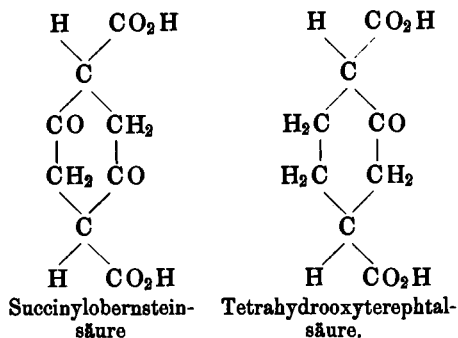


Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Ergebnisse dieser Arbeit die vollständige Uebereinstimmung im Verhalten der Dihydrodioxy- und der Tetrahydromonoxyterephtalsäure beweisen, eine Uebereinstimmung, die bei der Anwendung der Ketoformeln für beide Säuren auch im Bilde deutlich zu Tage tritt.



**406. Adolf Baeyer und Ernst Kochendoerfer: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcín.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Nach den Angaben von Baeyer verbindet sich das Phloroglucin mit Hydroxylamin zu dem krystallisirenden Trioxim, während durch Einwirkung von Phenylhydrazin nur ein schmieriges Harz erhalten werden konnte. (Diese Berichte XIX, 159.) Wir haben daher die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phloroglucin einem erneuten Studium unterworfen.

Salzartige Verbindung des Phenylhydrazins  
mit Phloroglucin.

Reibt man 1 Mol. Phloroglucin mit 3 Mol. Phenylhydrazin zusammen, so wird die anfangs weiche Masse nach einiger Zeit unter kaum merklicher Wärmeentwicklung fest. Durch Auflösen der pulverförmigen Masse in Alkohol oder Aether erhält man die Verbindung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Warzen. Besser und leichter rein erhält man diese Verbindung durch Auflösen von Phloroglucin in wenig absolutem Alkohol und Hinzufügen von 3 Mol. Phenylhydrazin; nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen und vor Licht geschützten Glase scheidet sie sich in warzenförmigen Krystallen aus. Dieselben werden auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit kaltem Benzol so lange gewaschen, bis der Geruch nach Phenylhydrazin verschwunden ist. Man erhält so die Verbindung nach dem Trocknen auf Thonteller in farb- und geruchlosem Zustande. Sie schmilzt zwischen 78—83°. Bei der Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz wurden gefunden:

| Berechnet                                  |       | Gefunden |         |
|--|-------|----------|---------|
| für $C_6H_3(OH)_3 + 3 C_6H_5NH \cdot NH_2$ |       | I.       | II.     |
| C  | 64.0  | 64.14    | — pCt.  |
| H  | 6.66  | 6.69     | — „     |
| N  | 18.66 | —        | 18.68 „ |

Dieses Additionsproduct ist nicht beständig, sondern zersetzt sich bald unter Braunfärbung. Die Analyse muss mit Bleichromat ausgeführt werden, da durch Mischen mit Kupferoxyd Zersetzung eintritt.

Dass diese Substanz wirklich nur eine salzartige Verbindung ist, beweist ihr Verhalten gegen Natronlauge, indem dadurch in der Kälte schon Phenylhydrazin abgespalten wird. Dieser Körper entspricht demnach dem Anilinphenolat und ähnlichen Verbindungen. Bemerkenswerth ist dabei, dass es Mylius (diese Berichte XIX, 1002) zwar gelang, Anilinverbindungen mit Hydrochinon, Brenzkatechin und Pyrogallussäure herzustellen, aber nicht mit Resorcin, welches sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, mit grösster Leichtigkeit mit Phenylhydrazin zu einem Salz verbindet.

1, 3, 5-Dis<sup>1)</sup>phenylhydrazophenol.

Behandelt man Phloroglucin in der Kälte oder in der Wärme in saurer Lösung mit Phenylhydrazin, so erhält man immer harzartige Condensationsproducte. Dagegen gelingt die Bildung eines dem Trioxim entsprechenden Körpers bei Anwendung von freiem Phenyl-

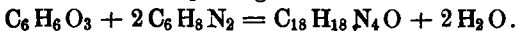
<sup>1)</sup> Der Name ist nach Analogie der Disazoverbindungen gebildet.

hydrazin, wobei nur zu bemerken ist, dass die Reaction nicht weiter als bis zum Eintritt von 2 Mol. Phenylhydrazin vorschreitet, aus Gründen, die später erörtert werden sollen.

Uebergiesst man das trockene Additionsproduct mit wenig absolutem Alkohol oder lässt das Gemisch von Phloroglucin, Phenylhydrazin und Alkohol, welches zur Darstellung der salzartigen Verbindungen dient, in einem gut verschlossenen Glase bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so lösen sich die Krystalle des Salzes allmählich wieder ganz auf, besonders wenn man die Masse bisweilen mit einem Glasstabe gut durcheinander rührt, zu gleicher Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkelorange bis braun. Nach 4 bis 6tägigem Stehen beginnt eine Abscheidung von harten prismatischen Krystallen, welche, auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen werden. Um sie vollständig von dem hartnäckig anhaftenden Phenylhydrazin zu befreien, krystallisirt man sie am besten einigemal aus heissem Toluol um, woraus sie in zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisiren. Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen gewinnen, wenn man den Alkohol im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure theilweise abdunsten lässt. Erwärmung ist jedoch zu vermeiden, da man sonst ein dickes, schwarzbraunes Oel erhält, welches nicht mehr krystallisirt. Die zweimal aus Toluol umkrystallisirte Verbindung stellt farb- und geruchlose Nadeln dar, welche zwischen  $143-144^{\circ}$  schmelzen. Bei der Analyse gab die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

|   | I.    | II.  | III.       |
|---|-------|------|------------|
| C | —     | —    | 70.54 pCt. |
| H | —     | —    | 6.21 „     |
| N | 18.46 | 18.5 | — „        |

Diese Zahlen stimmen für eine Verbindung mit 2 Mol. Phenylhydrazin, welche durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser entsteht:



Berechnet

|   |       |   |      |   |           |
|---|-------|---|------|---|-----------|
| C | 70.58 | H | 5.88 | N | 18.3 pCt. |
|---|-------|---|------|---|-----------|

Diese Verbindung ist ganz beständig und färbt sich erst nach längerem Liegen an der Luft schwach gelblich. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe. In Mineralsäure löst sie sich mit rothgelber Farbe, die beim Erhitzen unter völliger Zersetzung der Substanz schmutzig braun wird.

Es wurde nun versucht, ein drittes Molekül Phenylhydrazin einzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung in wenig heissem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten noch zwei Moleküle Phenylhydrazin zugesetzt und dann in einem verschlossenen Glase bei Seite gestellt.

Nach einiger Zeit krystallisirte jedoch wieder dieselbe Verbindung aus, wie aus der Schmelzpunktbestimmung und der Analyse hervorging. Auch beim directen Erwärmen der Verbindung mit Phenylhydrazin gelang es nicht, die gesuchte Verbindung zu erhalten.

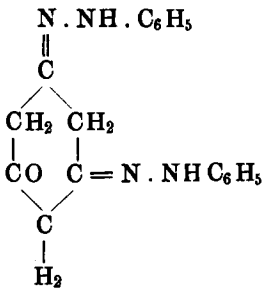
**Pentabenzoylverbindung.**

Zu deren Darstellung löst man die Diaphenylhydrazoverbindung in 10 pCt. Natronlauge, fügt Benzoylchlorid im Ueberschuss hinzu und schüttelt so lange tüchtig um, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die Benzoylverbindung in gelben, etwas harzigen Massen ab. Diese werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt, dann in absolutem Alkohol gelöst, mit wenig Thierkohle versetzt und am Rückflusskühler einige Zeit gekocht. Hierauf wird heiss filtrirt, beim Erkalten und langsamen Abdunsten des Alkohols scheidet sich die Benzoylverbindung in langgestreckten Prismen aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in vollkommen weissen, wohl ausgebildeten Prismen. Dieselben schmelzen bei 176°.

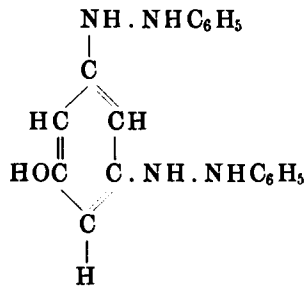
Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

| Berechnet   | Gefunden |           |
|---|----------|-----------|
| für C <sub>53</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> | I.       | II.       |
| N    6.78   | 7.14     | 6.99 pCt. |

Diese Verbindung ist krystallisirt in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser und verdünnter Natronlauge unlöslich und wird erst nach längerem Kochen mit concentrirter Natronlauge verseift. Aus der Entstehung einer Pentabenzoylverbindung geht hervor, dass bei der Condensation des Phenylhydrazins mit Phloroglucin das ursprünglich gebildete Hydrazon eine Umlagerung in eine Hydrazinverbindung des Phenols erleidet, weil erstere höchstens eine Tribenzoylverbindung liefern könnte:



Diaphenylhydrazon  
des Phloroglucins.



Diaphenylhydrazophenol.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die Ueberführung des Dishydrazins in eine Disazoverbindung geliefert.

## 1, 3, 5-Disphenylazophenol.

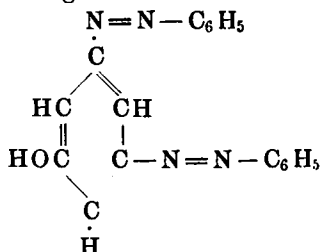
Löst man einen Theil des Disphenylhydrazophenols in ungefähr der 10fachen Menge Alkohol und setzt dann alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit momentan dunkel rothbraun. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man während einiger Minuten ganz gelinde und verdünnt dann sofort mit viel Wasser. Hierbei scheidet sich die Azoverbindung in rothbraunen Flocken ab, welche man am besten durch mehrmaliges Extrahiren mit Aether der Flüssigkeit entzieht. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Azoverbindung als rothbraune spröde krystallinische Kruste zurück. Beim Umkrystallisiren aus heissem Chloroform scheidet sich die Verbindung beim ganz langsamen Abdunsten des Lösungsmittels in schönen, rothen, stumpfen Nadeln ab, welche im reflectirten Lichte stahlblau erscheinen. Mitunter scheidet sich die Azoverbindung aus der ätherischen Lösung mit einer harzigen Verunreinigung ab, besonders wenn man die Eisenchloridverbindung in ziemlich concentrirter Lösung lange in der Wärme darauf einwirken lässt. Die Reinigung gelingt jedoch leicht mittelst des Natronsalzes.

Man löst die harzige Masse in heisser, verdünnter Natronlauge, worin sie vollständig mit rothbrauner Farbe löslich ist und kühlt rasch ab, wobei sich dann das Natronsalz in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen abscheidet. Durch Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure ist dann die Azoverbindung leicht rein zu erhalten. Dieselbe schmilzt zwischen 176—177°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

|   | Berechnet              | Gefunden |         |
|---|------------------------|----------|---------|
|   | für $C_{16}H_{14}N_4O$ | I.       | II.     |
| C | 71.54                  | 71.31    | — pCt.  |
| H | 4.63                   | 4.94     | — „     |
| N | 18.63                  | —        | 18.51 „ |

Die Azoverbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform etwas schwerer löslich. In verdünnter Natronlauge löst sie sich beim Kochen, beim Abkühlen scheidet sich dann das Natronsalz, wie oben schon erwähnt, in goldglänzenden Blättchen ab, das Natronsalz wird jedoch durch Behandeln mit Wasser schon zersetzt.

Dieser Azoverbindung kommt unzweifelhaft die Formel:



zu, womit auch die Existenz eines Natronsalzes, sowie die Bildung einer Monobenzoylverbindung im Einklang steht.

#### Benzoyläther der Azoverbindung.

Zu dessen Darstellung geht man am besten vom Natronsalz aus. Man löst dieses in verdünnter Natronlauge, setzt Benzoylchlorid zu und schüttelt tüchtig um. Hierbei scheidet sich der Benzoyläther pulverförmig ab. Derselbe ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther. Aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther scheidet er sich beim langsamen Verdunsten als sandiges rothbraunes Krystallpulver ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform erhält man ihn in rothen, feinen, federartigen Nadeln. Dieselben fangen bei  $138^{\circ}$  an zusammenzusintern und schmelzen dann zwischen  $148-150^{\circ}$ . Zur Analyse wurde die Substanz zuvor im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

|   | Berechnet<br>für $C_{25}H_{18}N_4O_2$ | Gefunden |       | pCt. |
|---|---------------------------------------|----------|-------|------|
|   |                                       | I.       | II.   |      |
| C | 73.89                                 | 73.70    | —     |      |
| H | 4.43                                  | 4.63     | —     | ›    |
| N | 13.79                                 | —        | 13.71 | ›    |

Der Benzoyläther ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, beim Kochen mit concentrirter wird er allmählich gelöst, indem er zugleich verseift wird.

Betrachtet man nun an der Hand der beschriebenen Thatsachen die Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phloroglucin abspielen, so ergibt sich Folgendes.

Zunächst verhält sich das Phloroglucin wie ein Phenol, indem es, ähnlich wie das Resorcin, eine salzartige Verbindung liefert.

Beim Stehen erleidet es indessen eine tautomere Umlagerung, in Folge deren sich successive ein und zwei Moleküle Phenylhydrazin damit verbinden. Blicke nun das Phloroglucin auch nach der Verbindung mit dem letzteren in der Ketonform bestehen, so wäre nicht einzusehen, weshalb sich nicht ebenso 3 Moleküle addiren können, wie dies beim Hydroxylamin der Fall ist. Man muss daher annehmen, dass von dem Augenblick ab, wo zwei Moleküle Phenylhydrazin aufgenommen worden sind, die Fähigkeit des Phloroglucins in der Ketonform zu existiren (vielleicht in Folge der grösseren Basicität der Verbindung) aufhört, wodurch selbstverständlich die Aufnahme eines dritten Phenylhydrazinmoleküles unmöglich wird.

#### Salzartige Verbindung des Resorcins mit Phenylhydrazin.

Reibt man ein Molekül fein pulverisirtes Resorcin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zusammen, so wird die Anfangs weiche, teigartige Masse nach kurzer Zeit unter bedeutender Wärmeentwicklung

vollständig hart, so dass man sie leicht pulverisiren kann. Löst man das Pulver in heissem Benzol, worin es leicht löslich ist, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung in feinen Nadeln aus. Dieselben werden sofort auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit wenig kaltem Benzol gewaschen, bis der Geruch nach Phenylhydrazin verschwunden ist. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man die Verbindung als feine, weisse, atlasglänzende Nadeln, welche bei 76° schmelzen. Die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

| Berechnet                          |       | Gefunden |       |       |
|------------------------------------|-------|----------|-------|-------|
| für $C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5NHNH_2$ |       | I.       | II.   | III.  |
| C                                  | 66.25 | 66.11    | —     | —     |
| H                                  | 6.74  | 6.85     | —     | —     |
| N                                  | 17.17 | —        | 17.58 | 17.35 |
|                                    |       |          |       | pCt.  |

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Auflösen von einem Molekül Resorcin in wenig Alkohol und Zusatz von zwei Molekülen Phenylhydrazin; nach einigem Stehen scheiden sich dann feine Nadeln aus, welche denselben Schmelzpunkt haben und bei der Analyse auch dieselben Zahlen geben, wie die auf die erstere Art gewonnene Verbindung. Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Natronlauge wird er unter Abscheidung von Phenylhydrazin augenblicklich zersetzt, auch Wasser scheint in dieser Weise spaltend zu wirken. Der Luft und dem Licht ausgesetzt, ist er unbeständig, indem er sich bald gelb, dann braun färbt und schliesslich zu einer zähen braunen Masse zerfliesst. Bei dieser Zersetzung entweicht Stickstoff und Ammoniak und die zurückbleibende schwarzbraune Masse riecht stark nach Benzol. Die Substanz hält sich also nur im Vacuumexsiccator unverändert. Die Analyse muss mit Bleichromat ausgeführt werden, da durch Mischen mit Kupferoxyd schon Zersetzung eintritt und Ammoniak abgespalten wird, wodurch natürlich fehlerhafte Resultate erzielt würden.

Lässt man eine wässrige Lösung von einem Molekül Resorcin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin und zwei Molekülen Essigsäure in einem gut verschlossenen Glase vor Licht geschützt bei einer Temperatur von 4—5° stehen, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelorange und scheidet nach 6- bis 8-tägigem Stehen eine braune Masse ab, zu gleicher Zeit tritt eine Gasentwicklung auf, die beim Öffnen der Stopfen mit Gewalt herausgeschleudert wird. Es scheint, dass hier dieselbe Zersetzung vor sich geht, wie bei der krystallisirten Verbindung beim Liegen an der Luft. Eine alkoholische Lösung der Verbindung bleibt jedoch unverändert und ohne sich merklich dunkler zu färben. Die Bildung eines einfachen Condensationsproductes, wie es das Phloroglucin liefert, konnte demnach beim Resorcin nicht constatirt werden.