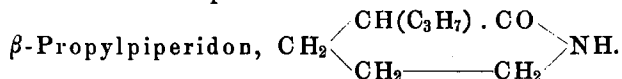


geführt, so geht schon bei 156° ein gelbgefärbtes Product über, das bald zu verfilzten, weichen, glänzenden Nadeln erstarrt. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus 30 Theilen kochenden Ligroins; die noch warm filtrirte Lösung trübt sich beim Erkalten und scheidet allmählich flache, schneeähnliche Nadeln ab. Sie sind leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln und schmelzen bei 59° (uncorr.). Der Analyse nach ist der Körper:



Berechnet für C ₈ H ₁₅ NO		Gefunden		
		I.	II.	
C	68.09	67.83	—	pCt.
H	10.64	10.79	—	»
N	9.93	—	10.32	»

β-Propylpiperidon giebt in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid ein äusserst hygroskopisches Doppelsalz in gelblichen Oeltröpfchen, die im Vacuum oder nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure eine blättrige Structur annehmen, in freier Luft jedoch sofort zerfliessen; mit Platinchlorid erhält man eine Trübung, wonach das entstandene Doppelsalz sich als eine ölige Substanz ausscheidet, die erst nach längerem Stehen im Vacuum etwas erstarrt, in freier Luft jedoch ziemlich schnell zerfliesst. Die beiden Salze sind ausserdem leicht löslich in Alkohol und Aether.

607. Arnold Reissert und W. Kayser: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Oxysäuren und deren Ester II.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCCIV.]

(Eingegangen am 20. December.)

In einer kurzen Mittheilung über den gleichen Gegenstand¹⁾ haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Oxyisobuttersäure und auf Mandelsäure beschrieben und gezeigt, dass hierbei zwei Körper erhalten werden, welche die Zusammensetzung des α-Oxyisobuttersäure-resp. Mandelsäurephenylhydrazids besitzen, sich aber insofern nicht wie wahre Phenylhydrazide verhalten, als sie weder von Alkalien

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2924.

noch von concentrirter Salzsäure bei hoher Temperatur in Säure und Phenylhydrazin gespalten werden. Diese Körper wurden daher als Pseudophenylhydrazide bezeichnet.

Wir haben nun im Anschluss an die beschriebenen Versuche die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mandelsäure und deren Aethyl-ester weiter studirt und wollen die Ergebnisse unserer Versuche, welche allerdings nicht den gewünschten Erfolg gehabt haben, hier in aller Kürze mittheilen.

Was zunächst die Reaction zwischen freier Mandelsäure und Phenylhydrazin betrifft, so führt dieselbe nur dann zur glatten Bildung von Mandelsäurepseudophenylhydrazid, wenn man die Einwirkung rasch (d. h. in etwa einer Stunde) zu Ende führt. Erhitzt man dagegen die Componenten einen Tag lang auf eine Temperatur von 150° , wobei fortwährend Gasentwicklung stattfindet, so erhält man beim Umkrystallisiren aus Wasser ein Product, welches zwischen 140 und 166° schmilzt und durch Umkrystallisiren in keiner Weise von constantem Schmelzpunkt erhalten werden konnte. Nach vielfachen vergeblichen Versuchen zur Trennung des offenbar hier vorliegenden Gemisches wurde dasselbe mit Essigsäureanhydrid gekocht. Hierbei blieb ein Theil ungelöst. Derselbe erwies sich nach dem Umkrystallisiren als das bereits beschriebene Mandelsäurepseudophenylhydrazid vom Schmelzpunkt 182° ¹⁾. Die Essigsäureanhydridlösung lieferte beim Eingiessen in Wasser einen zweiten Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 146° schmolz. Der Körper charakterisirte sich durch die Analyse, sowie durch die glatte Spaltung in Mandelsäure und Anilin, welche er beim Erhitzen mit Salzsäure erleidet, und endlich durch die glatte Bildung beim Erhitzen von Mandelsäure und Anilin als das bisher nicht beschriebene

Mandelsäureanilid, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NHC_6H_5$.

Analyse:

	Theorie		Versuch				pCt.
			I.	II.	III.	IV.	
C ₁₄	168	74.01	73.22	73.74	—	—	
H ₁₃	13	5.73	6.10	6.33	—	—	»
N	14	6.17	—	—	6.50	6.65	»
O ₂	32	14.09	—	—	—	—	»
	227	100.00.					

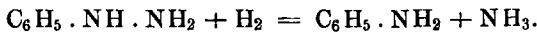
Eine Moleculargewichtsbestimmung, nach der Raoult'schen Methode in Eisessiglösung ausgeführt, ergab:

Theorie	Versuch
227	229

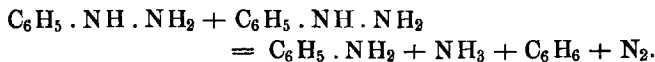
¹⁾ l. c. 2928.

Das Mandelsäureanilid krystallisirt aus Wasser in schönen, irisirenden Blättchen, welche, wie erwähnt, bei 146° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, schwer in Ligroin, welches die Substanz aus der Benzol- und Chloroformlösung ausfällt. In Eisessig löst sich der Körper schon in der Kälte spielend leicht auf.

Was die Entstehung des Mandelsäureanilids bei der beschriebenen Reaction betrifft, so beruht dieselbe offenbar auf einer Spaltung des Phenylhydrazinmoleküls unter Bildung von Anilin, welches dann weiter mit der Mandelsäure resp. dem zuvor entstandenen Pseudophenylhydrazid reagirt. Die Bildung von Anilin aus dem Phenylhydrazin ist bereits mehrfach beobachtet worden, sie tritt ein, wenn dem Phenylhydrazin bei höheren Temperaturen Gelegenheit zur Wasserstoffaufnahme gegeben wird. Das Phenylhydrazin wirkt in einem solchen Falle als Oxydationsmittel, indem es unter Wasserstoffaufnahme in Anilin und Ammoniak zerfällt:



Als die Wasserstoff abgebende Substanz muss in diesem Falle gleichfalls Phenylhydrazin bzw. der im Pseudophenylhydrazid enthaltene Phenylhydrazinrest angesehen werden, d. h. 2 Moleküle Phenylhydrazin reagiren in folgender Weise aufeinander:



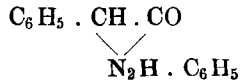
Es muss also bei der Reaction Benzol gebildet werden, und es gelang uns in der That, dadurch, dass wir Mandelsäure und Phenylhydrazin im Oelbade längere Zeit am absteigenden Kühler auf 150° erhitzten, in dem übergelassenen Destillate, welches heftig nach Ammoniak roch, Benzol nachzuweisen, welches an seinem Geruch und dem Siedepunkt als solches erkannt wurde.

Ein Versuch, die beschriebene Spaltung der Molekel des Phenylhydrazins durch Erhitzen dieser Base für sich auf 150° zu erzielen, ergab insofern das erwartete Resultat, als in der That das Auftreten von Anilin, Ammoniak und Benzol hierbei mit Sicherheit constatirt werden konnte, doch waren diese Substanzen nach 1 tägigem Erhitzen nur erst in sehr geringer Menge gebildet worden, während sich nach Zusatz von Mandelsäure schon nach wenigen Stunden reichlich Ammoniak und Benzol entwickeln und eine beträchtliche Menge von Mandelsäureanilid entsteht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mandelsäure-äthylester.

Die Componenten wurden bei den verschiedensten Temperaturen mit und ohne Verdünnungsmittel zur Reaction gebracht, doch konnte in keinem Falle der nach Analogie der Einwirkung von Phenylhy-

drazin auf Milchsäureäther¹⁾ zu erwartende Phenylhydrazidphenyl-
easigsäureäther erhalten werden. Das Reactionsproduct zeigte nach
dem Umkrystallisiren aus Wasser den unscharfen Schmelzpunkt 165—166°
und ergab Zahlen, welche auf das innere Anhydrid der Phenylhydra-
zidophenyleessigsäure,



stimmen, doch konnte eine völlige Reinigung dieser Verbindung in
keiner Weise erzielt werden.

Analyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₄	168	75.00	75.05	—	»
H ₁₂	12	5.36	5.11	—	»
N ₂	28	12.50	—	12.49	»
O	16	7.14	—	—	»
	224	100.00			

Daneben entstanden stets wechselnde Mengen von Mandelsäurepseudophenylhydrazid und von Benzylidenphenylhydrazin (Schmp. 153°).

Alle Versuche, von dem Mandelsäurepseudophenylhydrazid aus zu
Derivaten zu gelangen, welche die Constitution desselben hätten klarlegen
können, schlugen fehl. Nur Benzoylchlorid lieferte ein gut fassbares,
schön krystallisirtes Dibenzoylderivat, welches, aus Alkohol um-
krystallisirt, in weissen Nadelchen vom Schmp. 208° erhalten wurde.
Die Analyse gab auf die Formel C₂₈H₂₂N₂O₄ stimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₂₈	336	74.67	74.73	—	»
H ₂₂	22	4.89	5.12	—	»
N ₂	28	6.22	—	6.19	»
O ₄	64	14.22	—	—	»
	450	100.00			

Wendet man gleiche Moleküle des Pseudophenylhydrazids und
Benzoylchlorid an, so entsteht immer nur das Dibenzoylderivat, während
ein Theil des Phenylhydrazids unverändert bleibt.

Das Dibenzoylmandelsäurepseudophenylhydrazid lässt
sich im Gegensatz zu seiner Muttersubstanz leicht spalten in Benzoë-
säure, Mandelsäure und Phenylhydrazin. Diese Spaltung findet schon
beim Kochen der Substanz mit Barytwasser statt.

¹⁾ l. c. 2925.

Endlich sei noch erwähnt, dass auch das Mandelsäurepseudo-phenylhydrazid gleich dem entsprechenden Derivat der α -Oxyisobuttersäure ¹⁾ mitsalpetriger Säure behandelt ein Nitrosoprodukt liefert, welches jedoch wenig beständig ist; es zersetzt sich bei circa 70° und ist eine Säure, deren Schwermetallsalze äusserst unbeständig sind. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die erwartete Formel $C_{14}H_{13}N_3O_3$ stimmen:

	Theorie		Versuch
C_{14}	168	61.99	62.01 pCt.
H_{13}	13	4.80	4.93 »
N_3	42	15.50	— »
O_3	48	17.71	— »
	<hr/>	<hr/>	
	271	100.00.	

608. R. Hirsch: Ueber eine neue Synthese mittelst Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. Dezember.)

Seit Jahresfrist etwa wird von mehreren Fabriken synthetisches Phenol in Verkehr gebracht, welches zumal in der Medicin Anwendung findet. Dasselbe wird angeblich durch die Kalischmelze aus Benzolsulfosäure dargestellt. Neben diesem Verfahren schien die Zersetzung von Diazobenzolsalzen durch Kochen Aussicht auf technische Durchführbarkeit zu bieten.

Ich habe eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung unternommen, indessen niemals auch nur annähernd eine der Theorie entsprechende Ausbeute erhalten. Das Aufsuchen der Nebenproducte führte mich zu der Auffindung des im folgenden beschriebenen, unter Patentschutz (P. A. H. 10104) stehenden Verfahrens.

10 g Anilin wurden in 30 g Salzsäure von 30 pCt. und 200 ccm Wasser gelöst, und durch Zusatz einer Lösung von 7.5 Natriumnitrit in 50 ccm Wasser, ohne weitere Kühlung, diazotirt. Die erhaltene Lösung wurde auf 50° erwärmt, bis sämtliche Diazoverbindung zerstört war, was 2 Stunden dauerte und in der Weise nachgewiesen wurde, dass beim Vermischen mit einer alkalischen β -Naphtholsulfo-

¹⁾ l. c. 2927.