

same Eigenschaft, dass das Hydroxyl durch die Acetylierung nachweisbar ist. Ich habe nun in den letzten Wochen gefunden, dass das Aethylquercetin auch diese Eigenschaft vollkommen verliert, wenn zwei Bromatome in das Molekül eintreten. Im Dibromtetraäthylquercetin ist das Hydroxyl weder durch Alkylieren noch durch das Acetylieren nachweisbar. Das Studium dieser Verhältnisse möchte ich mir hiermit vorbehalten haben. Ich gedenke vorerst das von mir dargestellte gelbe Monoäthyleuxanthon und weiterhin die Salicylsäure in den Kreis meiner Betrachtungen zu ziehen.

400. H. v. Pechmann und L. Seeberger:

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin.

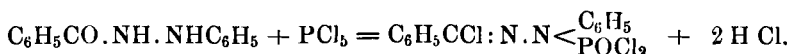
[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.
(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *s*-Benzoylphenylhydrazin erhält man ausser dem kürzlich beschriebenen Imidchlorid¹⁾ des letzteren eine Reihe von Verbindungen als Nebenproducte, welche etwas näher untersucht und dabei grösstentheils als benzoylirte Hydrazide der Phosphorsäure identificirt wurden.

Die folgenden Zeilen enthalten eine kurze Uebersicht dieser Verbindungen.

s-Benzoylphenylhydrazin wird mit etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid (ca. 1 Mol.) im Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt.

Da bei dem Vorgang fast kein Phosphoroxychlorid entsteht, so verläuft die Hauptreaction wahrscheinlich unter Bildung eines substituirten Amidchlorides der Phosphorsäure, dessen Isolirung indessen nicht gelungen ist:



Dem syrpförmigen, häufig dunkelgefärbten Reactionsproduct wird durch heissen Aether das Chlorid entzogen, wobei etwas Phosphorpentachlorid und Dibenzoylphenylhydrazin ungelöst zurückbleiben.

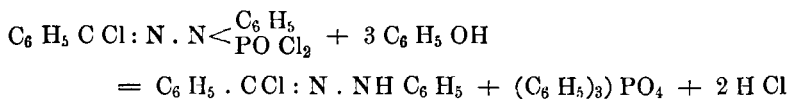
Während die ätherische Lösung durch Zersetzung mit Wasser lediglich *s*-Benzoylphenylhydrazin zurückliefert, können aus ihr zum Theil durch längeres Stehenlassen, zum Theil durch Einwirkung von Alkohol wenigstens sechs durch Krystallisationsvermögen ausge-

¹⁾ Diese Berichte 27, 322.

zeichnete Körper gewonnen werden. Soweit dieselben untersucht wurden, ist ihre Bildung aus dem phosphorhaltigen Chlorid leicht verständlich. Die unten (2—4) angeführten rationellen Namen und Constitutionsformeln, nach welchen diese Verbindungen als substituirte Phosphaminsäuren resp. lactonartige Anhydride derselben erscheinen, sind lediglich ein Versuch zur Veranschaulichung ihrer Eigenschaften und werden mit Vorbehalt gegeben.

1. Chloromethylbenzenphenylhydrazon, $C_6H_5CCl:N.NHC_6H_5$.

Zur Darstellung dieses schon kürzlich beschriebenen Imidchlorides des *s*-Benzoylphenylhydrazins giesst man die ätherische Lösung des Phosphorsäurehydrazidchlorides in überschüssigen Holzgeist oder noch besser in mit etwas Aether verdünntes überschüssiges Phenol und mässigt nöthigenfalls die Reaction durch Kühlung mit Wasser. Der Vorgang ist wohl durch die Gleichung:



zu veranschaulichen. Die erhaltene Flüssigkeit lässt man in offenen Schalen verdunsten und zieht den Rückstand mit wenig heissem Holzgeist aus, wobei das Imidchlorid grösstentheils ungelöst bleibt, während Triphenylphosphat (wenn Phenol angewandt wurde) und die gleichzeitig entstandene Lactonsäure (siehe unter 2) in Lösung gehen.

Ausbeute ca. 70 pCt. vom angewandten Benzoylphenylhydrazin.

Die Verbindung, Schmp. 131° , ist durch folgende Reactionen charakterisirt: Unlöslich in Natronlauge. Conc. Schwefelsäure und Ferrichlorid färben blaugrün. Besonders charakteristisch ist die früher schon erwähnte Bildung rother Krystallnadeln von Formazylobenzol, wenn man die alkoholische Lösung mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur zusammenstellt¹⁾. Weiteres über das Imidchlorid in diesen Berichten 27, 322. Analyse ebenda.

Triphenylphosphat. Wird die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Imidchlorids mittels Phenol mit Wasser und Natronlauge versetzt, so fällt dieser Ester als rothes, bald erstarrendes Oel aus. Durch Umkrystallisiren aus Essigäther-Ligroin erhielten wir glänzende Nadeln vom Schmp. 45° und allen Eigenschaften des Triphenylphosphates.

¹⁾ Lässt man Phenylhydrazin in alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Benzotrichlorid einwirken, so entsteht eine roth gefärbte Krystallmasse, welche neben salzsaurem Phenylhydrazin und anderen Producten wahrscheinlich Formazylobenzol enthält. Ob dabei auch das Imidchlorid des Benzoylphenylhydrazins entsteht, haben wir nicht untersucht.

2. Lacton der *s*-Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure,
 $C_6H_5C:N.NC_6H_5$
 O—POOH

Zur Darstellung dieser schon oben (1) erwähnten Verbindung lässt man in die ätherische Lösung des aus Phosphorpentachlorid und Benzoylphenylhydrazin entstehenden Reactionsproductes unter Kühlung die berechnete Menge Methylalkohol (3 Mol.) eintropfen, worauf die Flüssigkeit bald zu einem Brei feiner glänzender Nadelchen obiger Verbindung erstarrt. In der Mutterlauge ist das gleichzeitig gebildete Imidchlorid enthalten.

Das Lacton wird zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, durch Essigsäure wieder gefällt und aus verdünntem Holzgeist umkrystallisirt. Seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus Holzgeist; chloroformhaltige, glänzende Prismen aus Chloroform und Ligroin. Ausbeute sehr gut.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_2PO_3$.

Proc.: C 56.9, H 4.0, N 10.2, P 11.3.

Gef. » » 57.0, 56.7, » 5.2, 5.6, » 10.3, » 10.8, 11.4.

Trotz der hohen analytischen Zahlen für Wasserstoff kann die Verbindung kaum anders zusammengesetzt sein. Ausser den übrigen Resultaten der Analyse spricht dafür ihr Verhalten gegen kochende Alkalien und Säuren, wodurch sie in Phosphorsäure und *s*-Benzoylphenylhydrazin zerlegt wird.

Die Verbindung ist löslich in Natronlauge; da sie durch Einwirkung von Kali und Jodäthyl diese Eigenschaft verliert und der so entstandene neutrale Körper beim Kochen mit Salzsäure Phenylhydrazin liefert, muss das saure Wasserstoffatom von der Phosphorsäure stammen; diese Ueberlegung führt zu der oben vorgeschlagenen Lactonformel.

Schmp. 161°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Von Natronlauge leicht aufgenommen. Lösung in conc. Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid langsam blau. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd nicht (Unterschied von *s*-Benzoylphenylhydrazin, Analogie mit Dibenzoylphenylhydrazin).

3. *s*-Disbenzoylphenylhydrazidophosphorsäure,
 $(C_6H_5CO.NH.NC_6H_5)_2POOH$.

Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Lactons (3) können unter Umständen die leicht löslichen Nadeln dieser Verbindungen in geringer Menge gewonnen werden. Zur Darstellung wurde das aus Phosphorpentachlorid und Benzoylphenylhydrazin erhaltene Rohproduct direct allmählich in überschüssigen gekühlten Holzgeist ein-

getragen. Lässt man dann verdunsten, so krystallisirt zuerst Imidchlorid (1), dann etwas Lacton (2) aus, die letzten Mutterlaugen enthielten die neue Verbindung, welche zur Reinigung in Natronlauge aufgenommen, mit Essigsäure wieder ausgefällt und aus Holzgeist umkrystallisirt wurde. Da die Ausbeute sehr mässig war, wurde versucht, die Verbindung durch Einwirkung von 2 Mol. Benzoylphenylhydrazin auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid herzustellen, jedoch ohne besseren Erfolg.

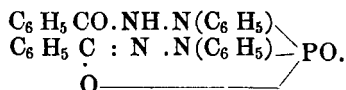
Analyse: Ber. für $C_{26}H_{23}N_4PO_4$.

Proc.: C 64.2, H 4.7, N 11.5, P 6.4.

Gef. » » 63.7, 63.7, » 5.8, 5.8, » 11.1, » 6.5.

Glasglänzende Prismen oder verfilzte Nadelchen aus Holzgeist. Schmp. 131—132°. Löslich in Natronlauge. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid violett. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd schon in der Kälte (macht die Anwesenheit zweier Imidogruppen wahrscheinlich). Heisse concentrirte Salzsäure spaltet in Phosphorsäure und Benzoylphenylhydrazin.

4. Lacton der *s*-Disbenzoylphenylhydrazidophosphorsäure,



Diese Verbindung schied sich aus der stark concentrirten ätherischen Lösung des aus Phosphorpentachlorid und Benzoylphenylhydrazin erhaltenen Reactionsproductes nach mehrtägigem Stehen in der Kälte in büschelförmigen Nadeln ab. Vergebens wurde versucht, die Ausbeute durch Anwendung von weniger Chlorphosphor zu erhöhen. Krystallisirt aus heissem Alkohol in schwer löslichen kleinen Prismen. Schmp. 164.5°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{21}N_4PO_3$.

Proc.: C 66.7, H 4.5, N 12.0 P 6.6.

Gef. » » 66.8, » 5.2, » 11.6, » 6.7.

Unlöslich in Natronlauge. Die schwefelsaure Lösung wird durch Ferrichlorid langsam roth gefärbt. Schon beim Kochen mit Eisessig findet Spaltung in Phosphorsäure und Benzoylhydrazin statt. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd nicht.

5. Wird *s*-Benzoylphenylhydrazin mit Phosphorpentachlorid einige Stunden erhitzt, so scheiden sich aus dem eingeengten ätherischen Extract Krystallkrusten ab, die nach dem Waschen mit Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, aus heissem Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirt werden. Nach Stickstoff- und Phosphorbestimmung (gef. 11.8 pCt. N, 7.0 pCt. P) besitzt

der Körper dieselbe oder eine ähnliche Zusammensetzung wie die vorstehende Verbindung (4).

Schmp. 220°. Unlöslich in Natronlauge. Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Eisenchlorid allmählich roth; gegen Quecksilberoxyd beständig.

401. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Anthrachinonoxims.

(Eingeg. am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf von Studien in der Anthrachinongruppe haben wir unter anderem auch das Anthrachinonoxim einer eingehenderen Bearbeitung unterworfen. Die erhaltenen Resultate sind im Nachfolgenden kurz zusammengestellt.

Das Anthrachinonoxim wird, wie Goldschmidt¹⁾ angiebt, erhalten, indem man Anthrachinon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat auf 180° unter Druck erhitzt. Behufs Trennung des gebildeten Oxims von dem unangegriffenen Chinon ist es zweckmässig, den Röhreninhalt in Wasser zu giessen, die Fällung abzufiltriren und dieselbe sodann in warme Natronlauge einzutragen. Es erfolgt Lösung des Oxims. Das Chinon wird abfiltrirt und im Filtrat das Oxim mit einer Säure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus verd. Alkohol erhält man es in Gestalt feiner, hellgelber, verfilzter Nadelchen.

Das Oxim löst sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe und wird aus der alkalischen Lösung bereits durch Kohlensäure gefällt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe; die Lösung zeigt kein charakteristisches Spectrum. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich sehr leicht. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in zu Kugeln vereinigten, feinen Nadelchen. Häufiges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel ist nicht anzurathen, da das Oxim gespalten wird, indem sich Anthrachinon regenerirt.

Dem Beckmann'schen Gemisch gegenüber, wie auch heisser conc. Schwefelsäure widersteht es sehr gut. Es konnte in beiden Fällen nur eine geringe Hydroxylaminabspaltung und Chinonregenerirung constatirt werden.

Bei sehr langsamem Erhitzen im Capillarrohr fängt es an gegen 200° zu sublimiren, ohne einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Erhitzt man jedoch rasch, so schmilzt es constant bei 224° C.

Es gelang nicht ein Acetylderivat darzustellen. Kochendes Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit von entwässertem Natriumacetat blieb

¹⁾ Diese Berichte 16, 2179.