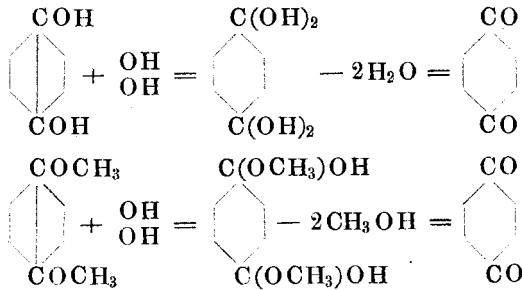


Chinonbildung, welche in der angedeuteten Weise also wohl nicht erfolgen kann, lässt sich aber leicht erklären, wenn man annimmt, dass bei der Oxydation die hydroxylirten oder die alkoxyirten Kohlenstoffatome die Elemente des Wasserstoffperoxyds fixiren, wodurch Verbindungen entstehen, welche durch Abgabe von Wasser, resp. Alkohol in Chinone übergehen:



Was endlich die ungesättigten aromatischen Verbindungen anbelangt, so werden diese vermuthlich sich den Olefinen analog verhalten. Zur Prüfung dieser Voraussetzung sind in meinem Laboratorium bereits Versuche mit Eugenol, Phenanthren und Zimmtalkohol im Gange.

Warschau, $\frac{15.}{27.}$ März 1888.

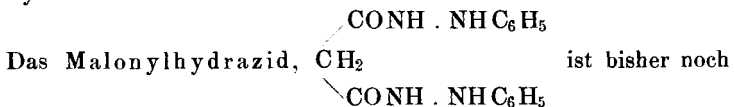
224. Martin Freund und Byron B. Goldsmith: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Hydrazide.

Vorläufige Mittheilung aus dem Berliner Universitätslaboratorium No. DCCVII.]

(Eingegangen am 28. März.)

Während wir durch die Einwirkung einer Benzollösung von Phosgen auf Phenylhydrazinchlorhydrat ein fassbares Product bisher nicht erhalten haben, gelangt man zu schön krystallisirten Verbindungen, wenn man das Chlorkohlenoxyd auf Säurederivate des Hydrazins reagiren lässt.

Wir haben zunächst den Körper untersucht, welcher aus dem Malonylhydrazid entsteht.



nicht dargestellt worden. Es lässt sich auf zwei Wegen gewinnen. Er-

hitzt man 1 Molekül Aethylmalonat mit 2 Molekülen Phenylhydrazin im Oelbad mehrere Stunden auf eine Temperatur von 200—220°, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, welche, aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 187° erhalten werden. Besser ist die Ausbeute, wenn man an Stelle des Malonsäureäthers das Amid in Anwendung bringt und 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Hydrazin 10—15 Minuten auf 200° erhitzt. Der Kolbeninhalt erstarrt dann beim Abkühlen zu einer dunklen festen Masse, welche in heissem Alkohol gelöst wurde. Auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung geseht die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die ebenfalls bei 187° schmelzen. Die Analyse ergab Folgendes:

0.2022 g Substanz gaben 0.4702 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

0.2130 g Substanz gaben 36.5 ccm Stickstoff bei 20° und 756 mm Brom.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{15}H_{16}N_4O_2$		I.	II.	
C	63.38		63.04	—	pCt.
H	5.63		5.55	—	»
N	19.71		—	19.56	»

Der Körper ist in Wasser nicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich.

Einwirkung von Phosgen auf Malonylhydrazid.

Malonylhydrazid wurde mit einer Lösung von Phosgen in Benzol im Einschlussrohr 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Salzsäure in reichlicher Menge. Beim Verdunsten des Benzols hinterblieb eine zähflüssige, dunkle Masse, die auf Zusatz von wenig absolutem Alkohol fest wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man die Substanz rein in Form von etwas gelb gefärbten Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 205° liegt.

In Wasser und Alkohol ist der Körper so gut wie unlöslich, in Benzol löst er sich schwer.

Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

0.2084 g Substanz gaben 0.462 g Kohlensäure und 0.0702 g Wasser.

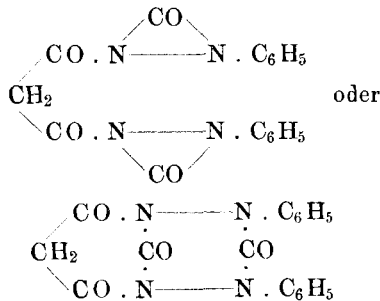
0.2088 g Substanz gaben 0.4656 g Kohlensäure und 0.0704 g Wasser.

0.2274 g Substanz gaben 32.6 ccm Stickstoff bei 14.5° und 742 mm Brom.

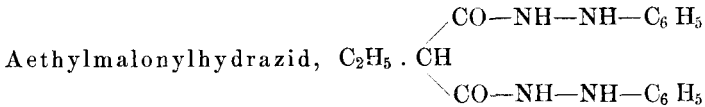
	Berechnet		Gefunden			
	für $C_{16}H_{14}N_4O_3$	für $C_{17}H_{12}N_4O_4$	I.	II.	III.	
C	61.93	60.07	60.46	60.82	—	pCt.
H	4.51	3.57	3.74	3.74	—	»
N	18.06	16.37	—	—	16.47	»

Es sind also zwei Carbonylgruppen an Stelle von vier Wasserstoffatomen getreten. Dass die Methylengruppe des Malonsäureesters

intact geblieben ist, zeigen die weiter unten beschriebenen Versuche; dem Körper muss daher entweder die Formel



zugeschrieben werden, von welchen wohl die letztere am meisten Wahrscheinlichkeit hat.



Da uns gerade etwas Aethylmalonamid¹⁾ zur Verfügung stand, so haben wir daraus das Hydrazid bereitet, um zu prüfen, ob dieses mit Phosgen in gleicher Weise reagiert. 1 Molekül Aethylmalonamid wurde mit 2 Molekülen Phenylhydrazin etwa $\frac{1}{4}$ Stunde bis auf 220° erhitzt und die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse nach dem Waschen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisiert. Man gewinnt so schöne weisse Nadeln, welche bei 233° schmelzen. Die Analyse zeigt, dass sich der erwartete Körper gebildet hatte:

0.205 g Substanz lieferten 0.488 g Kohlensäure und 0.1192 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	65.38	64.09 pCt.
H	6.41	6.49 »

In Wasser ist die Verbindung gar nicht, in Alkohol schwer löslich.

Einwirkung von Phosgen auf Aethylmalonylhydrazid.

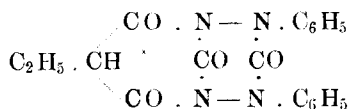
Das Aethylmalonylhydrazid wurde mit einem Ueberschuss von Phosgen in Benzol einige Stunden bei 150° digerirt. Beim Verjagen des Benzols hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Erwärmen mit etwas Wasser alsbald erstarrte. Die Substanz wurde aus Eisessig alsdann umkrystallisiert, bis sie constant bei $112\text{--}113^\circ$ schmolz; auch aus Alkohol lässt sie sich krystallisirt gewinnen. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0.1944 g Substanz gaben 0.4454 g Kohlensäure und 0.084 g Wasser.

¹⁾ Siehe die folgende Notiz.

Ber. für $C_{13}H_{16}N_4O_4$	Gefunden
C 62.63	62.48 pCt.
H 4.39	4.81 »
N —	— »

Es sind also auch in diesem Falle zwei Carbonylgruppen in das Molekül eingetreten und die Verbindung besitzt voraussichtlich die Constitution:



Um aber einen unumstösslichen Beweis dafür zu erbringen, dass die Methylengruppe des Malonylhydrazids bei der Einwirkung von Phosgen nicht angegriffen wird, haben wir auch das Verhalten des Diäthylmalonylhydrazids einer Prüfung unterzogen, über welche wir demnächst berichten werden.

Einwirkung von Phosgen auf Oxalyldiazid.

Um die Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, wurde das Oxalylphenylhydrazin, welches schon von E. Fischer¹⁾ erhalten worden ist, im Einschussrohr mehrere Stunden lang mit einem Ueberschuss einer Benzollösung von Phosgen auf 150° erhitzt. Nach der Digestion war die gelbliche Farbe des angewandten Hydrazids in Grau übergegangen; sonst schien es unverändert zu sein. Doch zeigte die Unlöslichkeit des Productes in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, zumal in Eisessig, dass eine Reaction eingetreten war. Durch Lösen der Verbindung in Anilin und Zusatz von Alkohol gelang es sie in schönen, mikroskopischen Krystallen zu gewinnen, die über 300° schmelzen und destillirbar sind. Der Schmelzpunkt des Ausgangsmateriales liegt bei 287°. Durch concentrirte Salzsäure, sowie durch Alkali wird der Körper nicht angegriffen. Die geschmolzene Verbindung erstarrt sehr schnell zu prachtvollen Krystallen. Die Analyse zeigte, dass auch hier zwei Carbonyle eingetreten sind.

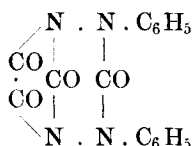
0.261 g Substanz lieferten 0.4404 g Kohlensäure und 0.059 g Wasser.

0.2092 g Substanz lieferten 30.8 ccm Stickstoff bei 9° und 751 mm Brom.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{10}N_4O_4$	I.	II.
C	59.63	59.75	— pCt.
H	3.10	3.25	— »
N	17.03	—	17.5 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 129.

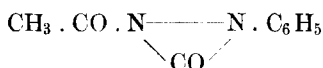
Die Verbindung besitzt demnach wahrscheinlich die Formel:



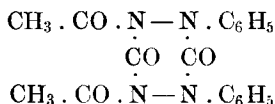
Einwirkung von Phosgen auf Acetylhydrazin.

Das Studium der Einwirkung von Phosgen auf Monoacetylhydrazin schien deshalb von besonderem Interesse, weil es über die Constitution der beschriebenen Verbindungen Aufschluss zu erheilen versprach.

Wirkt 1 Molekül Phosgen auf 1 Molekül des Acetylhydrazids ein, so wird der entstehende Körper die Formel



haben. Treten aber zwei Moleküle der beiden Substanzen in Reaction, so muss sich eine Verbindung von folgender Zusammensetzung bilden:



Durch Bestimmung der Moleculargrösse des neu gebildeten Körpers muss sich die Frage nach seiner Constitution zur Entscheidung bringen lassen.

Das Monoacetylhydrazin wurde in gewohnter Weise mit Phosgen behandelt; nach der Digestion befand sich im Rohr eine klare Lösung, aus welcher sich, nachdem der grösste Theil des Benzols verdunstet war; eine reichliche Menge schöner Krystalle abschieden. Aus verdünntem Alkohol schiessen dieselben in prachtvollen, weissen Säulen an, die bei 93—94° schmelzen.

0.2064 g Substanz gaben 0.4616 g Kohlensäure und 0.0874 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	Gefunden
C	61.3	61.0 pCt.
H	4.5	4.7 »

Die Substanz lässt sich unzersetzt destilliren; die Bestimmung der Dampfdichte ist noch nicht ausgeführt.

Weitere Versuche, zumal über die Einwirkung von Thiophosgen auf die Hydrazide sind im Gange.

Wir richten an die Herren Fachgenossen die Bitte, uns zur Ausarbeitung der Versuche, welche in jenes Gebiet schlagen, einige Zeit lassen zu wollen.