

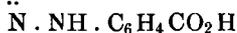
213. K. Auwers und A. Clos: Ueber die Carbonsäuren der Benzilhydrazone.

(Eingegangen am 9. April.)

Isomeren, analog denen der Benziloxime, sind bei den Hydrazonen des Benzils bis jetzt noch nicht entdeckt worden. Um zu prüfen, wie sich Derivate dieser Hydrazone in dieser Hinsicht verhalten, haben wir vor längerer Zeit ihre Carbonsäuren einer näheren Untersuchung unterworfen. Auch bei diesen Verbindungen konnten keine stereo-isomeren Formen aufgefunden werden, wobei freilich zu berücksichtigen ist, dass die Producte, die aus den Mutterlaugen bei den einzelnen Versuchen isolirt wurden, meist mehr oder weniger stark verharzt waren, und daher kleine Mengen isomerer Substanzen bei dem Reinigungsprocess vielleicht verloren gehen konnten. Wir beschränken uns darauf, im Folgenden eine kurze Uebersicht über die bei diesem Anlass neu dargestellten Körper und einige Reactionen derselben zu geben.

Am ausführlichsten wurden die Verbindungen der Para-Reihe untersucht, da diese sich am leichtesten in reinem Zustande gewinnen liessen.

Benzilmonohydrazon-*p*-carbonsäure,



Zur Darstellung dieser Substanz rührt man ein inniges Gemisch molecularer Mengen von Benzil und *p*-Hydrazinbenzoësäure mit Alkohol zu einem dünnen Brei an und digerirt 2—3 Stunden auf dem Wasserbade, bis klare Lösung erfolgt ist, und Wasser einen Niederschlag ausscheidet, der sich in kalter Natronlauge vollkommen löst. Man fällt mit Wasser, nimmt in Natronlauge auf, filtrirt, wenn nöthig, von Spuren unveränderten Benzils ab, fällt durch verdünnte Essigsäure den Körper wieder aus und krystallisirt ihn aus heissem Alkohol unter vorsichtigem Zusatz von Wasser um.

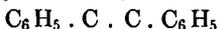
Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Schmp. 212° unter Zersetzung. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure wie alle folgenden Körper — mit Ausnahme der Osotriazonverbindungen — eine rothbraune Färbung, die durch Nitrit nicht verändert wird.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 73.24, H 4.65, N 8.14.

Gef. » » 72.81, » 4.85, » 8.40.

Benzildihydrazon-*p*-dicarbonsäure,



Wendet man auf 1 Mol. Benzil 2 Mol. *p*-Hydrazinbenzoësäure an so begiunt bei der Digestion auf dem Wasserbade nach einiger Zeit

die Ausscheidung eines gelben Krystallpulvers, die nach etwa 6 Stunden der Hauptsache nach vollendet ist. Durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol gewinnt man den Körper analysenrein.

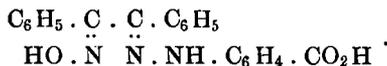
Mikroskopische Prismen, die über  $320^{\circ}$  schmelzen. Sehr schwer löslich oder unlöslich in den meisten Solventien. Kann aus Eisessig umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{22}N_4O_4$ .

Procente: C 70.30, H 4.60, N 11.71.

Gef. » » 70.42, » 4.92, » 11.73.

### Benziloximhydrazon-*p*-carbonsäure,



Moleculare Mengen von Benzil- $\alpha$ -monoxim und *p*-Hydrazinbenzoësäure werden mit absolutem Alkohol 24 Stunden im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die Oximhydrazoncarbonsäure findet sich alsdann in derben Prismen von rhombischem Habitus abgeschieden; aus der Mutterlauge können durch Ausfällen mit Wasser weitere Mengen gewonnen werden. Zur Reinigung löst man die Substanz in warmer Soda, um etwa unverändertes Oxim abzuschneiden, fällt durch Salzsäure und krystallisirt dann aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Wasser um. Die Ausbeute ist gut.

Rascher erhält man die Säuren, wenn man das Reactionsgemisch etwa 3 Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt, doch empfiehlt sich dieses Verfahren nur für Versuche im Kleinen, da bei grösseren Quantitäten bei dieser Temperatur leicht Verharzung eintritt, und hierdurch die Ausbeute sehr verschlechtert wird.

Derbe Prismen oder kleine Blättchen vom Schmp.  $249^{\circ}$ — $250^{\circ}$ . Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}N_3O_3$ .

Procente: C 70.20, H 4.74, N 11.69.

Gef. » » 69.44, 69.55, » 4.87, 5.01, » 11.99.

Den gleichen Körper gewinnt man, wenn man die berechneten Mengen Benzil- $\alpha$ -monoxim und *p*-Hydrazinbenzoësäure in Eisessig löst und das Gemisch etwa 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Es scheiden sich allmählich Krystalle ab, meist Nadeln, die sich aus siedendem Alkohol als Blättchen vom Schmp.  $249^{\circ}$ — $250^{\circ}$  ausscheiden.

$\beta$ -Benzilmonoxim reagirt unter denselben Bedingungen nicht mit der Hydrazinbenzoësäure; nach dreiwöchigem Stehen wurde aus der essigsäuren Lösung das unveränderte Oxim zurückgewonnen. Es entspricht dies ganz dem indifferenten Verhalten, welches nach den Ver-

suchen von Auwers und Siegfeld <sup>1)</sup> das  $\beta$ -Monoxim im Gegensatz zum  $\alpha$ -Monoxim gegenüber dem Phenylhydrazin zeigt.

Acetylderivat der Benziloximhydrazon-*p*-carbonsäure.

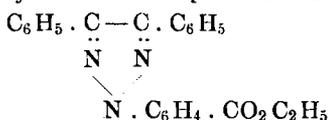


Während das Benziloximhydrazon beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid sehr leicht ein Molekül Wasser verliert und in ein Triazon verwandelt wird (Auwers und Siegfeld, a. a. O.), wird die beschriebene Carbonsäure bei der gleichen Behandlung lediglich acetyliert, eine Triazonbildung findet nicht statt. Durchfeuchtet man die Säure gut mit Essigsäureanhydrid und erwärmt bis zur Lösung, so scheidet sich die Acetylverbindung beim Erkalten in Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus mässig starker Essigsäure gereinigt werden. Schmp. 176°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: N 10.47.  
Gef. » » 10.23.

Triphenylosotriazon-*p*-carbonsäureäthylester,



Wasserentziehende Mittel sind auf die Benziloximhydrazoncarbonsäure ohne Einfluss oder bewirken weitgehende Verharzung derselben. Die Umwandlung in ein Triazonderivat gelingt jedoch, wenn man die Säure in alkoholischer Lösung unter Zusatz weniger Tropfen concentrirter Salzsäure auf höhere Temperatur erhitzt. Es ist dies aber kein glatter Process, sondern je nach den Versuchsbedingungen entsteht ein wechselndes Gemisch verschiedener Körper.

Als das Gemisch (auf 1 g Säure etwa 2 ccm absoluter Alkohol und 2—3 Tropfen concentrirte Salzsäure) 5 Stunden auf 140° erhitzt worden war, befand sich in dem Rohr eine röthlichbraune Lösung, aus der sich derbe Prismen abgeschieden hatten. Schmp. 226°, nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: N 10.85.  
Gef. » » 11.00.

Der Analyse und seinem Verhalten zufolge war dieser Körper der Aethylester der Benziloximhydrazon-*p*-carbonsäure. Andere Producte waren bei diesem Versuch nur in unbedeutender Menge entstanden, es hatte im Wesentlichen also nur eine Veresterung des Ausgangsmaterials stattgefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 788.

Der Ester ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Gemisch 12 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Wieder hatten sich Prismen gebildet, die jedoch diesmal nur zum Theil in siedendem Alkohol löslich waren, der Rückstand konnte nur aus heissem Benzol umkrystallisirt werden. Dieses Product besitzt mithin grade die umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse des eben erwähnten Esters, jedoch fast denselben Schmelzpunkt, nämlich 229°. Die nähere Untersuchung ergab, dass der Körper den Diäthylester der Benzildihydrazon-*p*-dicarbonsäure darstellt. Auf die Bildung des Körpers bei dieser Reaction wird weiter unten näher eingegangen werden.

Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung, von der das Estergemisch abfiltrirt war, schieden sich weisse Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt constant bei 99° schmolzen. Dieser Körper war in Soda unlöslich, also gleichfalls ein Ester, gab mit concentrirter Schwefelsäure keine Farbreaction, und erwies sich bei der Analyse als der Aethylester der Triphenylosotriazoncarbonsäure. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{19}N_3O_2$ .

Procente: C 74.80, H 5.15, N 11.39.

Gef. » » 75.01, » 5.75, » 11.84, 11.51.

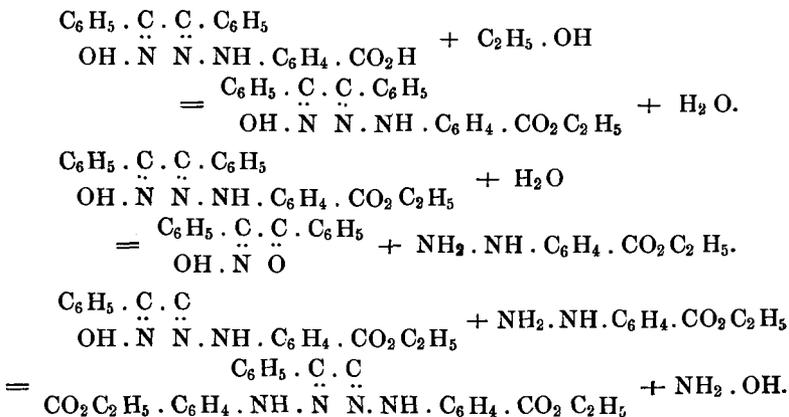
Als bei einem dritten Versuch das Rohr 12 Stunden auf 140° erhitzt worden war, konnte in dem Reaktionsgemisch kein Ester der Oximhydrazoncarbonsäure nachgewiesen werden. Auch die Menge des Dihydrazondicarbonsäureesters war verhältnissmässig gering, der Triazoncarbonsäureester bildete das Hauptproduct.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei der Reaction zunächst eine Veresterung der Oximhydrazoncarbonsäure eintritt, und dieser Ester dann bei langem Erhitzen allmählich ein Molekül Wasser abspaltet, daneben aber gleichzeitig z. Th. die eigenthümliche Umwandlung in den Ester der Dihydrazondicarbonsäure erfährt.

Zur Gewinnung des Triazoncarbonsäureesters kann man auch von der Benzilmonohydrazon-*p*-carbonsäure ausgehen. Erhitzt man die genannte Säure (5 Theile) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Theil) und absolutem Alkohol (4 Theile) etwa 16—20 Stunden im Rohr auf 100°, so erhält man schöne Prismen des Dihydrazondicarbonsäureesters, die mit Alkohol ausgekocht werden, um Spuren unveränderter Monohydrazonsäure zu entfernen, und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 229° zeigen (vgl. unten). Aus der Mutterlauge scheidet sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser der Triazoncarbonsäureester sofort in reinem Zustand aus. Schmelzpunkt 99°. Es ist dies der bequemste Weg zur Darstellung der letzteren Substanz.



Benziloximhydrazoncarbonsäureester unter Verdrängung der Oximido-  
gruppe in den Ester der Dihydrazondicarbonsäure verwandelt:



Aehnlich kann man sich im zweiten Falle vorstellen, dass die aus dem Hydroxylaminchlorhydrat frei werdende Salzsäure in der alkoholischen zunächst die Benzilmonohydrazoncarbonsäure verestert, dann einen Theil derselben spaltet, und der Rest durch den entstandenen *p*-Hydrazinbenzoësäureester in den Dicarbonsäureester übergeführt wird.

Sind die vorstehenden Annahmen richtig, so muss Benzilmonohydrazoncarbonsäure beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure den Ester der Dihydrazoncarbonsäure liefern. Dies ist wirklich der Fall, denn wenn man die Säure mit etwas absolutem Alkohol und ein paar Tropfen Salzsäure etwa 16 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt, erhält man die derben Prismen des genannten Esters, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 229° schmelzen.

Analyse: Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Monocarbonsäureester) Proc. N 7.53.

» » C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (Dicarbonsäureester) » » 10.49.

Gef. » » 10.77.

Ueberdies wurde der Ester durch Verseifung in die Benzildihydrazondicarbonsäure übergeführt.

Zum Vergleich sollte der Ester auf normalem Wege dargestellt werden. Da eine Veresterung im offenen Gefäss auf dem Wasserbade nicht stattfand, wurde 1 g Benzildihydrazondicarbonsäure mit 2 ccm absolutem Alkohol und 3 Tropfen Salzsäure ungefähr 16 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Da sich die Säure als unangegriffen erwies, wurde das Gemisch 12 Stunden auf 130°—140° erhitzt, doch ohne Erfolg, und auch nach längerem Erhitzen auf 160° wurde die Säure unverändert zurückgewonnen.

Eine Veresterung der Säure lässt sich dagegen erzielen, wenn man sie mit der berechneten Menge Natrium in Alkohol unter Zusatz

von etwas Wasser auflöst und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl im Rohr auf  $100^{\circ}$  erwärmt. Man erhält auf diese Weise Krystalle, die durch Waschen mit Wasser von Jodnatrium befreit werden und nach dem Trocknen bei  $229^{\circ}$  schmelzen. Umkrystallisiren aus Benzol verändert den Schmelzpunkt nicht. Auch in allen übrigen Punkten stimmt dieses Product mit den auf anderen Wegen dargestellten Präparaten des Esters völlig überein.

#### Benzilmonohydrazon-*o*-carbonsäure.

Darstellung aus Benzil und *o*-Hydrazinbenzoësäure wie bei der entsprechenden Paraverbindung. Die Säure verhält sich der Parasaure völlig analog und schmilzt auch wie diese bei  $212^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: N 8.14.

Gef. » » 8.48.

#### Benzildihydrazon-*o*-dicarbonsäure.

Gewinnung und Eigenschaften wie bei der Paraverbindung. Schmilzt über  $320^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{22}N_4O_4$ .

Procente: N 11.71.

Gef. » » 12.03.

#### Benziloximhydrazon-*o*-carbonsäure.

Benzil- $\alpha$ -monoxim (5 Th.), *o*-Hydrazinbenzoësäure (3 Th.) und absoluter Alkohol (20 Th.) werden 5 Stunden im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die ausgeschiedenen derben Prismen werden einmal aus mässig concentrirter, heisser Essigsäure umkrystallisirt. Kleine, farblose Blättchen. Schmelzpunkt  $226^{\circ}$ . Eigenschaften wie bei der Paraverbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}N_3O_3$ .

Procente: N 11.69.

Gef. » » 11.65.

Bei höherer Temperatur nimmt die Reaction einen anderen Verlauf. Als 7 g Benzil, 4.69 g *o*-Hydrazinbenzoësäure und 35 ccm absoluter Alkohol 5 Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt worden waren, enthielt das Rohr grosse Prismen, die zwar auch in Soda löslich waren, durch Salzsäure aber nicht wieder abgeschieden wurden. Es lag also ein Körper vor, der sauren und basischen Charakter besass. Die Substanz liess sich durch verdünnte Essigsäure aus der Sodalösung fällen und aus heissem Wasser umkrystallisiren. Sie fing bei  $220^{\circ}$  an zu sintern und war bei  $242^{\circ}$  unter Zersetzung vollständig zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2O$ .

Procente: N 20.80.

Gef. » » 21.02.

Eigenschaften und Analyse stimmen auf das von E. Fischer<sup>1)</sup> dargestellte Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoësäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle NH$ . Nach seinen Angaben wurde etwas von dieser Substanz durch rasches Erhitzen von *o*-Hydrazinbenzoësäure im Kohlensäurestrom auf 220°–225° bereitet. Eine Vergleichung beider Präparate ergab deren Identität.

Körper  $C_9H_8N_2O_2$ .

Um zu prüfen, ob die Benziloximhydrazon-*o*-carbonsäure durch Essigsäureanhydrid leichter in einen Triazonkörper verwandelt, oder gleichfalls nur wie die Paraverbindung acetyliert wird, wurde die Säure mit Essigsäureanhydrid durchfeuchtet und bis zur vollständigen Lösung mässig erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem festen Krystallbrei. Durch wenig Alkohol wurde das überschüssige Anhydrid fortgewaschen, darauf der Körper aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt. Kleine, schwach gelbliche Blättchen. Schmelzpunkt 175°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_2$ .

Procente: C 61.37, H 4.55, N 15.92.

Gef. » » 60.49, » 4.79, » 15.81.

Die gefundenen Zahlen stimmen weder auf eine Acetylverbindung der angewandten Säure, noch auf einen Triazonkörper, sondern annähernd auf die Formel  $C_9H_8N_2O_2$ . Dies würde aber die Zusammensetzung einer Monoacetylverbindung des Anhydrids der *o*-Hydrazinbenzoësäure sein. Ob der Verbindung in der That diese Constitution zukommt, müssen weitere Versuche mit neuem Material zeigen.

Erwähnt sei noch, dass sich die Substanz in wässrigem Natron und Kali, sowie in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe auflöst, die jedoch in wenigen Stunden verschwindet, während in Sodalösung die Gelbfärbung einige Stunden bestehen bleibt. Wahrscheinlich findet im ersteren Falle sofort Sprengung eines Ringes unter Anlagerung von Wasser statt.

Versuche mit der *m*-Hydrazinbenzoësäure haben gleichfalls zur Darstellung einer Reihe von Derivaten der Hydrazonmono- und -dicarbonsäuren geführt. Da jedoch fast alle diese Körper wegen starker Verharzung nur schwierig und in geringer Quantität rein gewonnen werden konnten, wurde von einer näheren Untersuchung dieser Verbindungen abgesehen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

1) Ann. d. Chem. 212, 333.