

Veränderungen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen illustriren, denn dieselben können dazu dienen, die sehr complexen Zersetzungen der Salpetersäure aufzuklären; von diesen ist zwar schon viel bekannt, doch bleibt noch Vieles zu erforschen.

Oxford, Universitäts-Laboratorium. April 1895.

190. C. Paal und F. Fritz: Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf asym. Hydrazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. April.)

Bei der Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin entsteht, wie vor einiger Zeit der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Bodewig gezeigt hat<sup>1)</sup>, als Hauptproduct das asym. *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ , neben Bis-*o*-nitrobenzylphenylhydrazin,  $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2)_2\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und geringen Mengen des *o*-Nitrophenylmethanazobenzols,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

In der Absicht, zu Verbindungen vom Typus:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{R}_2$ , und aus diesen durch Acylierung und nachfolgende Reduction

zu ringförmigen Verbindungen von der Formel

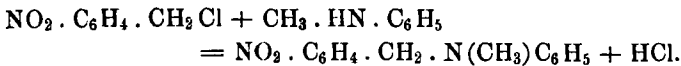
$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \cdot \text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{N} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \end{array}$$

zu gelangen, haben wir das Verhalten des *o*-Nitrobenzylchlorids gegen asym. Hydrazine untersucht.

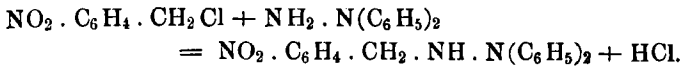
Zur Anwendung kamen asym. Methylphenyl- und Diphenylhydrazin. Bei beiden Substanzen nahm die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen keinen glatten Verlauf. Aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Methylphenylhydrazin wurde eine Substanz erhalten, welche sich als *o*-Nitrobenzylmethylanilin herausstellte. Da das angewandte Hydrazinderivat frei von Methylanilin war, so konnte die oben erwähnte Verbindung nur dadurch entstehen, dass ein Theil des *o*-Nitrobenzylchlorids bezw. die in demselben enthaltene Nitrogruppe auf das Hydrazin oxydirend unter Bildung von Methylanilin gewirkt habe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2896.

Dass aus letzterem und *o*-Nitrobenzylchlorid *o*-Nitrobenzylmethylanilin entsteht, haben wir durch den Versuch festgestellt:



Bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Diphenylhydrazin resultirte neben viel amorphen Producten in geringer Menge eine gut krystallisirende Substanz, welche der Analyse und Moleculargewichtsbestimmung zufolge als das gesuchte *o*-Nitrobenzylidiphenylhydrazin anzusehen war:



Der Körper erwies sich als sehr beständig, so dass es nicht gelang, die in demselben enthaltene Imidgruppe durch Acylierung nachzuweisen.

*o*-Nitrobenzylmethylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

a) Aus asym. Methylphenylhydrazin: Wie schon erwähnt, bildet sich bei Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Methylphenylhydrazin nicht das gesuchte Hydrazinderivat, sondern die in der Ueberschrift genannte Verbindung. Wir liessen die Componenten sowohl ohne Zusatz eines Lösungsmittels als auch in alkalischer, ätherischer und Benzollösung bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze auf einander einwirken. Stets resultirte als einzig fassbares Reactionsproduct *o*-Nitrobenzylmethylanilin. Die relativ beste Ausbeute an diesem erhält man durch 18—20stündiges, rückfliessendes Kochen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit überschüssigem Methylphenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung. Nach beendigter Einwirkung giesst man die dunkel gefärbte Flüssigkeit in überschüssige, verdünnte Essigsäure, welche unangegriffenes Methylphenylhydrazin löst, und nimmt das ölig sich ausscheidende Reactionsproduct in Aether auf. Nach dem Abdestilliren der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein dunkelrothes Oel, aus welchem sich nach längerem Stehen in der Kälte grosse, leuchtend rothe, wohl ausgebildete Krystalle von *o*-Nitrobenzylmethylanilin ausscheiden.

Sie werden durch Aufstreichen auf porösen Thon von öligen Beimengungen befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Substanz zeigt nur sehr geringe Basicität. Sie erwies sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, leicht löslich, schmilzt bei 72° und ist nicht unzersetzt destillirbar.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C	69.42,	H	5.78,	N	11.57.
Gef. »	» 69.03, 69.33, 69.10,	»	5.77, 5.73, 6.22,	»	11.63, 11.20.

b) Aus Methylanilin. Die Darstellung und Isolirung geschah in der vorstehend beschriebenen Weise unter Anwendung eines Ueberschusses von Methylanilin. Die nach beiden Methoden (a und b) erhaltenen Substanzen erwiesen sich in jeder Hinsicht als identisch. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.

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

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 69.46, » 5.79, » 11.56.

Die Reduction des *o*-Nitrobenzylmethylanilins mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer, mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung lieferte eine ölige, leicht zersetzliche Base, vermuthlich *o*-Amidobenzylmethylanilin, welche vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

*o*-Nitrobenzylidiphenylhydrazin,

$C_6H_4(NO_2)CH_2 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)_2$ .

Zur Darstellung desselben wurde *o*-Nitrobenzylchlorid mit überschüssigem Diphenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung 12—15 Stunden rückfliessend gekocht. Behufs Isolirung des Reactionsproductes verdünnt man die Lösung mit dem mehrfachen Volum Aether und giebt alkoholische Salzsäure zu. Dadurch wird der grösste Theil des nicht in Reaction getretenen Diphenylhydrazins als Chlorhydrat abgeschieden. Die von diesem getrennte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen öligen, dunkel rothbraun gefärbten Rückstand, welcher ausser dem Reactionsproduct und harzigen Nebenproducten auch noch unangegriffenes *o*-Nitrobenzylchlorid enthält. Letzteres lässt sich durch Destillation im Wasserdampfstrom zum grössten Theil entfernen. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst der Krystallisation überlassen. Nach einigem Stehen scheidet sich das *o*-Nitrobenzylidiphenylhydrazin in rothen Nadeln ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren von harzigen Beimengungen befreit werden. Man erhält so die neue Substanz in glänzenden, rothen, bei  $143^\circ$  schmelzenden Nadeln, welche sich nur mässig in Aether und Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol mit rothgelber Farbe lösen. Die Ausbeute lässt sehr zu wünschen übrig; sie beträgt höchstens 15 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_3O_2$ .

Procente: C 71.43, H 5.33, N 13.17.

Gef. » » 71.34, » 5.17, » 13.20, 13.19.

Moleculargewichtsbestimmung in Benzol:

Ber. Mol.-Gew. 319.

Gef. » » 317, 310.

Die Substanz besitzt keine basischen Eigenschaften. Sie wird weder durch Kochen mit concentrirter Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen ihrer alkoholischen oder benzolischen Lösung mit Quecksilberoxyd verändert.