

Acetanilid rothviolet. — Propionanilid blutroth. — Oxanilsäure-ester fuchsinroth. — Oxanilid violett. — Oxalacetanilid fuchsinroth. — Benzanilid violett. — Symmetrischer Diphenylharnstoff blauviolett. — Symmetrischer Aethylphenylharnstoff rosenroth. — Unsymmetrischer Aethylphenylharnstoff kirschroth. — Acetylhydrazobenzol blutroth. — Acetyl-*o*-Toluidin kirschroth. — Dibenzoyl-*m*-Phenylendiamin blutroth. — Benzoyltetrahydrochinolin blutroth. — Acetyltetrahydrochinolin rosenroth.

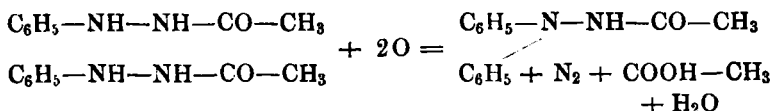
Einen Theil der untersuchten Substanzen verdanke ich der Freundlichkeit der HHrn. Prof. E. Fischer und Prof. W. Wislicenus. Bei der Darstellung der übrigen hat mich Hr. Vogel unterstützt, wofür ich ihm bestens danke.

62. Julius Tafel: Zur Kenntniss der Säurehydrazide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die Säurederivate der primären Hydrazine, welche nur ein Säureradical enthalten, werden leicht oxydirt und reduciren alkalische Kupferlösung schon bei gelindem Erwärmen¹⁾. Ich habe beobachtet, dass auch eine Kupferacetatlösung beim Kochen mit Acetylphenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung Kupferoxydul abscheidet. Dabei entsteht in reichlicher Menge ein krystallisirender Körper $C_{14}H_{14}N_2O$, welcher durch seine Farbenreactionen meine Aufmerksamkeit auf sich zog. Die Untersuchung des Productes ergab das überraschende Resultat, dass in ihm das Acetyldiphenylhydrazin vorliegt. Es wird also bei der Oxydation ein Molekül Acetylphenylhydrazin unter der Stickstoffentwicklung zerstört, es bildet sich Essigsäure und der Benzolkern tritt an das nicht acetylrte Stickstoffatom eines zweiten Moleküls Acetylphenylhydrazin:



Auf dieselbe Weise habe ich aus dem Monobenzoylphenylhydrazin das von Emil Fischer beschriebene Benzoyldiphenylhydrazin²⁾

¹⁾ Emil Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 130.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 171.

erhalten, und nach Versuchen, über welche ich in Bälde gemeinschaftlich mit Herrn cand. chem. Boelsing berichten werde, scheint die eigenthümliche Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein.

Acetyldiphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2 = N-NH-CO-CH_3$.

Die Oxydation des Acetylphenylhydrazins kann in wässriger und alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Die Ausbeute wird am grössten, wenn man 1 Molekül Acetylproduct in der 10 fachen Menge Alkohol löst und zu der kochenden Lösung etwas mehr als 2 Moleküle feinzerriebenes neutrales Kupferacetat auf einmal zusetzt. Unter stürmischer Gasentwicklung tritt die Reaction ein und ist nach viertelstündigem Kochen beendet. Zugleich tritt Geruch nach Essigsäure, Essigester und Aldehyd auf. Es wird vom Kupferoxydul abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Product krystallinisch ab. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt bis zu 80 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden
C	74.34	74.49 pCt.
H	6.19	6.50 »
N	12.39	12.47 »

Denselben Körper erhielt ich durch Kochen von Diphenylhydrazin mit Eisessig.

Das Acetyldiphenylhydrazin ist in Wasser auch beim Kochen kaum löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In warmem Alkohol und Eisessig löst es sich leicht und krystallisirt beim Erkalten in dünnen, büschelförmig vereinigten, glänzenden Nadeln. In Aether und Ligroïn ist der Körper schwer löslich, leichter in warmem Benzol, Chloroform und Aceton. Die reine Verbindung schmilzt bei 184° und ist unzersetzt destillirbar.

Wird das Acetyldiphenylhydrazin mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat erwärmt, so entsteht eine intensiv violette Färbung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz unter schwacher Grünfärbung, welche beim Erwärmen oder auf Zusatz eines Oxydationsmittels in ein schönes Blau übergeht.

Beim Erhitzen des Acetylproductes mit Alkohol und Salzsäure auf 100° im Rohr wird das grüne, schwerlösliche Salz eines violetten Farbstoffs gebildet. Daneben treten Diphenylhydrazin und Diphenylamin in reichlicher Menge auf. Die Bildung des Farbstoffes bei der Spaltung kann vermieden werden, wenn man der alkoholischen Salzsäure Zinnchlorür zusetzt. Es entsteht dann als Hauptproduct Diphenylhydrazin und daneben etwas Diphenylamin.

Benzoyldiphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2 = N-NH-CO-C_6H_5$.

Die Oxydation des Benzoylphenylhydrazins geschieht in siedender alkoholischer Lösung. Die beim Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Reaktionsmasse wird zur Entfernung des reichlich auftretenden Benzoësäureesters mit Wasserdampf destillirt. Das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	79.17	79.20 pCt.
H	5.56	5.96 »
N	9.72	9.62 »

Das Product ist identisch mit dem von Emil Fischer¹⁾ aus Diphenylhydrazin und Benzoylchlorid erhaltenen Körper.

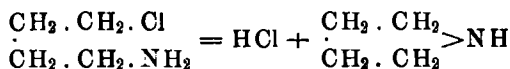
Bei der vorliegenden Arbeit hat mich Herr cand. chem. Ignatz Vogel in dankenswerther Weise unterstützt.

63. S. Gabriel: Ueber ϵ -Chloramylamin und eine Synthese des Piperidins.

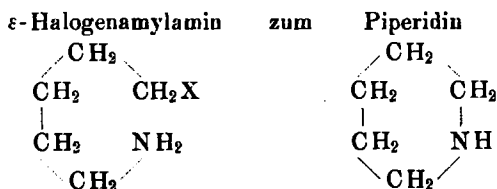
[Aus dem Berliner Univ.-Laborator. No. DCCCLXXIII.]

(Vorgetragen vom Verfasser am 25. Januar.)

Nachdem sich gezeigt hatte, dass δ -Chlorbutylamin bei der Destillation mit verdünnter Kalilauge fast quantitativ nach der Gleichung



in Pyrrolidin übergeht²⁾, konnte man erwarten, auf ähnlichem Wege von einem



zu gelangen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 178.

²⁾ Gabriel, diese Berichte 24, 3231.