entstanden bei der Behandlung des Reactionproductes mit Wasser lediglich Anilin und Benzaldehyd.

483. W. Will und K. Albrecht: Ueber einige Pyrogallensäure- und Phloroglucinderivate und die Beziehungen derselben zu Daphnetin und Aesculetin.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Isomerie der beiden Dioxycumarine des Aesculetins und Daphnetins beruht darauf, dass sie sich von zwei verschiedenen Trioxybenzolen ableiten. Das Daphnetin ist sicher als ein Pyrogallensäurederivat erkannt, dagegen herrschen über die Natur des dem Aesculetin zu Grunde liegenden Trioxybenzols noch Zweifel. Um diese zu lösen und die Frage nach der Natur der Triäthoxybenzoësäure aus Daphnetin zu beantworten, haben wir zunächst gemäss einem früheren Versprechen¹⁾ die von Pyrogallensäure und Phloroglucin abstammenden Monocarbonsäuren und deren Aethylderivate studirt.

Man kennt zwei Monocarbonsäuren des Pyrogallols, die Gallensäure und die Pyrogallocarbonsäure. Beide lassen sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege durch Kochen mit Kaliumhydrat und Jodäthyl

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2115.