

der Titration mit Phenolphthalein und  $\frac{1}{100}$ -Kalilauge<sup>1)</sup> ergab sich, dass reines, toluidinfreies Anilin vorlag.

Hrn. Dr. K. Jenisch, welcher vorstehende Versuche im Winter 1893 ausgeführt hat, schulde ich für seine werthvolle Unterstützung besten Dank.

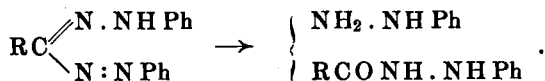
### 323. H. v. Pechmann und Paul Runge: Ueber Spaltungsproducte der Formazylverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die folgenden Zeilen enthalten die Beschreibung der bereits in der vorstehenden Abhandlung discutirten Versuche über die Spaltung der Formazylverbindungen, durch welche die Stellung des Imidwasserstoffes und damit auch die Constitution der gemischten Formazylkörper aufgeklärt werden sollte.

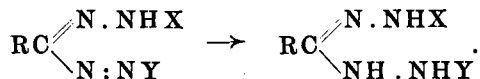
Es wurde schon mitgetheilt, dass Formazylkörper bei der Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure Wasserstoff aufnehmen und gleichzeitig im Sinne der »Hydrazonspaltung« hydrolytisch gespalten werden in ein primäres Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid:



Der Spaltung durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure wurden unterworfen:

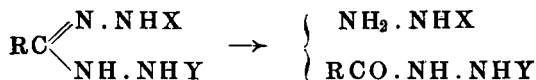
Formazylwasserstoff, Acetylformazylwasserstoff, *h*-Phenyl- $\alpha$ -tolylformazylwasserstoff und die beiden Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe,

und in allen Fällen konnte der angegebene Verlauf der Reaction festgestellt werden. Dabei wird zuerst jedenfalls Wasserstoff an die Azogruppe addirt:

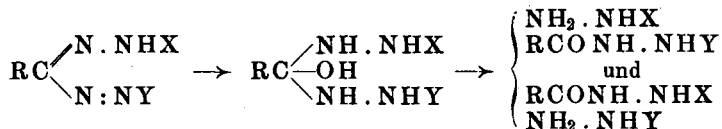


<sup>1)</sup> Lösungen von salzsaurem Anilin und Toluidin verhalten sich gegen Phenolphthalein und Kali wie freie Salzsäure, indem Rothfärbung erst eintritt wenn alle Säure an Alkali gebunden ist. Dieses Verhalten lässt sich natürlich sowohl zur Bestimmung des Anilins und Toluidins, als auch eines aus beiden Basen bestehenden Gemenges, welches selbstverständlich keine dritten Substanzen enthalten darf, verwerthen.

Ob dann aber ohne Weiteres hydrolytische Spaltung in Hydrazin und Hydrazid



stattfindet, oder ob derselben — wie es für die gemischten Amidine nachgewiesen ist, vergl. die nächste Mittheilung — die Anlagerung von Wasser vorangeht, in welchem Falle dann die Spaltung in zweierlei Weise stattfinden kann:



haben wir nicht zu entscheiden gesucht. Wir bemerken nur, dass für die letztere Annahme das Verhalten des Phenyltolylformazylwasserstoffes spricht, welcher nachgewiesenermaassen 2 Hydrazide und daher wahrscheinlich auch 2 Hydrazine liefert. Bei den reducirten gemischten Acetylverbindungen konnten wir dagegen nur einerlei Spaltungsproducte auffinden.

Der Verlauf der Reaction wird ein anderer, wenn schwächere Säuren als Schwefelsäure, z. B. Essigsäure oder Ameisensäure, als Wasserstoffquelle benutzt werden. Während wir mit Schwefelsäure — entgegen unserer anfänglichen Erwartung — niemals Acetanilid oder Acetoluid unter den Spaltungsproducten gefunden haben, erhielten wir aus Acetylformazylwasserstoff bei Anwendung der genannten organischen Säuren Acetanilid.

#### *Spaltung des Formazylwasserstoffes.*

Formazylwasserstoff wurde nach dem im nächsten Absatz detaillirten Verfahren mit Alkohol, Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe behandelt. Die saure Flüssigkeit gab an Aether *s*-Formylphenylhydrazin, XCO NH . NH C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> mit allen charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindung ab. In der ausgeätherten sauren Flüssigkeit wurde neben anderen Producten die Anwesenheit von Phenylhydrazin mittels Fehling'scher Lösung nachgewiesen.

#### *Spaltung des Acetylformazylwasserstoffes.*

Zu 5 g feingeriebener Acetylverbindung<sup>1)</sup> werden 40 g Alkohol, 15 g Zinkstaub und — zunächst unter Kühlung mit kaltem Wasser und häufigem Umschütteln — 10procentige Schwefelsäure in kleinen Antheilen zugesetzt in der Art, dass eine weitere Zugabe erst erfolgt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3187.

wenn die Flüssigkeit Tropäolinpapier nur mehr schwach violett färbt. Nach 15—20 Minuten hört man auf, zu kühlen, die letzten gelben Partikelchen verschwinden allmählich und nach weiteren 10 Minuten erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad. Nachdem im Ganzen 40 g Schwefelsäure verbraucht sind und die Lösung dauernd farblos geworden ist — vorher färbt sie sich beim Stehen von der Oberfläche her immer wieder rothgelb —, wird heiss vom Zinkstaub getrennt, mit Wasser versetzt und der sauren Flüssigkeit durch zehnmaliges Schütteln mit Aether

*s*-Formylphenylhydrazin,  $\text{XCONX} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ ,

entzogen. Die Extracte befreit man nach kurzem Durchschütteln mit Chlorcalcium von Aether und Alkohol, streicht den nach längerer Zeit krystallinisch gewordenen Rückstand auf Thon, nimmt in Benzol auf und fällt mit Ligroin. Aus Wasser mit verdünntem Alkohol erhält man dann farblose, glänzende Blättchen, welche dem Formylhydrazin in jeder Beziehung gleichen. Schmp. 145°. Löslich in Alkalien. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reducirt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid rothviolett. Concentrirte Salzsäure verseift zu salzsaurem Phenylhydrazin, welches mit Benzaldehyd Benzylidenhydrazon, Schmp. 152.5°, liefert.

*as*-Acetylphenylhydrazin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Die ausgeätherte saure Flüssigkeit wird mit Natronlauge übersättigt und wiederum zehnmal mit Aether extrahirt. Die Auszüge hinterliessen ein braunes Oel, aus welchem sich nach einiger Zeit die neue Verbindung in farblosen Krystallen abscheidet. Mit Aether gewaschen, wird sie aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. 15 g Formazylverbindung lieferten 4 g Hydrazin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 64.0, X 6.7, N 18.7.

Gef. » » 63.6, 64.0 » 6.8, 6.9 » 18.7.

Farblose, glänzende, viereckige Täfelchen aus Benzol-Ligroin, grosse Prismen bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung. Schmp. 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, heissem Wasser, schwer in Aether, Ligroin. Unlöslich in Alkalien. Bildet mit Säuren leicht lösliche, zum Theil zerfliessliche Salze; aus diesem Grunde konnte wohl Widmann<sup>1)</sup> die Verbindung nach seinem eleganten Verfahren zur Herstellung asymmetrischer Hydrazide nicht erhalten. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Concentrirte Schwefelsäure und Ferrichlorid geben keine Farbenreaction. Mit Benzaldehyd entsteht dasselbe Benzylidenacetyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 945.

phenylhydrazon, welches Schröder<sup>1)</sup> durch Acetyliren des Benzylidenhydrazons dargestellt hat: glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmp. 122° (Schmidt)<sup>2)</sup>. Charakteristisch ist, dass die Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid nach einiger Zeit blau wird.

*Spaltung des h-Phenyl-a-tolylformazylbenzols.*

Wird dieses in der angegebenen Weise mit Zinkstaub und Schwefelsäure behandelt, so entzieht Aether dem sauren Reactionsproduct eine Mischung zweier Hydrazide, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden.

Das eine, *s*-Benzoylphenylhydrazin, schmolz bei 164—165° (aus Materialmangel konnte nicht noch einmal umkrystallisirt werden), wurde in conc. Schwefelsäure mit Ferrichlorid violet und zeigte alle übrigen verlangten Eigenschaften.

Das andere, *s*-Benzoyl-*p*-tolylhydrazin, identisch mit einem zum Vergleich aus *p*-Tolylhydrazin hergestellten Präparat — letzteres wurde analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2O$ .

Procente: N 12.4,  
Gef. » » 12.5.

Farblose Nadeln, Schmp. 146°. Leichter löslich als die Phenylverbindung. Eisenchlorid färbt die Lösung in conc. Schwefelsäure nicht.

*Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe.*

Jede der beiden Phenyltolylformazylameisensäuren liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge der beiden möglichen Acetylderivate.

Je 5 g der genannten Säuren werden mit 25 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt, bis nach 8—10 Minuten die Kohlensäureentwicklung nachlässt und die rothe Farbe der Lösung in Braungelb umgeschlagen ist. In Wasser gegossen erstarrt das Product gewöhnlich nach einiger Zeit. Nach gründlichem Auswaschen, zuletzt mit Sodalösung, wird aus wenig heissem Aceton oder Alkohol umkrystallisirt.

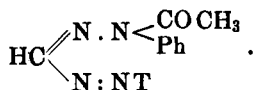
Die Trennung des so erhaltenen Gemenges der beiden Acetylderivate geschieht wie folgt. Man nimmt in möglichst wenig kochendem Alkohol auf und filtrirt, sobald die Flüssigkeit erkaltet ist, von der inzwischen ausgefallenen prismatischen Acetylverbindung ab, welche durch Umkrystallisiren aus Holzgeist gereinigt wird. Die von den Prismen abgezogene Mutterlauge lässt auf Zusatz von Wasser ein Gemenge fallen, worin das nadelförmige Acetylproduct vorherrscht und bei vorsichtiger Behandlung mit Aether in Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 209.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 252, 304.

geht, während eine zweite Portion von Prismen zurückbleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Holzgeist werden die Nadeln gereinigt. In Folge des häufigen verlustreichen Umkrystallisirens erhielten wir aus je 20 g der beiden Säuren jedesmal nur 3 g reiner prismatischer und 2 g reiner nadelförmiger Acetylverbindung.

*h*-Acetylphenyl-*a-p*-tolylformazylwasserstoff,



Orangegelbe Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt nach vielmaligem Umkrystallisiren 157.5°. Lösung in conc. Schwefelsäure braun. Das Material für die erste Analyse war aus *h*-Phenyl-*a*-tolyl-, das für die zweite aus *h*-Tolyl-*a*-phenylsäure dargestellt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente: N 20.0.

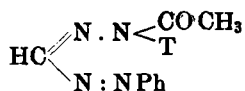
Gef. » » 20.2, 20.1.

Die Spaltung durch Zinkstaub und Schwefelsäure, an Präparaten aus den beiden Säuren nach dem oben präcisirten Verfahren, jedes Mal mit 1.8 g Substanz, durchgeführt, lieferte in beiden Fällen *s*-Formyltolylhydrazin und *as*-Acetylphenylhydrazin, wodurch die Constitution der prismatischen Acetylverbindung bewiesen ist.

*s*-Formyl-*p*-tolylhydrazin,  $\text{HCONH} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7$ , wurde in beiden Fällen durch einen genauen Vergleich mit der bereits bekannten Verbindung identificirt. Schmp. 164°. Charakteristisch ist das Ausbleiben einer Farbenreaction mit conc. Schwefelsäure und Ferrichlorid<sup>1)</sup>. Das durch Verseifen mit rauchender Salzsäure entstehende Hydrazin lieferte mit Benzaldehyd ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Hydrazon, welches Schmelzpunkt 126—127° und indifferentes Verhalten des Benzyliden-*p*-tolylhydrazons gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid zeigte.

*as*-Acetylphenylhydrazin wurde in beiden Fällen in so geringer Menge gewonnen, dass es — aber mit vollständiger Schärfe — nur durch seine Benzylidenverbindung, Schmp. 120—121°, und deren charakteristische Blaufärbung durch Schwefelsäure und Eisenchlorid identificirt werden konnte.

<sup>1)</sup> Das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure und Ferrichlorid bietet überhaupt ein äusserst bequemes und sicheres Hilfsmittel zur Unterscheidung von Hydraziden oder Hydrazonen der Phenyl- und der Paratolylreihe, weil erstere dabei roth, violet oder blau, letztere dagegen gar nicht gefärbt werden.

*h*-Acetyl-*p*-tolyl-*α*-phenylformazylwasserstoff,

Gelbe, mehr oder weniger gekrümmte Nadeln aus verdünntem Alkohol, leichter löslich als die prismatische Verbindung. Schmelzpunkt nach vielmaligem Umkrystallisiren 161°. Lösung in conc. Schwefelsäure blau. Das Präparat für die erste Analyse war aus der *h*-Phenyl-*α*-tolyl-, das für die zweite Analyse aus der *h*-Tolyl-*α*-phenylsäure gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente N 20.0.

Gef. » » 20.2, 20.4.

Auch hier wurde die Spaltung mit Präparaten aus den beiden isomeren Säuren, wozu leider nur je 1 g reiner Substanz zur Verfügung stand, vorgenommen. In beiden Fällen wurden im Gegensatz zum prismatischen Acetylproduct *s*-Formylphenylhydrazin und *αs*-Acetyltolylhydrazin erhalten, wodurch die Constitution der nadelförmigen Acetylverbindung erwiesen ist.

*s*-Formylphenylhydrazin wurde durch seine Reactionen, namentlich die deutliche Rothfärbung mit Schwefelsäure und Eisenchlorid identificirt.

*αs*-Acetyl-*p*-tolylhydrazin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ , bildet farblose Blättchen aus Benzol-Ligroin vom Schmp. 122°. Zur Analyse reichte der winzige Vorrath nicht aus. Zur Identification wurde die Benzylidenverbindung dargestellt, welche bei 132.5° schmelzende Nadeln bildet und mit Schwefelsäure und Eisenchlorid keine Reaction giebt. Dieselben Eigenschaften besass ein zum Vergleich aus Benzylidentolylhydrazon (1 Th.) durch 2—3ständiges Kochen mit Essigsäureanhydrid (2 Th.) und Natriumacetat (1/2 Th.) dargestelltes Präparat von

Benzylidenacetyl-*p*-tolylhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ .

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

Procente: N 11.1.

Gef. » » 11.4.

*Phenyltolylformazylwasserstoffe*

entstehen durch Verseifung der beiden Acetylverbindungen, wenn diese in alkoholischer Lösung mit der nöthigen Menge Natronlauge bis zum Aufkochen erhitzt werden. Der durch viel Wasser hervorgerufene Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. Sowohl der aus dem prismatischen Acetat entstandene

*h*-Phenyl-*a-p*-tolylformazylwasserstoff, als der aus der nadelförmigen Acetylverbindung erhaltene

*h-p*-Tolyl-*a*-phenylformazylwasserstoff bilden rubinrothe, schimmernde Blättchen vom Schmp. 116—117°, welche sich wie Formazylwasserstoff verhalten.

Bei der Einführung der Acetylgruppe zeigen die beiden Körper das Verhalten der gemischten Formazylameisensäuren, indem sie dabei ein Gemenge der prismatischen und nadelförmigen Acetylverbindung liefern. Je 1.5 g der beiden isomeren Formazylwasserstoffe wurden durch einmaliges Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink acetyliert. Die sorgfältig mit Soda gewaschenen Reactionsproducte konnten in beiden Fällen in die zwei isomeren Acetylverbindungen mit den Schmelzpunkten 157.5° und 161° zerlegt werden.

### 324. H. v. Pechmann: Ueber Eigenschaften und Spaltung: isomerer Amidine.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]  
(Eingeg. am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Isomerie der in den vorstehenden Artikeln discutirten gemischten Formazylverbindungen beruht auf der Stellungsverschiedenheit der mit den Stickstoffpaaren verbundenen Radicale Phenyl (Ph) und *p*-Tolyl (T):



Sowohl in den physikalischen Eigenschaften, welche, wie Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt, für die Identification chemischer Verbindungen von Bedeutung sind, als auch in ihren Spaltungsproducten zeigen sie eine so auffallende Aehnlichkeit, dass sich die Frage aufdrängt, ob auch in anderen Körperklassen diese Art von Isomerie die Eigenschaften der betreffenden Verbindungen so wenig beeinflusst.

Am nächsten liegt der in einer der vorstehenden Mittheilungen schon angezogene Vergleich mit den gemischten Diazoamidoverbindungen, welche in der That ein den Formazylkörpern ganz ähnliches Verhalten an den Tag legen.

Die folgenden Zeilen handeln über einen analogen Isomeriefall bei substituirtten Amidinen, welche in ihrer Structur eine gewisse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Formazylgruppe besitzen. Die vergleichende Untersuchung der beiden isomeren Amidine: