

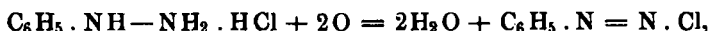
und Abscheidung von metallischem Kupfer destillirt mit den Wasserdämpfen ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches im Wasser zu Boden sinkt. Dasselbe erwies sich durch seinen Siedepunkt von 132° als Chlorbenzol. Die Ausbeute an destillirtem Product betrug $9 \text{ g} = 86.4 \text{ pCt.}$ der Theorie.

In der gleichen Weise konnten wir aus Phenylhydrazin Brom- resp. Jodbenzol gewinnen. Die Ausbeuten sind hier jedoch schlechter, indem wir bei ersterem nicht über 60 pCt. , bei letzterem nicht über 20 pCt. der Theorie erhielten.

In der Reihe der Tolyhydrazine etc. liess sich die Reaction mit gleichem Erfolge ausführen.

Auch durch Cyan konnten wir den Hydrazinrest ersetzen; wir erhielten jedoch aus Phenylhydrazin nur bis zu 10 pCt. Benzotrinitril.

Was den Verlauf der Reaction anbelangt, so bildet sich durch Oxydation des salzsauren Phenylhydrazines höchst wahrscheinlich zuerst Diazobenzolchlorid:



welches dann nach bekannten Reactionen entweder durch entstandenes Kupferchlorür oder metallisches Kupfer unter Abspaltung von Stickstoff in Chlorbenzol übergeht.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

**158. L. Gattermann, Ed. S. Johnson und R. Hölzle:
Zur Kenntniss der Säurehydrazide.**

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte, pag. 413, berichtet Julius Tafel unter obigem Titel über Oxydationsproducte der Säurehydrazide, welche er aus letzteren durch Behandlung mit Kupferacetat gewonnen hat. Auch wir haben seit fast einem Jahre diese Reaction, wengleich mit einer geringen Modification, untersucht und wollen im Nachfolgenden unsere Resultate mittheilen.

Unsere Versuche gingen von der folgenden Ueberlegung aus: Wie bekannt, lassen sich primäre Amine resp. Diazoverbindungen in eine grosse Anzahl von anderen Körperklassen überführen. Es ist jedoch noch nicht gelungen, die Amido- resp. Diazogruppe durch die Aldehydgruppe resp. einen Ketonrest zu ersetzen. Nun ist bereits in der Literatur ein Körper beschrieben, welcher die Umwandlung von Anilin in Acetophenou wohl ermöglichen könnte. E. Fischer erhielt näm-

lich durch Oxydation von Acetylphenylhydrazin mit Quecksilberoxyd eine Substanz, die aller Wahrscheinlichkeit nach Acetyldiazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot CO \cdot CH_3$, darstellt. In dieser Verbindung wäre nur der Stickstoff zu eliminiren und das oben gesteckte Ziel wäre erreicht. Aus den entsprechenden Formylverbindungen müssten sich dann Aldehyde gewinnen lassen. Wir haben mit diesen Verbindungen eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, dieselben z. B. mit Kupferpulver, Kupferoxydul etc. behandelt, jedoch ohne Erfolg. Wir haben dann versucht, die Oxydation unter solchen Bedingungen auszuführen, unter denen sich sofort Stickstoff abspalten konnte. Da diese letztere Reaction durch Kupferoxydul resp. Kupfer sehr erleichtert wird, so lag der Gedanke nahe, ein Kupferoxydsalz als Oxydationsmittel anzuwenden. Bei Gelegenheit dieser Versuche wandten wir auch ammoniakalische Kupferlösungen an; wir erhielten hierbei zwar nicht die gewünschten Aldehyde und Ketone, sondern die Reaction verlief in einer anderen, jetzt näher zu beschreibenden Weise.

Die Oxydation der Hydrazide

wurde in der Weise ausgeführt, dass auf 1 g Hydrazid 5—10 g Kupfervitriol in Wasser gelöst, mit 15 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt, in einer Schale zum Sieden erhitzt wurden. Lässt man hierzu eine Lösung des Hydrazides in heissem Wasser hinzufliessen, so entweicht Stickstoff, während sich das Oxydationsproduct gemischt mit Kupferverbindungen entweder geschmolzen oder auch krystallinisch abscheidet. Ist das Hydrazid in heissem Wasser nicht löslich, so kocht man es in fein pulverisirtem Zustande längere Zeit mit der Kupferlösung. Durch Filtriren und Auskochen mit Alkohol lassen sich die Oxydationsproducte leicht rein gewinnen.

Oxydation des Formylphenylhydrazins.

Formylphenylhydrazin lässt sich am besten durch Kochen von Phenylhydrazin mit Formamid darstellen. Das Oxydationsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 116.5° . Es ist schwer löslich in heissem Wasser und Ligroïn. Leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Um die Constitution dieses Oxydationsproductes aufzuklären, wurde dasselbe mit concentrirter Kalilauge erwärmt und das erhaltene Verseifungsproduct mit Wasserdämpfen überdestillirt. Wir erhielten so ein farbloses Oel, welches sich bei der Destillation unter Entwicklung von Ammoniak zersetzte. Als Zersetzungsproduct entstand in reichlicher Menge Diphenylamin. Da das asymmetrische Diphenylhydrazin diese Eigenschaft zeigt, so folgte daraus, dass bei der Oxydation Derivate von diesem entstehen, und in der That erwies sich das Oxydationsproduct als Formyldiphenylhydrazin.

- I. 0.2095 g gaben 0.5666 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.
 II. 0.1937 g gaben 23.6 ccm Stickstoff bei 25° und 754 mm Barom.

Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{N} - \text{NH} \cdot \text{CHO}$	Gefunden
C	73.58	73.75 pCt.
H	5.66	6.01 >
N	13.21	13.48 >

Einen weiteren Beweis für die angenommene Constitution vermochten wir dadurch zu erbringen, dass das Oxydationsproduct sich auch synthetisch durch Erhitzen von Diphenylhydrazin mit Ameisensäure erhalten liess.

Wie alle noch zu beschreibenden secundären Hydrazide löst sich auch dieser Körper in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf; beim Erwärmen geht die Färbung in Blau über.

Oxydation des Acetyldiphenylhydrazins.

Das hierbei erhaltene Acetyldiphenylhydrazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 185° (uncorr.). Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es die gleichen Farbenerscheinungen, wie soeben beschrieben.

- I. 0.1475 g gaben 0.403 g Kohlensäure und 0.0881 g Wasser.
 II. 0.1435 g gaben 16 ccm bei 21° und 754 mm Barom.

Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{NH} \cdot \text{NHCO} \cdot \text{CH}_3$	Gefunden
C	74.33	74.5 pCt.
H	6.24	6.64 >
N	12.39	12.59 >

Diese Richtigkeit der aufgestellten Constitutionsformel ergab sich wiederum daraus, dass der gleiche Körper auch aus Diphenylhydrazin und Acetylchlorid erhalten werden konnte. Die von Tafel beschriebene Farbstoffbildung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure haben wir ebenfalls beobachtet.

Oxydation des Propionylphenylhydrazins.

Das Propionyldiphenylhydrazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 178°.

- I. 0.2126 g Substanz gaben 0.5865 g Kohlensäure und 0.1410 g Wasser.
 II. 0.2480 g Substanz gaben 25.4 ccm Stickstoff bei 13.5° und 741.5 mm. Barom.

Ber. für	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
C	75.01	74.73 pCt.
H	6.67	6.74 >
N	11.67	11.78 >

Oxydation des Benzoylphenylhydrazins.

Durch mehrstündiges Kochen erhält man ein Oxydationsproduct, welches in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 189° krystallisirt. E. Fischer, welcher diesen Körper aus Benzoylchlorid und Diphenylhydrazin darstellte, giebt für denselben den Schmelzpunkt 192° an.

0.1576 g gaben 13.2 ccm Stickstoff bei 14° und 754 mm Barom.

Ber. für $(C_6H_5)_2.N.NHCO.C_6H_5$	Gefunden
N 9.72	9.77 pCt.

Formyl-*o*-Tolylhydrazin

wurde aus dem Hydrazin durch Erhitzen mit Formamid gewonnen. Es bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose flache Nadeln, die bei 121° schmelzen.

0.2512 g Substanz gaben 39.5 ccm Stickstoff bei 12.5° und 765 mm Barom.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO$	Gefunden
N 18.66	18.75 pCt.

Bei der Oxydation erhielten wir einen aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 139° krystallisirenden Körper.

I. 0.2038 g Substanz gaben 0.5604 g Kohlensäure und 0.1267 g Wasser.

II. 0.2685 g Substanz gaben 26.6 ccm Stickstoff bei 12.5° und 752 mm. Barom.

Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2N.NH.CHO$	Gefunden
C 75.01	74.98 pCt.
H 6.67	6.90 >
N 11.67	11.61 >

Acetyl-*o*-Tolylhydrazin,

durch zweistündiges Erhitzen des Hydrazins mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig erhalten, krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, welche bei 104° schmelzen.

I. 0.1614 g gaben 0.3872 g Kohlensäure und 0.103 g Wasser.

II. 0.0772 g gaben 12 ccm Stickstoff bei 21° und 751 mm Barom.

Ber. für $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.CH_3$	Gefunden
C 65.8	65.42 pCt.
H 7.37	7.09 >
N 17.07	17.46 >

Das Oxydationsproduct krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 191° .

I. 0.1408 g gaben 0.3888 g Kohlensäure und 0.0931 g Wasser.

II. 0.1403 g gaben 13.4 ccm Stickstoff bei 17° und 749 mm Barom.

Ber. für $(CH_3.C_6H_4)_2N.NH.CO.CH_3$	Gefunden
C 75.58	75.32 pCt.
H 7.08	7.3 >
N 11.02	10.94 >

Propionyl-*o*-Tolyhydrazin,

aus Propionsäure und *o*-Tolyhydrazin durch zweistündiges Kochen erhalten, krystallisirt aus Wasser in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 83—84°.

0.2309 g gaben 31.2 ccm Stickstoff bei 11.5° und 752 mm Barom.

Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
N 15.73	15.91 pCt.

Das Oxydationsproduct bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 167°.

I. 0.1848 g gaben 0.5164 g Kohlensäure und 0.1328 g Wasser.

II. 0.2034 g gaben 18.7 ccm Stickstoff bei 12.5° und 743 mm Barom.

Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
C 76.12	76.17 pCt.
H 7.46	7.98 »
N 10.45	10.61 »

Benzoyl-*o*-Tolyhydrazin

aus dem freien Hydrazin und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung erhalten, bildet lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 180°.

0.3850 g gaben 41.9 ccm Stickstoff bei 13.5° und 742 mm Barom.

Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden
N 12.39	12.52 pCt.

Bei der Oxydation erhielten wir einen in flachen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 209°.

I. 0.2082 g gaben 0.6077 g Kohlensäure und 0.1281 g Wasser.

II. 0.1677 g gaben 13.05 ccm Stickstoff bei 12.5° und 742 mm Barom.

Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden
C 79.75	79.60 pCt.
H 6.32	6.82 »
N 8.86	8.99 »

Formyl-*p*-Tolyhydrazin

liefert bei der Oxydation einen aus verdünntem Alkohol in dünnen, seidenglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 146°.

I. 0.2446 g Substanz gaben 0.6751 g Kohlensäure und 0.1549 g Wasser.

II. 0.2676 g Substanz gaben 26.5 ccm Stickstoff bei 13.5° und 764 mm Barom.

Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$	Gefunden
C 75.01	75.26 pCt.
H 6.67	7.03 »
N 11.67	11.75 »

Acetyl-*p*-Tolyldiazin,

aus dem Hydrazin und Eisessig erhalten, bildet Blättchen vom Schmelzpunkte 121°.

I. 0.1295 g gaben 0.314 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser.

II. 0.1322 g gaben 20.2 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm Barom.

Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$		Gefunden
C	65.8	66.1 pCt.
H	7.37	7.36 »
N	17.07	17.27 »

Oxydationsproduct: Aus Alkohol silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 176°.

I. 0.1555 g gaben 0.4325 g Kohlensäure und 0.0365 g Wasser.

II. 0.121 g gaben 12.3 ccm Stickstoff bei 22° und 749 mm Barom.

Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$		Gefunden
C	75.58	75.86 pCt.
H	7.08	6.83 »
N	11.04	11.44 »

Propionyl-*p*-Tolyldiazin

krystallisirt aus Wasser in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°.

0.2190 g gaben 30.2 ccm Stickstoff bei 17° und 759.5 mm Barom.

Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$		Gefunden
N	15.73	16.0 pCt.

Das Oxydationsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 171.5°.

I. 0.1989 g gaben 0.5560 g Kohlensäure und 0.140 g Wasser.

II. 0.2819 g gaben 25.4 ccm Stickstoff bei 12.5° und 754 mm Barom.

Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$		Gefunden
C	76.12	76.23 pCt.
H	7.46	7.81 »
N	10.45	10.58 »

Benzoyl-di-*p*-Tolyldiazin

ist bereits in der Literatur beschrieben worden und zwar ist dasselbe aus Ditolyldiazin mit Benzoylchlorid gewonnen. Bei der Oxydation des Benzoyltolyldiazins erhielten wir den gleichen Körper vom Schmelzpunkte 186°.

Chloracetylphenylhydrazin

wurde durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenylhydrazin in ätherischer Lösung gewonnen. Es krystallisirt aus Aether in derben Krystallen, welche bei 115° schmelzen.

I. 0.1921 g gaben 0.1502 g Chlorsilber.	
II. 0.1826 g gaben 23.6 ccm Stickstoff bei 9.5° und 757.5 mm Barom.	
Ber. für $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$	Gefunden
Cl 19.22	19.34 pCt.
N 15.18	15.46 »

Da dieser Körper sich bereits beim Kochen mit Wasser zersetzt, so gelang es uns hier nicht, das gewünschte Oxydationsproduct zu erhalten. Es scheint vielmehr, als ob das Chloratom mit einem Orthowasserstoffatom des Benzolkernes unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes austritt. Mit der Untersuchung dieser Reaction sind wir beschäftigt.

Wir haben dann fernerhin auch andere Derivate des Hydrazins der Oxydation unterworfen, so z. B. das Reactionsproduct von Chlorkohlensäureäthyläther auf Phenylhydrazin. Auch dieses giebt leicht ein Oxydationsproduct, welches sich vom Diphenylhydrazin ableitet. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 140°.

0.1644 g gaben 15.8 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Barom.

Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot COOC_2H_5$	Gefunden
N 10.94	11.14 pCt.

Auch in der Reihe des Naphtalins liess sich der gleiche Oxydationsvorgang durchführen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

159. L. Gattermann und O. Neuberg: Eine Synthese des Dehydrothiotoluidins.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution des Dehydrothiotoluidins ist von W. Pfitzinger und dem Einen von uns dadurch ermittelt, dass wir jenen Körper in der Kalischmelze in Substanzen von bekannter Constitution zerlegten und ausserdem ein Derivat desselben, welches durch Ersatz der Amidogruppe des Dehydrothiotoluidins durch Wasserstoff entsteht, mit Hilfe durchsichtiger Reactionen synthetisch aufbauten.¹⁾ Da, wie aus zahlreichen Patentschriften hervorgeht, sowohl das Primulin selbst wie überhaupt die Einwirkungsproducte von Schwefel auf aro-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1063.