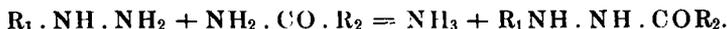


257. Feodor Just: Ueber die Umsetzung von Phenylhydrazin mit Säureamiden. ¹⁾

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Phenylhydrazin lassen sich bekanntlich zwei Wasserstoffatome der Seitenkette durch Säureradikale ersetzen. Diese Substitution ist von E. Fischer²⁾ mittelst der freien Säuren (Eisessig), der Säureanhydride (Essigsäureanhydrid), der Säurechloride (Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid), sowie der Säureester (Oxalsäurediäthylester) bewerkstelligt worden.

Ich habe das Verhalten der Hydrazine gegenüber Säureamiden studirt und bin zu dem Resultate gelangt, dass molekulare Mengen von Phenylhydrazin und Säureamiden in der Weise auf einander reagieren, dass die einem Molekül entsprechende Menge Ammoniak austritt und amidartige Derivate des Phenylhydrazins ihre Entstehung nehmen. Der Vorgang kann durch folgendes Schema versinnbildlicht werden:



Von Hydrazinen habe ich bisher nur das Phenylhydrazin, von Säureamiden das Formamid, Acetamid, Benzamid, Phtalimid, das Benzolsulfamid und das Imid der Benzolsulfo-*o*-carbonsäure (Saccharin Fahlberg's) in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Formamid und Phenylhydrazin (Formylphenylhydrazin).

Erhitzt man ein Gemisch von einem Molekül Phenylhydrazin mit einem Molekül Formamid im Oelbade auf 130°, so tritt lebhafte Ammoniakentwicklung ein, die in wenigen Minuten vollendet ist. Nach dem Erkalten erstarrt die Reaktionsmasse zu einem etwas röthlich gefärbten Krystallkuchen, welcher aus Alkohol umkrystallisirt grosse, glänzende, farblose Blättchen mit dem Schmelzpunkt 145° liefert.

Die Analyse giebt die von der Formel



verlangten Werthe.

¹⁾ Diese, sowie die beiden folgenden Mittheilungen, waren längst niedergeschrieben, als mir heute durch Vermittelung des Hrn. Hoette im hiesigen Laboratorium eine theilweise den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit des Hrn. Guido Pellizzari zu Gesicht kam. Da ich mir eine Fortsetzung meiner Untersuchung sichern möchte, beeile ich mich, diese Publikation zu machen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	61.76	61.66	—	pCt.
H	5.89	5.95	—	„
N	20.59	—	20.71	„

Die Ausbeute entspricht fast genau der nach der Gleichung
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + H \cdot CO \cdot NH_2 = NH_3 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot COH$
zu erwartenden Menge.

Das bisher unbekannte Formylphenylhydrazin ist in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich, leichter löst es sich in heissem Wasser und in Aether, sehr leicht wird es von heissem Alkohol aufgenommen. Fehling'sche Lösung wird durch die wässrige Lösung des Formylphenylhydrazins bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung sofort reducirt. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erleidet die Substanz eine ähnliche Umwandlung, wie sie von Fischer für die Acetyl- und Benzoylverbindung nachgewiesen worden ist. Löst man Formylphenylhydrazin in Chloroform oder Benzol und giebt gelbes Quecksilberoxyd zu, so wird dieses sofort reducirt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterlässt das Filtrat einen öligen Rückstand, der beim Erhitzen verpufft und aller Wahrscheinlichkeit nach als das dem Acetyldiazobenzol von E. Fischer nächst niedere Homolge Formyldiazobenzol,



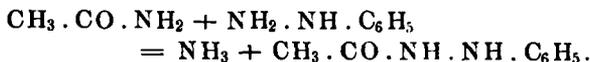
anzusprechen ist.

Acetamid und Phenylhydrazin (Acetylphenylhydrazin).

Durch Vermischen von 1 Molekül Essigsäureanhydrid mit 2 Molekülen Phenylhydrazin, sowie durch mehrstündiges Kochen der Base mit überschüssigem Eisessig, hat E. Fischer das Acetylphenylhydrazin dargestellt, das nach meinen Erfahrungen ebenso leicht aus Acetamid und Phenylhydrazin entsteht. Man braucht die in molekularen Mengen mit einander gemischten Körper nur im Oelbade auf etwa 150° zu erhitzen, um die Reaction einzuleiten. Es entwickelt sich lebhaft Ammoniak. Erhält man die Temperatur des Oelbades bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf der angegebenen Höhe, so wird die Reactionsmasse vollkommen fest. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 128.5°, der sich bei öfterem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht mehr erhöht.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$		I.	II.
C	64.00	63.88	— pCt.
H	6.67	6.82	— >
N	18.67	—	18.75 >

Sowohl durch seinen Schmelzpunkt wie auch durch sein Verhalten gegenüber oxydirenden Agentien (Fehling'sche Lösung, Quecksilberoxyd) erweist es sich als vollkommen identisch mit dem Acetylphenylhydrazin. Seine Bildung kann nur nach dem folgenden Schema verlaufen sein:



Benzamid und Phenylhydrazin (Benzoylphenylhydrazin).

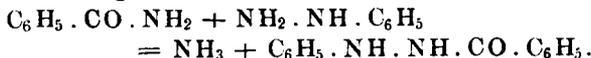
Die Einwirkung von Benzamid auf Phenylhydrazin erfolgt schon bei 100° , sie verläuft sehr rasch, wenn man die Temperatur auf 120° steigert. Der Versuch wurde genau in derselben Weise wie beim Formamid und Acetamid angestellt. Die schwach roth aussehende Reaktionsmasse wurde, nachdem sie mit Wasser ausgekocht worden war, aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei wurden vollkommen farblose Prismen erhalten. Dieselben wurden bei 100° getrocknet und analysirt.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$		
C	73.59	73.42 pCt.
H	5.66	5.80 >

Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen sehr gut auf die Formel des Benzoylhydrazins, mit welchem die Substanz auch den gleichen Schmelzpunkt (168°) zeigt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° wird sie in Phenylhydrazin und Benzoesäure gespalten, und bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd liefert sie genau wie der von E. Fischer aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin bereitete Körper das Benzoyldiazobenzol,



Die durch Einwirkung von Benzamid auf Phenylhydrazin entstehende Verbindung ist also identisch mit dem Benzoylphenylhydrazin. Folgende Gleichung veranschaulicht seine Entstehung:

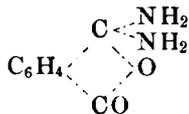


Phtalimid und Phenylhydrazin (Phtalylphenylhydrazin).

Die erfreulichen Resultate, welche die Amide einbasischer Säuren geliefert hatten, veranlassten mich dazu, auch die Amide zweibasischer

Säuren bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Phenylhydrazin zu studiren.

Da das kürzlich von J. Wislicenus¹⁾ bei der Spaltung des Phtalylmalonsäureesters mittelst Ammoniak erhaltene Phtalimid, dem seiner Entstehung nach die Formel



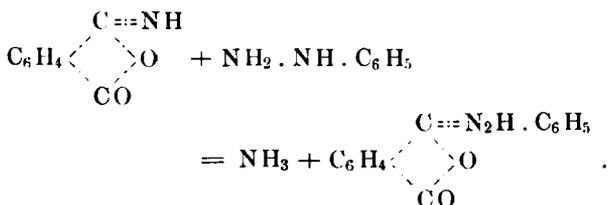
zukommt, mir nicht zu Gebote stand, habe ich den Versuch mit dem aus dem eben genannten Körper ungemein leicht entstehenden Phtalimid ausgeführt.

Phtalimid und Phenylhydrazin entwickeln schon Ammoniak, wenn die Mischung molekularer Mengen der genannten Körper auf dem Wasserbade erwärmt wird. Rascher vollzieht sich die Umsetzung, wenn man im Oelbade auf etwa 120° erhitzt. Ist die Ammoniakentwicklung zu Ende, so erstarrt beim Erkalten des Reactionsproduct zu einer harten Krystallmasse, welche beim Erkalten der heissen, alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 179° erhalten werden kann und bei 100° getrocknet bei der Analyse die von der Formel des Phtalylphenylhydrazins geforderten Zahlen liefert.

(Gefunden 70.63 pCt. Kohlenstoff, 4.42 pCt. Wasserstoff und 11.86 pCt. Stickstoff; berechnet 70.59 pCt. Kohlenstoff, 4.20 pCt. Wasserstoff und 11.76 pCt. Stickstoff.)

Durch kochende Kalilauge wird die Substanz in Phenylhydrazin und Phtalsäure gespalten. Der Körper ist demnach identisch mit dem jüngst von Hoette²⁾ aus Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid und dem von Pickel³⁾ aus Phtalylchlorür und Phenylhydrazin gewonnenen Product.

Wenn man dem Phtalimid die sehr wahrscheinliche, unsymmetrische Formel zuschreibt, so ist das Phtalylphenylhydrazin nach folgender Gleichung entstanden zu denken:

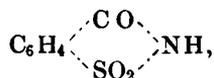


¹⁾ Bericht der königl. Akad. zu München. Sitzung der mathem.-physik. Klasse vom 1. März 1884.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Heft 1 und 2.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 232.

Es sei schliesslich erwähnt, dass auch das Benzolsulfamid,
 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$,
 und das Imid der Benzolsulfo-*o*-carbonsäure,



welches von Fahlberg dargestellt und wegen des süssen Geschmacks mit dem Namen »Saccharin« belegt worden ist, mit Phenylhydrazin unter Ammoniakentwicklung reagiren.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

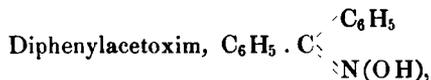
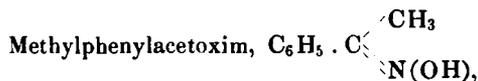
Leipzig. Chemisches Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

**258. Feodor Just: Ueber die Reaction zwischen Oximido-
 verbindungen und Phenylhydrazin.**

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit welcher eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche die Gruppe $--NH_2$ oder $==NH$ enthalten, mit Phenylhydrazin reagiren, gab Veranlassung, auch die Oximidoverbindungen oder Isosnitrosokörper, in denen das Radical $==N--OH$ enthalten ist, auf ihre Reactionsfähigkeit gegenüber Phenylhydrazin zu prüfen.

Die Untersuchung hat sich bis jetzt auf das



und den

