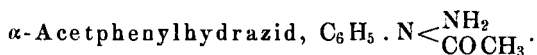


540. O. Widman: Ueber das α -Acetphenylhydrazid.

(Eingegangen am 30. October.)

Wie bekannt, habe ich gefunden¹⁾, dass asymmetrische Phenylhydrazinderivate aus dem äusserst leicht zugänglichen β -Acetphenylhydrazid hergestellt werden können, dadurch dass man zunächst eine Alkyl- oder Acidylgruppe einführt und dann die Acetylgruppe durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren eliminirt. Mit einer einzigen Ausnahme hat sich diese Methode in allen den Fällen, wo sie geprüft worden ist, gut bewährt. Nur beim Versuche, das α -Acetphenylhydrazid durch vorsichtiges Erwärmen des α - β -Diacetphenylhydrazids mit verdünnten Säuren (z. B. mit einem Moleküle normaler Schwefelsäure) darzustellen, versagte die Methode den Dienst. Dabei bekam ich nämlich nur das β -Acetphenylhydrazid, aber gar kein α -Derivat²⁾. Neuerdings haben indessen v. Pechmann und P. Runge³⁾ das früher nicht nur von mir, sondern auch von Michaelis und Schmidt⁴⁾ vergebens gesuchte α -Acetphenylhydrazid bei der Spaltung des Acetylformazylwasserstoffs erhalten. Aus ihrer interessanten Untersuchung geht hervor, dass der Körper in der That in manchen Hinsichten andere Eigenschaften besitzt als man erwarten konnte, dass er ziemlich beständig gegen Säuren ist, und dass er im Gegensatz gegen alle übrigen α -Derivate einen ziemlich hohen Schmelzpunkt, der dem des β -Derivates sehr nahe kommt, besitzt. Dies hat mich veranlasst, meine alten Versuche wieder aufzunehmen, und es hat sich dabei erwiesen, dass sich der fragliche Körper in der That auch nach meiner Methode darstellen lässt, wenn man nur die richtigen Versuchsbedingungen trifft.



20 g Diacetphenylhydrazid werden in zwei gleichen Portionen mit der zehnfachen Menge 10 proc. Schwefelsäure etwa 30 Minuten im Wasserbade auf 70—80° erwärmt. Die Lösung, welche stark nach Essigsäure riecht, wird abgekühlt und direct mit Chloroform vier Mal extrahirt. Hierbei löst sich eine beträchtliche Menge unangegriffene Diacetverbindung neben gebildetem β -Acetphenylhydrazid. Dann neutralisirt man die Säure zum grössten Theil mit starker Natronlauge und extrahirt wiederum vier Mal mit Chloroform. Bei dem Abdestilliren des Lösungsmittels bekommt man ein rothes Oel, das ziemlich leicht zu einem Krystallbrei erstarrt. Kalter Aether löst daraus viel Phenylhydrazin als rothes Oel und lässt die farblosen

1) Diese Berichte 26, 945, Ref. 816.

2) Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III, Upsala 1893 p. 24.

3) Diese Berichte 27, 1694.

4) Diese Berichte 20, 47.

Krystalle ungelöst zurück. Nachdem die feste Substanz ein bis zwei Mal aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt worden ist, stellt sie ganz reines α -Acetphenylhydrazid dar. Die Ausbeute ist indessen ziemlich gering, etwa 10 pCt. von angewandeter Diacetylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O$.

Procente: C 64.0, H 6.7, N 18.7.

Gef. » » 63.6, » 7.2, » 18.7.

Die Verbindung zeigte völlige Uebereinstimmung mit der von Pechmann und Runge beschriebenen; sie krystallisirte aus Benzol in Blättchen oder vierseitigen Tafeln, aus Alkohol in langen, rechteckulären Tafeln und aus Wasser beim Erkalten einer nicht zu verdünnten Lösung in zolllangen, platten Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 124—125°. Ferrichlorid und conc. Schwefelsäure gab keine Färbung¹⁾.

Mit Benzaldehyd entstand das bei 122° schmelzende Benzyliden- α -acetphenylhydrazon, welches zuerst von Schröder²⁾ durch Acetyliren des Benzylidenphenylhydrazons erhalten worden ist.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$.

Procente: N 11.8.

Gef. » » 12.0.

und beim Behandeln mit Kaliumcyanat und Essigsäure das bei 196 bis 197° schmelzende, in kleinen, lancettenförmigen Blättern krystallisirende α -Acetphenylsemicarbazid, welches ich durch Acetyliren des Phenylsemicarbazids früher dargestellt und beschrieben habe.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3O_2$.

Procente: N 21.8.

Gef. » » 21.9.

Upsala, Universitätslaboratorium, 26. October 1894.

¹⁾ Wie das α -Acetphenylhydrazid zeigen auch die übrigen von mir in dieser Hinsicht untersuchten asymmetrischen Phenylhydrazide (α -Isobutyryl-, α -Cuminoyl- und α -Phenylglycinyphenylhydrazid) nicht die Bülow'sche Reaction, während die entsprechenden β -Acidyl- und α - β -Diacetylverbindungen von Ferrichlorid und concentrirter Schwefelsäure roth bis blauviolett gefärbt werden. Diese einfache Probe scheint somit im Stande zu sein, zu entscheiden, ob ein vorliegendes Monoacidylderivat von Phenylhydrazin der α - oder der β -Reihe angehört. Dass sie zur Unterscheidung von Hydraziden oder Hydrazonen der Phenyl- und der Paratolyreihe angewendet werden kann, ist von v. Pechmann und Runge schon nachgewiesen worden.

²⁾ Diese Berichte 17, 2096.