

Nach den bisherigen Beobachtungen scheint es nicht ausgeschlossen, dass die Anhydride der Essig- resp. Benzoësäure eine bestimmte chemische Rolle bei der Reaction spielen.

Versuche mit fertigem Ozon führten bisher zu keinem Resultat.

Weitere Beobachtungen müssen erst einen näheren Einblick in das Wesen dieser höchst auffallenden Reaction gestatten. Jedenfalls neige ich der Ansicht zu, dass diese Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoylsuperoxyd unabhängig verläuft von der Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoësäure.

Die Untersuchungen über diessn Gegenstand sollen fortgesetzt werden.

Strassburg i. E., im Juli 1894.

371. O. Widman: Ueber die Einwirkung des Cyans auf α -Acidylphenylhydrazide.

(Eingegangen am 28. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass das Cyan, wenn es auf Phenylhydrazin reagirt, nicht, wie Bladin angenommen hatte, von dem α -, sondern von dem β -Stickstoffatome des Phenylhydrazins aufgenommen wird. Zu demselben Ergebniss war übrigens schon vorher Andreocci²⁾ und gleichzeitig mit mir Bamberger und de Gruyter³⁾ gelangt⁴⁾. Bei der Besprechung der beiden Formeln des »Dicyanphenylhydrazins« hat indessen Bladin⁵⁾ unter anderen Gründen auch den angeführt, dass »wenn das Cyan sich zu der Amidogruppe des Phenylhydrazins und nicht zu der Imidgruppe addirt, ein asymmetrisches Derivat von diesem, z. B. das α -Methylphenylhydrazin, gleichwie das Phenylhydrazin selbst ein Additionsproduct liefern sollte«. Nach einem von ihm gemachten Versuch schiene aber das Cyan nicht auf eine Wasseremulsion von

¹⁾ Diese Berichte 26, 2617.

²⁾ Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. VI, 2 sem., S. 212.

³⁾ Diese Berichte 26, 2385. — Dass ich in der citirten Mittheilung die schönen Untersuchungen von Bamberger und de Gruyter nicht erwähnt habe, obwohl sie im nächst vorhergehenden Hefte publicirt sind, hängt davon ab, dass das Manuscript an die Redaction schon abgegangen war, ehe dieses Heft mir zu Händen kam.

⁴⁾ Ausserdem haben später Bamberger und Kuhleemann (diese Berichte 26, 2981) diese Deutung des Reactionsverlaufs durch neue Thatsachen gestützt.

⁵⁾ Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups., Ser. III, Upsala 1893.

α -Methylphenylhydrazin einzuwirken, wenigstens konnte dabei keine krystallinische Verbindung erzielt werden.

Wenn nun auch dieser Einwand keineswegs im Stande ist, die nunmehr bekannten Gründe für die Auffassung des Dicyanphenylhydrazins als eines »Cyanamidrazons«¹⁾ zu entkräften, war es jedoch von Interesse, zu erfahren, ob nicht ein α -Derivat des Phenylhydrazins einer Cyananlagerung fähig sei, und ich habe deshalb in dieser Richtung eine Untersuchung vorgenommen, zumal bisher nichts anderes als der angeführte, wie es scheint, ziemlich flüchtige Versuch von Bladin darüber bekannt gemacht worden ist.

Als Untersuchungsobject habe ich indessen die Acidyl-derivate, welche nunmehr nach der von mir beschriebenen Methode²⁾ ohne allzu grosse Mühe erhalten werden können, erwählt, theils weil diese leichter als die Alkylderivate krystallisirende Producte ergeben, theils weil die Cyanadditionsproducte derselben wahrscheinlich leicht in Triazolderivate übergehen würden, welche mit gewissen früher von Bladin dargestellten identisch sein müssten, wenn die von mir und den oben genannten Forschern verfochtene Ansicht über die Constitution des Dicyanphenylhydrazins richtig ist.

Nachdem verschiedene Versuche, Cyanadditionsproducte von α -Phenylhydraziden der aromatischen Säuren darzustellen, an deren Unlöslichkeit in Wasser gescheitert waren (auch in schwach alkoholischer Lösung trat Verharzung ein, in Benzollösung fand keine Einwirkung statt), ging ich auf die aliphatischen Acidyl-derivate und zwar, als Vertreter für diese, das α -Isobutyrylphenylhydrazid über.

Dieses, welches früher als ein Oel beschrieben worden ist, kann in folgender Weise krystallisirt und ganz rein erhalten werden.

Das aus 10 g Acetylphenylhydrazid durch Behandlung mit 7.1 g Isobutyrylchlorid erhaltene α -Isobutyryl- β -acetphenylhydrazid, $C_6H_5N \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, wird mit einem Gemisch von 30 ccm gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure, 30 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol etwa eine halbe Stunde gekocht. Dann wird die Lösung zum vollständigen Verjagen des Alkohols in offener Schale verdampft und mit Aether zwei- bis dreimal ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung übersättigt man mit Natronlauge und nimmt das ausgefällte Oel mit Aether auf. Zum Entfernen von freigemachtem Phenylhydrazin wird die ätherische Lösung mit kleinen Mengen stark verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis diese nicht länger die Fehling'sche Lösung

¹⁾ Diese Berichte 26, 2387.

²⁾ Diese Berichte 26, 945, Ref. 816. Ausführlicher: Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups., Ser. III, Upsala 1893.

in der Kälte reduciren. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt dann ein rothes Oel zurück, das ziemlich leicht erstarrt, nachdem es einmal gelungen ist, eine Quantität in feste Form zu bringen. Durch Umkrystallisationen aus stark verdünntem Alkohol oder besser aus Petroleumäther wird die Verbindung gereinigt. Die Ausbeute ist zufolge der Leichtverseifbarkeit des Isobutyrylacetylphenylhydrazids gering.

Das α -Isobutyrylphenylhydrazid ist in Alkohol äussert leicht, in lauwarmem Wasser ziemlich leicht und in Petroleumäther mässig löslich, krystallisirt in farblosen Tafeln oder breiten Nadeln und schmilzt bei 46—48°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$.

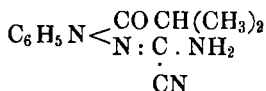
Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.69.

Einwirkung des Cyans auf α -Isobutyrylphenylhydrazid.

Reines krystallisirtes α -Isobutyrylphenylhydrazid wurde in vielem, etwas erwärmtem Wasser gelöst und die abgekühlte Lösung mit Cyangas gesättigt. Der Kolben wurde geschlossen ein paar Tage in Ruhe gelassen und dann geöffnet. Nach einigen weiteren Tagen hatte sich ein braunes Harz in grösserer oder kleinerer Menge am Boden abgesetzt. Die gelbe Lösung wurde dann abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Das Extract bildete ein leicht erstarrendes, rothes Oel, das beim Waschen mit wenig Aether einen rein weissen, krystallinischen Körper ergab. Dieser ist

β -Dicyan- α -isobutyrylphenylhydrazin oder Cyanamid- α -isobutyryl(hyd)razon (nach Bamberger's Nomenclatur)



So erhalten schmilzt die Verbindung bei 150°. Sie ist aber äusserst leicht veränderlich, indem sie Wasser abgibt und in ein Triazolderivat (siehe unten) übergeht. Bei Umkrystallisation aus Alkohol sinkt darum der Schmp. jedesmal z. B. auf resp. 144°, 139°, u. s. w. Der Körper tritt dabei in schönen, farblosen Blättern oder Tafeln auf, die in Alkohol leicht, in Aether ziemlich schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4O$.

Procente: N 24.35.

Gef. » » 24.08.

Bei der Umkrystallisation der oben beschriebenen Verbindung bemerkt man zuweilen eine Einmischung von einem anderen Körper, der viel schwieriger löslich ist und deshalb leicht durch einfaches Abfiltriren weggeschafft werden kann. Sein Auftreten ist sporadisch,

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_4$.

Procente: N 26.41.

Gef. » » 26.35.

Durch Erhitzen des Dicyanphenylhydrazins I (Cyanamidrazons) mit Isobuttersäureanhydrid hat Bladin¹⁾ ein Cyanisopropylphenyltriazol dargestellt, welches er jedoch nicht in reinen Zustand bringen konnte, sondern direct in Isopropylphenyltriazolcarbonsäure und deren Amid überführte. Nach der neuen Formel des Dicyanphenylhydrazins soll meine Verbindung mit der Bladin'schen identisch sein. Um die Identität zu constatiren, habe ich aus meinem Cyantriazol die entsprechende Säure und das Amid dargestellt.

Die Isopropylphenyltriazolcarbonsäure wurde aus dem Nitril durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge leicht erhalten. Nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure schieden sich bald breite, spiessige, glänzende, in Aether schwer lösliche Krystalle ab. Bei Umkrystallisation aus Benzol wurden Blätter oder eigenthümliche Warzen erhalten. Sie enthielten Krystallbenzol und schmolzen bei etwa 112° . Nach Verjagen des Benzols durch gelinde Erwärmung schmolz die Substanz unter heftiger Gasentwicklung bei 153° .

Das Amid der Isopropylphenyltriazolcarbonsäure wurde aus dem Nitril durch Versetzen der auf etwa 80° erwärmten, sehr verdünnten alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge und ziemlich viel Wasserstoffsperoxyd dargestellt. Nach Zusatz von etwas Salmiaklösung wurde die Lösung zur Trockne abgedampft. Hierbei fiel das gebildete Amid als ein erstarrendes Oel aus. Bei darauffolgender Krystallisation aus mit wenig Alkohol versetztem Wasser schied es sich in farblosen, kleinen, glänzenden, dicken Pyramiden ab, welche nach zwei verschiedenen Darstellungen bei resp. 145 — 146 und 144° schmolzen.

Vergleicht man nun die von mir beobachteten Eigenschaften mit den von Bladin angegebenen, so findet man, dass sie auffallender Weise garnicht stimmen. Die Bladin'sche Säure schmilzt (benzolfrei) bei 135° , meine bei 153° , das Bladin'sche Amid bei 127.5 — 128° , meines bei 145° . Dr. Bladin stellte seine noch vorrätigen Präparate von den beiden Körpern freundlichst zu meiner Verfügung und ich habe selbst mit denselben nicht nur Schmelzpunktbestimmungen sondern auch Umkrystallisationen ausgeführt, jedoch ohne ein anderes Ergebniss als eine völlige Bestätigung der Angaben Bladins zu erhalten.

Hieraus würde somit hervorgehen, dass die von Bladin und die von mir erhaltenen Verbindungen nicht identisch seien. Diese Nichtidentität ist indessen mit der von Bamberger und de Gruyter und von mir erwiesenen Constitution des Dicyanphenylhydrazins und der daraus hergeleiteten Triazolverbindungen absolut unvereinbar.

¹⁾ Diese Berichte 25, 181.

Um zu entscheiden, ob der Grund dieses höchst unerwarteten Ergebnisses in irgend einer Unreinheit des von mir angewendeten Isobutyrylchlorids oder des von Bladin benutzten Isobuttersäureanhydrids, von welchem ein Theil zu meiner Verfügung gestellt wurde, zu suchen war, versuchte ich aus den beiden denselben Körper darzustellen und zwar das früher nicht beschriebene

β -Isobutyrylphenylhydrazid, $C_6H_5NH \cdot NH \cdot COCH(CH_3)_2$.

2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Isobutyrylchlorid wurde in Aetherlösung gemischt¹⁾. Aus dem Reactionsproducte bekam ich die gesuchte Verbindung schon nach der zweiten Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol in ganz reinem Zustande und zwar als schwach schiefe, rhombische, bei 140° schmelzende Blätter oder Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$.

Procente: N 15.73.
Gef. » » 15.89.

Aus äquimolecularen Mengen Phenylhydrazin und dem eben erwähnten Isobuttersäureanhydrid stellte ich alsdann dieselbe Verbindung dar. Das Product schmolz aber in diesem Falle im Anfang schon bei 123°, und bei Umkrystallisationen erhöhte sich der Schmelzpunkt nur sehr langsam auf resp. 126—128°, 132° u. s. w.

Dies zeigte an, dass das Isobuttersäureanhydrid, welches Bladin bekommen hatte, beträchtlich unrein war, was sich auch bei einer Siedepunktsbestimmung kund that. Es siedete nämlich sehr unscharf bei 170—193°.

Nachdem einige Versuche, die fraglichen Triazolderivate durch Behandlung des Dicyanphenylhydrazins mit Isobutyrylchlorid darzustellen, nur zu totaler Verharzung der Reactionsmasse geführt batten, bezog ich von der Kahlbaum'schen Fabrik eine neue Quantität Isobuttersäureanhydrid²⁾. Dieses Präparat siedete grösstentheils zwischen 180 und 190° und das Meiste ging bei 185—187° über (756 mm Barometerdruck, kurzes Thermometer)³⁾. Die Hauptfraction wurde zuerst zur Bereitung von β -Isobutyrylphenylhydrazid angewendet. In diesem Falle wurde das Product schon nach zwei Krystallisationen ganz rein erhalten und schmolz bei 140°. Auch dieses Präparat wurde analysirt.

¹⁾ Bringt man gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Isobutyrylchlorid in Aetherlösung zusammen, so entsteht Diisobutyrylphenylhydrazid: $C_6H_5N_2H \cdot [COCH(CH_3)_2]_2$. Lange, bei 158° schmelzende Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 11.29.
Gef. » » 11.22, 11.49.

²⁾ Das von Bladin benutzte Präparat stammte von derselben Fabrik her.

³⁾ Nach Toennies und Staub soll der Siedepunkt bei 181.5° bei 734 mm liegen. Diese Berichte 17, 850.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$.

Procente: C 67.41, H 7.86, N 15.73.

Gef. » » 67.22, » — » 15.58.

Darauf stellte ich die Phenylisopropyltriazolcarbonsäure aus dem Dicyanphenylhydrazin nach dem von Bladin angegebenen und beschriebenen Verfahren dar. Nach ein paar Krystallisationen aus Benzol und einer aus Wasser schmolz die von Krystallbenzol resp. Krystallwasser befreite Säure genau bei 153° und zeigte übrigens alle die oben angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_3O_2$.

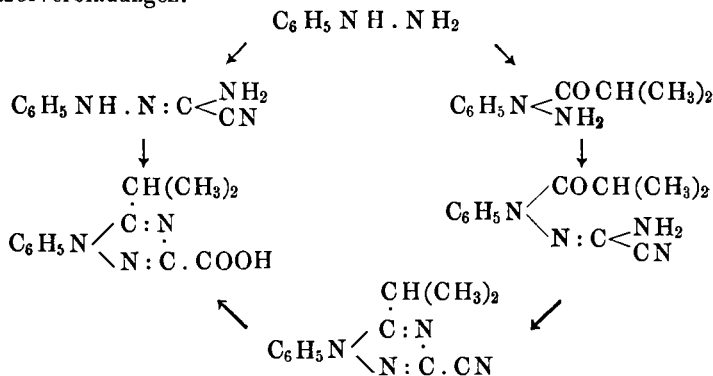
Procente: N 18.2.

Gef. » » 18.37.

Aus der reinen Säure bereitete ich dann den Aethyläther (mit Alkohol und Chlorwasserstoff) und aus diesem das Amid. Dieses schmolz schon nach der ersten Krystallisation bei 140° , nach der zweiten bei 144° und stimmte mit dem oben beschriebenen völlig überein.

Der von Bladin angegebene Schmelzpunkt der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure muss also von 135° auf 153° und der des entsprechenden Amids von $127.5-128^{\circ}$ auf 145° corrigirt werden und die Identität zwischen den aus dem Dicyanisobutyrylphenylhydrazin und den aus dem Dicyanphenylhydrazin erhaltenen Phenylisopropyltriazolverbindungen ist ausser Zweifel gesetzt.

Aus der obigen Untersuchung geht somit hervor, dass α -Acidylphenylhydrazide ebenso gut wie Phenylhydrazin selbst einer Cyananlagerung fähig sind. Die Untersuchung liefert übrigens, wie aus der folgenden schematischen Zusammenstellung erhellt, einen neuen, directen Beweis für die Auffassung des Dicyanphenylhydrazins als eines »Cyanamidrazons« und für die neuen Formeln der Bladin'schen Triazolverbindungen.



Upsala. Universitätslaboratorium, 23. Juni 1894.