

287. H. J. F. de Vries: Phenylhydrazinformiat, -lactat, Acetyl- und Formylphenylhydrazin.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Wenn man 4.6 g Ameisensäure von 50 pCt. in 5.4 g Phenylhydrazin giesst und abkühlt, bildet sich innerhalb weniger Minuten eine gelbe Krystallmasse, welche man ganz farblos erhält, wenn man sie mit Aether anrührt, absaugt und so lange mit Aether auswäscht, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Auf diese Weise erhielt ich 4 g der Verbindung, welche sich als Phenylhydrazinformiat erwies. Die Ausbeute ist grösser, wenn das Phenylhydrazin erst in der 3- bis 4fachen Menge Aether gelöst wird.

Bestimmung des Stickstoffs: Hierzu diente der Apparat von Schloesing. In den Kolben bringt man 100 ccm Fehling'sche Lösung, kocht, bis die Luft ganz verdrängt ist, und tropft nun die Lösung der Verbindung langsam in die kochende Flüssigkeit. Der Stickstoff wird über Quecksilber aufgefangen und, wenn die Gasentwicklung beendet ist, die Messröhre in Wasser gebracht. Auf dem Wasser schwimmt dann eine geringe Menge Benzol; es muss also bei der Berechnung die Tension von Benzoldampf bei der beobachteten Temperatur auch von der Barometerhöhe abgezogen werden¹⁾.

Es wurden gefunden 18.5 pCt. Stickstoff; berechnet für Phenylhydrazinformiat, $C_6H_5N_2H_3 \cdot HCOOH$, 18.2 pCt. Stickstoff.

Eigenschaften: Das Salz färbt sich an der Luft bald gelbbraun, indem es sich theilweise zersetzt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Chloroform und sehr schwer in Aether.

Aus kochendem Aether, worin es sich aber nur wenig löst, lässt es sich am besten umkrystallisiren. Es schmilzt dann bei 89—90° und färbt sich dabei braun.

Wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entweicht Ameisensäure, mit Kalilauge scheidet sich Phenylhydrazin ab. Die wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, schlägt aus Silbernitrat und Goldchlorid die Metalle nieder und scheidet aus einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat Kupfer in mikroskopischen Krystallen ab; beim Erhitzen bildet sich bisweilen ein Kupferspiegel. Mit Wasserstoffplatinchlorid entsteht ein braungelber Niederschlag, welcher noch nicht näher untersucht wurde.

Phenylhydrazinlactat.

Diese Verbindung entsteht, wenn unter Abkühlung Molecularmengen von Phenylhydrazin und Milchsäure gemischt werden. Weil

¹⁾ Recueil des trav. chim. d. Pays-Bas 10, 229, wo von A. F. Holloman und mir das Phenylhydrazinacetat beschrieben ist.

das Salz sich in dieser Weise nicht schön krystallinisch abscheidet, nimmt man statt 1 besser 3 Mol. Milchsäure und wäscht nach einigen Stunden mit Aether aus.

Nachdem das Salz aus kochendem Chloroform umkrystallisirt ist, liegt der Schmp. bei 102—103°. Der Stickstoff wurde bestimmt, wie es bei dem Formiat geschah. Gefunden 14.2 pCt., berechnet für das Lactat, $C_6H_5N_2H_3 \cdot C_3H_6O_3$, 14.1 pCt.

Die Verbindung ist ganz farblos, ändert sich an der Luft nicht und löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, ziemlich leicht in kochendem Chloroform.

Sie verhält sich zu Metallsalzen wie das Formiat, nur reducirt sie in der Kälte Kupfersulfat viel langsamer.

Acetylphenylhydrazin.

Schon früher¹⁾ wurde bekannt gemacht, dass das von Fischer zuerst dargestellte Acetylphenylhydrazin sich aus Eisessig und Phenylhydrazin auch in der Kälte bilden kann. Es stellte sich nun heraus, dass Phenylhydrazinacetat sich noch bildet, wenn 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 bis höchstens 2 Mol. Eisessig gemischt wird. Wendet man aber 3 Mol. Eisessig an, so dauert es nicht einzelne Stunden, sondern 5—6 Tage, bevor sich Krystalle ausscheiden. Diese haben alle Eigenschaften, welche Fischer für die Acetylverbindung beschrieben hat.

Formylphenylhydrazin.

Diese von Just²⁾ entdeckte Verbindung erhält man auf die einfachste Weise, indem man 36.8 g Ameisensäure von 50 pCt. (also 4 Mol.) mit 10.8 g Phenylhydrazin zusammenbringt. Es entsteht ein gelber Syrup, welcher innerhalb zwei Stunden krystallisirt, wenn gut gekühlt wird. Man lässt über Nacht stehen und wäscht mit Aether aus. Schmp. 140°.

Weil von drei Autoren 145° angegeben wird, wurde die Substanz erst aus kochendem Wasser, dann aus kaltem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmp. blieb aber constant auf 140°.

Nach der oben beschriebenen Methode wurde der Stickstoff bestimmt. Gefunden 20.3 pCt., berechnet für $C_6H_5N_2H_2 \cdot COH$ 20.6 pCt. Ausserdem hat die Verbindung dieselben Eigenschaften, welche Just für Formylphenylhydrazin festgestellt hat.

Groningen, im Juni 1894.

¹⁾ Recueil 10, 230.

²⁾ Diese Berichte 19, 1201.