

417. A. Michaelis: Ueber anorganische Derivate des Phenylhydrazins.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die mit Sauerstoff verbundenen Reste der Aldehyde und Ketone haben bekanntlich die Eigenschaft sehr leicht an Stelle von zwei Wasserstoffatomen in das Phenylhydrazin einzutreten. Es schien mir nicht uninteressant zu untersuchen, ob diese Eigenschaft allein kohlenstoffhaltigen Resten zukommt, oder ob auch solche, die nur andere Elemente enthalten, hierzu befähigt sind. Bei meinen in dieser Richtung angestellten Versuchen hat sich ergeben, dass besonders leicht das Thionyl, $=SO$, das zweiwerthige Radical des Thionylchlorides, diese Eigenschaft zeigt, während andere Radicale nicht oder doch schwer in das Hydrazin einzuführen sind. Ich habe zunächst die sehr schönen und beständigen Thionylderivate näher untersucht.

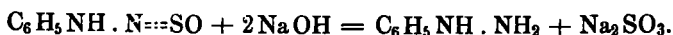
Thionylphenylhydrazon, $C_6H_5NH \cdot N=SO$.

Thionylchlorid wirkt sehr heftig auf Phenylhydrazin ein, so dass man die Reaction durch starkes Verdünnen mit Aether mässigen muss. Am besten löst man 100 g Phenylhydrazin (3 Mol.) in 500 cbcm wasserfreien Aether und fügt allmählich unter sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser und fortwährendem Umschütteln 42 g $SOCl_2$ (1 Mol.) in dem doppelten Volum reinen Aether gelöst hinzu. Unter lebhaftem Zischen scheidet sich dabei salzsaures Phenylhydrazin als weisse, feste Masse so reichlich aus, dass der Kolbeninhalt zuletzt breiförmig erstarrt. Gegen Ende der Reaction nimmt die Masse eine röthliche Farbe an, die jedoch zunächst beim Umschütteln wieder verschwindet, bis beim letzten Zusatz des Thionylchlorides diese Färbung bleibend hervortritt. Man destillirt alsdann den Aether aus dem Wasserbade ab und wäscht den festen, gelbweissen Rückstand mit lauwarmem Wasser so lange aus, bis das Filtrat nur noch wenig durch Silbernitrat getrübt wird. Die etwas weiche auf dem Filter befindliche Masse wird nun einige Mal mit Alkohol gewaschen, zwischen Papier abgepresst und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt dann sofort das Thionylphenylhydrazon in schön ausgebildeten, gelben Krystallen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol völlig rein sind. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	46.75	46.76	47.03	—	—	
H	3.88	3.83	4.10	4.01	3.82 ¹⁾	›
N	18.18	18.28	18.47	—	—	›
S	20.78	20.73	20.60	—	—	›

Das Thionylphenylhydrazon bildet dicke, schwefelgelbe Prismen und zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heissem Alkohol und wird am besten aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt. Es schmilzt bei 105° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, höher erhitzt zersetzt es sich unter Zischen und lebhafter Gasentwicklung, ist also nicht unzersetzt destillirbar. Dagegen ist die Verbindung leicht und vollständig mit Wasserdämpfen flüssig.

Von verdünnter Salzsäure wird das Thionylphenylhydrazon fast gar nicht und auch von heisser, concentrirter Salzsäure nur sehr allmählich angegriffen. Es ist also viel beständiger als Aethyliden- und Acetonphenylhydrazon, die schon durch verdünnte Salzsäure in ihre Componenten übergeführt werden. Von alkalischen Flüssigkeiten wird es dagegen leicht zersetzt. Uebergiesst man das Thionylphenylhydrazon mit mässig verdünnter Natronlauge, so löst es sich anfangs mit gelber Farbe klar auf; bald aber trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich unter Entfärbung derselben Phenylhydrazin ab, während die wässrige Lösung schwefligsaures Natrium enthält.



Diese Reaction verläuft so glatt, dass man mittelst derselben den Schwefelgehalt leicht quantitativ bestimmen kann. Es wurde dazu eine gewogene Menge Substanz in reiner, mittelst Natrium erhaltener Natronlauge gelöst, durch Kochen das abgeschiedene Phenylhydrazin mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, der Rückstand mit Brom oxydirt und die gebildete Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt. Ich fand so 20.6 pCt. Schwefel, während sich 20.78 pCt. berechnen, und durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr wie oben angegeben 20.73 und 20.60 pCt. erhalten wurden.

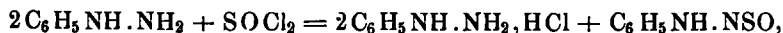
Versetzt man eine ätherische Lösung der Verbindung mit einer solchen von Brom (oder von Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst), so scheidet sich sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag in grosser Menge aus, der durch Abfiltriren und Waschen mit reinem

¹⁾ Diese Zahlen wurden bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode des Hrn. Gerresheim erhalten.

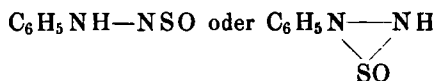
Aether leicht rein erhalten werden kann. Derselbe ergab sich seinem Schmelz- resp. Zersetzungspunkte¹⁾ von 63.5° , sowie seinen charakteristischen chemischen Eigenschaften nach als Diazobenzolperbromid $C_6H_5N=NBr_3$, so dass also sämtlicher Schwefel leicht abgespalten wird (im Filtrat in Form von Schwefelsäure nachweisbar), während die ganze Configuration des Moleküls keine wesentliche Aenderung erleidet. Um festzustellen, welche Producte bei der Zersetzung der Verbindung durch Erhitzen gebildet werden, wurde eine grössere Menge derselben nach und nach in einem Apparat zersetzt, der das Auffangen der gebildeten flüssigen und gasförmigen Producte gestattete. Die erhaltene Flüssigkeit, die durch nochmalige Destillation zunächst von etwas unverändert übergegangener Substanz befreit werden musste, ergab sich im Wesentlichen als ein Gemisch von wenig Wasser, von Phenylsulfid und Phenyldisulfid. Das viel niedriger siedende Thio-phenol war nicht vorhanden. Die Gase bestanden vorwiegend aus Stickstoff und aus etwas Schwefeldioxyd. Danach verläuft die Zersetzung also wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das Thionylphenylhydrazon enthält, wie aus der Bildung desselben und aus der Zersetzung durch Alkali hervorgeht, sicher die Thionylgruppe SO. Die Bildung der Verbindung verläuft entsprechend den verbrauchten Mengen von Phenylhydrazin und Thionylchlorid nach der Gleichung:



und durch Zersetzung derselben mit Alkali wird wie oben angegeben unter Regenerirung von Phenylhydrazin der Rest SO als schwefligsaures Salz abgespalten. Es war jedoch fraglich, ob dieser Rest in dem Phenylhydrazin die beiden Amidwasserstoffatome oder nur eines derselben und das Imidwasserstoffatom ersetzt, d. h. ob der Verbindung die Constitution



zukommt.

Letztere Formel schien mir anfangs deswegen wahrscheinlicher zu sein, weil sich das Thionyl als der Rest der symmetrischen schwefligen Säure betrachten lässt, und Säurereste im Phenylhydrazin entweder nur ein Wasserstoffatom der Amidgruppe oder eines derselben und das Imidwasserstoffatom ersetzen (z. B. $C_6H_5NH.NH.C_2H_3O$ und $C_6H_5N(C_2H_3O.NH.C_2H_3O)$). Um dies zu entscheiden, unter-

¹⁾ Dieser in der Literatur, so viel mir bekannt, nicht angegebene Schmelzpunkt des Diazobenzolperbromides lässt sich leicht und scharf beobachten.

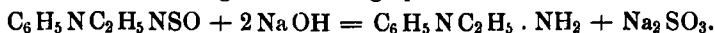
suchte ich die Einwirkung von Thionylchlorid- auf α -Aethylphenylhydrazin, wodurch nur eine, der ersten der obigen Formel entsprechende, Verbindung erhalten werden konnte.

Thionyläthylphenylhydrazon, $C_6H_5NC_2H_5 \cdot N=SO$.

Auch auf das Aethylphenylhydrazin wirkt das Thionylchlorid sehr heftig ein. Man verdünnt daher auch hier die Base mit etwa dem zehnfachen Volum wasserfreien Aethers und lässt die berechnete Menge gleichfalls mit Aether verdünnten Thionylchlorids unter guter Kühlung wie oben angegeben hinzufliessen. Aus der erhaltenen bräunlichen Masse, kann das Hydrazon nicht in derselben Weise wie bei der vorher beschriebenen Verbindung isolirt werden, da dasselbe flüssig ist. Man versetzt deshalb das Reactionsproduct mit Wasser, schüttelt kurze Zeit bis sich das salzsaure Aethylphenylhydrazin gelöst hat, hebt die ätherische Schicht ab und entfernt den Aether durch Destillation aus dem Wasserbade. Das als dunkle Flüssigkeit hinterbleibende Hydrazon wird durch Destillation mit Wasserdämpfen unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure gereinigt, wobei es als rothgelbes Oel langsam aber vollständig überdestillirt. Das Destillat wird mit ganz niedrig siedendem Petroleumäther¹⁾ ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Petroleumäther durch Destillation entfernt. Das zurückbleibende (zuletzt noch im luftverdünnten Raum erwärmte) Oel erwies sich einer Schwefelbestimmung nach als rein.

	Berechnet	Gefunden
S	17.58	17.27 pCt.

Das Thionyläthylphenylhydrazon ist eine in dicker Schicht roth, in dünner gelb aussehende ölige Flüssigkeit, von eigenthümlichem aromatischen Geruch, der an den der Acetonverbindungen secundärer Hydrazone erinnert. Es ist nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig, jedoch bei weitem beständiger in der Wärme als das Thionylphenylhydrazon. Mit Wasserdämpfen ist es wie angegeben ganz ohne Zersetzung flüchtig. Von Säuren wird es wie das Thionylphenylhydrazon nur sehr wenig verändert, von Alkalien jedoch glatt in Aethylphenylhydrazin und schwefligsaures Salz gespalten:



Das Einwirkungsproduct von Thionylchlorid auf Aethylphenylhydrazin verhält sich also chemisch genau so, wie das von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin, so dass beide auch gleiche Constitution haben müssen. Da nun für das Derivat des Aethylphenylhydrazins

¹⁾ Aethyläther ist dazu nicht so geeignet, weil eine solche Lösung des Hydrazons sich leicht verändert.

nur die Constitutionsformel $C_6H_5NC_2H_5 \cdot N=SO$ möglich ist, so muss auch dem des Phenylhydrazins die Formel $C_6H_5NH \cdot NSO$ zukommen ¹⁾.

Die Thatsache, dass sich in das Phenylhydrazin das Thionyl SO ²⁾ in ähnlicher Weise wie ein Aldehydrest einführen lässt, scheint mir auch für die Natur der schwefligen Säure nicht ohne Wichtigkeit zu sein. Für die (hypothetische) schweflige Säure H_2SO_3 ist bekanntlich die Constitution $H \cdot SO_2 \cdot OH$ so gut wie sicher nachgewiesen. Darnach erscheint dieselbe (wie schon Odling hervorgehoben) als eine Aldehydsäure, die sich zur Schwefelsäure genau so verhält, wie Acetaldehyd zur Essigsäure. Bei der Condensation von Aldehyden mit Phenylhydrazin tritt nun der mit einem Atom Sauerstoff verbundene Rest in das Hydrazin ein; bei der schwefligen Säure würde dies demnach der Rest $H \cdot SO \cdot OH$ sein. Dieser verhält sich nun aber zu dem Thionyl SO genau so, wie sich die hypothetische, schweflige Säure $H \cdot SO_2 \cdot OH$ zu dem Anhydrid SO_2 verhält, oder das Thionyl lässt sich als das Anhydrid eines Aldehydrestes betrachten.

Andererseits ist das Thionyl auch das Radical der symmetrischen schwefligen Säure $SO < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$, die ja in Form ihres Aethylesters sicher bekannt ist. Die Thatsache nun, dass sich das Thionyl in die Amidogruppe des Phenylhydrazins wie ein Aldehydrest einführen lässt, entscheidet dafür, dass die Aldehydnatur desselben überwiegt. Andererseits ergibt sich aus dieser Betrachtung auch umgekehrt, dass die Auffassung der Verbindung $C_6H_5NH \cdot NSO$ als Hydrazon in der Natur der Gruppe SO ihre Berechtigung hat, und dass sich anorganische Verbindungen, die sich ihrer Constitution nach mit den Aldehyden vergleichen lassen, ihren Reactionen nach auch als solche verhalten.

Es erscheint mir unter diesem Gesichtspunkt das Studium der Einwirkung von $SOCl_2$ auf organische Verbindungen (zunächst etwa

¹⁾ Den beschriebenen Hydrazonen entsprechende Selenverbindungen scheinen nicht zu existiren, da selenige Säure von Phenylhydrazin sowohl wie von Aethylphenylhydrazin sofort unter Abscheidung von Selen reducirt wird.

²⁾ Die Frage, ob diesem die Constitution $=SO$ oder $-S-O-$ zukommt, lasse ich hier unberücksichtigt, halte jedoch die erstere Formel für die richtigere.

auf Ketone und auf Basen) nicht ohne Interesse zu sein, und ich werde dasselbe daher etwas näher verfolgen. Ebenso gedenke ich auch die Einwirkung anderer organischer Chloride auf Phenylhydrazin untersuchen zu lassen.

Aachen, den 9. August 1889.

418. A. Michaelis und C. Claessen: Ueber unsymmetrische secundäre aromatische Hydrazine mit ungesättigten Alkoholradicalen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Emil Fischer und O. Knoevenagel¹⁾ haben früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin vorwiegend das symmetrische Allylphenylhydrazin entsteht, während durch Einwirkung der Bromide der gesättigten Alkoholradicale auf das Hydrazin vorwiegend unsymmetrische oder α -substituirte Phenylhydrazine gebildet werden. Da nun von Philips und dem Einen von uns²⁾ früher nachgewiesen worden ist, dass durch Einwirkung der zuletzt genannten Bromide auf Natriumphenylhydrazin nur die α -Alkylphenylhydrazine entstehen, so schien es uns nicht uninteressant zu sein, die Einwirkung des Allylbromides auf Natriumphenylhydrazin zu untersuchen, wodurch voraussichtlich das α -Allylphenylhydrazin entstehen musste. Das eigenthümliche Verhalten der so gewonnenen Base bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd veranlasste uns, auch die durch Reduction von Allylphenylnitrosamin, $C_6H_5NC_3H_5 \cdot NO$, entstehende Base, die sicher das α -Allylphenylhydrazin darstellen musste, zu untersuchen, sowie unsere Versuche auch auf das Styrylphenylhydrazin, $C_6H_5N(C_3H_4, C_6H_5)NH_2$ auszudehnen.

1. α -Allylphenylhydrazin.

Zur Darstellung dieser Base haben wir 1. die Reduction von Allylphenylnitrosamin, 2. die Einwirkung von Allylbromid auf Natriumphenylhydrazin und 3. die Einwirkung derselben Substanz auf Phenylhydrazin untersucht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 194.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 266.