

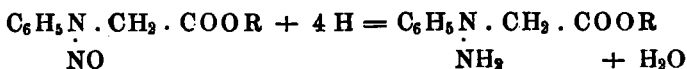
246. C. D. Harries: »Ueber *as*-Phenylhydrazinoessigester und dessen Verwandlung in Triazinoderivate«.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

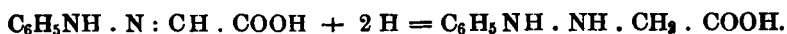
(Eingegangen am 16. Mai.)

Reissert¹⁾ und W. Kayser haben durch Einwirkung von Chloressigester auf Phenylhydrazin eine Substanz erhalten, die sie für den *as*-Phenylhydrazinoessigester ansprachen. Zur Darstellung grösserer Mengen von diesem Körper liess sich die Methode nicht verwenden, es musste deshalb eine andere eingeschlagen werden. Als der nächste Weg erschien die Reduction des Nitrosophenylglycins. Hierüber finden sich in der Literatur schon Angaben und zwar berichtet O. Jolles²⁾ in einer vorläufigen Mittheilung des Hrn. E. Lipmann, dass die durch Reduction des Nitrosophenylglycins entstehende Verbindung identisch sei mit der von E. Fischer³⁾ und Elbers⁴⁾ durch Reduction des Phenylhydrazons der Glyoxylsäure gewonnenen symmetrischen Phenylhydrazinoessigsäure. Später hat Reissert selbst⁵⁾ über die Reduction der Nitrosamine von Anilidofettsäuren Mittheilungen angekündigt, ohne dieselben erfolgen zu lassen.

Das Nitrosophenylglycin lässt sich zwar reduciren, die Phenylhydrazinoessigsäure kann aber aus den Reductionsproducten nur mühsam isolirt werden, sehr bequem gelingt dies dagegen bei ihrem Aethylester, indem man vom Nitrosophenylglycinester ausgeht. Dabei hat sich herausgestellt, dass die aus diesem Phenylhydrazinoester durch Verseifung gewonnene *asym*. Phenylhydrazinoessigsäure ganz verschieden von der durch Reduction des Phenylhydrazons der Glyoxylsäure entstehenden Säure ist, wie sich nach unserer heutigen Auffassung der Constitution einerseits der Nitrosamine, andererseits der Phenylhydrazone nicht anders erwarten liess.



und



Weiterhin ist aber auch die von Reissert und W. Kayser aus Chloressigester und Phenylhydrazin erhaltene Substanz nicht identisch mit der meinigen. Hr. Reissert hat deshalb seine damalige Untersuchung wieder aufgenommen und wird in der folgenden Abhandlung über die Ergebnisse derselben berichten.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1519.

²⁾ Diese Berichte 22, 2371.

³⁾ Diese Berichte 17, 577.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 227, 352.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 2701.

Experimenteller Theil.

Nitrosophenylglycinäthylester, $C_6H_5N(NO).CH_2.COOC_2H_5$. 250 g Glycinester, nach der Methode von Meyer¹⁾ dargestellt und ein Mal aus 500 ccm warmem Alkohol umkrystallisirt, werden in 500 ccm Alkohol gelöst, 500 ccm 20 proc. Salzsäure zugegeben und darauf unter Kühlung mit 97 g Natriumnitrit versetzt. Der Nitrosokörper scheidet sich auf Zusatz von Wasser als dickflüssiges, gelbrothes Oel ab, welches nicht löslich in Wasser und Alkalien ist und durch Aether getrennt werden kann. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction stark an.

Ausbeute etwa 280 g.

Analyse des im Vacuum getrockneten Oeles. Ber. für $C_{10}H_{13}N_2O_3$.

Procenete: N 13.33.

Gef. » » 13.46.

as-Phenylhydrazinoessigester, $C_6H_5N(NH_2).CH_2.COOC_2H_5$. 280 g Nitrosoverbindung werden in 1500 ccm Alkohol gelöst und mit 1200 g Zinkstaub und 1300 ccm 50 proc. Essigsäure genau nach der Fischer'schen Vorschrift²⁾ reducirt. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aether versetzt und alsdann mit verdünntem Natriumcarbonat neutralisirt, wodurch sich die ätherische Lösung des Hydrazins oben abscheidet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein hellgelbes Oel, 175 g, welches mit 210 g 15 proc. Salzsäure unter guter Kühlung möglichst schnell verrührt wird, worauf die ganze Masse erstarrt. Der Krystallbrei wird von der sauren Lauge abgepresst, gut getrocknet, Ausbeute 170 g, und aus 500 ccm heissem Wasser umkrystallisirt.

Wie man bereits öfter beobachtet hat, wird bei der Reduction der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure ein Theil der secundären Base unter Abspaltung der Nitrosogruppe regenerirt. Dies ist auch hier der Fall, denn aus der ersten vom Chlorhydrat des Hydrazinoester abgepressten Lauge kann durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat eine Portion des regenerirten Phenylglycinester in festem Zustande wiedergewonnen werden, 15 g.

Der salzsaure *as*-Phenylhydrazinoessigester krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in langen, weissen Spiesen vom Schmp. 195—196° unter Zersetzung, ist schwer in Alkohol, Wasser, nicht in Aether, etwas leichter in wässrigem Alkohol löslich.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für $C_6H_5N(NH_2.HCl)CH_2.COOC_2H_5$.

Procenete: N 12.12, C 52.06, H 6.50.

Gef. » » 12.30, » 52.14, » 6.52.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1157.

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 162.

Die Base wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch vorsichtige Neutralisation mit verdünntem wässrigem Natriumcarbonat als wenig gefärbtes Oel in Freiheit gesetzt. Das Oel destillirt bei 7 mm Druck bei 157—161°. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht, in Wasser nicht löslich. Die Analysen des Oeles zeigen stets einen über $\frac{1}{2}$ pCt. zu hohen Stickstoffgehalt und demgemäss niedrigeren Kohlenstoffgehalt an, was darauf schliessen lässt, dass eine gewisse Quantität des Esters verseift worden ist und dem Oel in Form einer in Alkali schwer löslichen betaïnartigen Substanz beigemischt ist. Die Verbindung ist zweifellos von dem von Reissert und Kayser dargestellten Hydrazinoester vom Schmp. 127° verschieden, denn sie ist eine starke Base, ausgezeichnet dadurch, dass sie mit den Mineralsäuren schön charakterisirte, schwer lösliche Salze bildet. Sie reducirt verdünnte Fehling'sche Lösung beim mässigen Erwärmen, Platinchlorid und Silbernitrat sofort in der Kälte.

Das salpetersaure Salz $C_6H_5N(NH_2 \cdot HNO_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ wird erhalten durch Uebergiessen der Base mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in schönen weissen Nadeln vom Schmp. 143—144°, welche denjenigen des salzsauren Salzes in allen Eigenschaften ähneln. Die Zahlen der Analyse stimmen nicht ganz genau mit den von der Theorie verlangten überein, welcher Umstand vielleicht in der Schwierigkeit, die Substanz zu analysiren, seine Erklärung findet.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ber. für $C_{10}H_{15}N_3O_6$.

Procente: N 16.14, C 46.65, H 5.83.

Gef. » » 16.90, 16.80, » 47.52, 47.50, » 6.84, 7.04.

Das schwefelsaure Salz ist ebenfalls schwer in Alkohol und Wasser löslich und krystallisirt in schönen blättrig-kugeligen Aggregaten.

as-Phenylhydrazinoessigsäure, $C_6H_5N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$.

7 g des Esters werden mit einer Lösung von 0.8 g Natrium in 100 ccm 80procentigem Alkohol heiss übergossen und dann einige Zeit unter Schütteln auf dem Wasserbade digerirt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Natriumsalz und wird mit absolutem Aether vollständig ausgefällt. Ausbeute 6.6 g der Theorie entsprechend. Dasselbe ist nicht hygroscopisch, sehr beständig, in Alkohol sehr schwer, in Wasser leicht löslich, seine wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für $C_6H_5N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COONa$.

Procente: Na 12.23.

Gef. » » 12.31.

Neutralisirt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Essigsäure genau, so wird sogleich ein hellgelber Krystall-

brei der freien Hydrazinosäure abgeschieden. 5.0 g Ausbeute. Die Säure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Xylol, Chloroform kaum löslich, durch heisses Wasser wird sie anscheinend zersetzt. Am besten eignet sich zum Umkrystallisiren heisser absoluter Alkohol, von dem die Substanz sehr schwer aufgenommen wird. Aus demselben krystallisirt sie in glänzenden weissen 6seitigen Täfelchen, die sich beim längeren Aufbewahren braun färben. Die Säure schmilzt bei 167° ohne vorherige Bräunung unter starkem Aufschäumen, mithin liegt der Schmelzpunkt um 37° höher als wie Reissert und Kayser angegeben haben, bei 125° Bräunung, Schmp. 130—131°, und um 9 Grade höher als der der Elbers'schen symmetrischen Säure, Schmp. 158°.

Die Analyse eines nur einmal umkrystallisirten Präparates lieferte sofort stimmende Werthe:

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz. Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 57.51, » 6.07, » 16.99.

Die Hydrazinosäure unterscheidet sich von ihrem Aethylester dadurch, dass sie mit Mineralsäuren sehr lösliche, wenig charakteristische Salze liefert, am ehesten ist noch das Chlorhydrat in langen Nadeln durch langsames Verdunsten der salzsauren Lösung zu erhalten, in verdünnter Salpetersäure löst sie sich leicht unter Rothfärbung, Fehling'sche Lösung reducirt sie schon bei ganz gelindem Erwärmen, indem sie sich vollständig zersetzt.

Oxydation des *as*-Phenylhydrazinoessigester.

Diphenyltetrazondiessigsäurediäthylester,



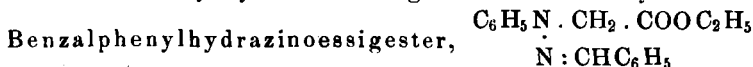
Der Hydrazinoester wird in der 10fachen Menge Chloroform gelöst und hierin unter sorgfältiger Kühlung gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, bis es nicht mehr verändert wird. Das Filtrat wird verdunstet und der dunkelrothe Rückstand kalt mit absolutem Alkohol angerührt, wobei sich ein Brei von feinen Krystallnadelchen abscheidet. In heissem Alkohol löslich, Schmelzpunkt 117°. Wird durch rauchende Salzsäure sofort unter Gasentwicklung zerstört. Reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_{20}H_{24}N_4O_4$.

Procente: N 14.52.

Gef. » » 14.61.

as-Phenylhydrazinoessigester und Aldehyde.



Entsteht quantitativ beim Zusammengeben molecularer Mengen des Hydrazins und Benzaldehyd. In Alkohol, Aether leicht löslich

und krystallisirt daraus in weissen sechskantigen Tafeln. Schmelzpunkt 73—74°, fängt aber schon bei 70° zu sintern an.

Analyse der im Vacuumexsiccator getrockn. Subst. Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$.
Procente: N 9.92.

Gef. » » 10.13.

as-Phenylhydrazinoessigester und Phenylsenföf.

$C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$
Der Körper $HN \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ bildet sich fast quantitativ

beim Zusammenbringen molecularer Mengen des Esters mit Phenylsenföf.

Er ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Amylalkohol in kurzen derben Prismen vom Schmp. 155—156°. Beim Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd in amyalkoholischer Lösung tritt Entschweflung ein. Es gelang mir nicht, aus dieser Verbindung durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure oder durch Ueberschmelzen die Elemente des Alkohols abzuspalten und auf diese Weise ein Triazin zu erhalten.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_{17}H_{19}N_3O_2S$.
Procente: N 12.76.

Gef. » » 12.63.

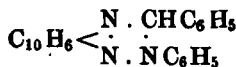
Die Acidylderivate wie Acetyl- und Benzoylkörper sind von den bisher beschriebenen Verbindungen durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol, Aether, Benzol unterschieden und nicht näher untersucht worden.

Ueberführung des *as*-Phenylhydrazinoessigesters in Phenyltriazinderivate.

Isomere Phentriazine und deren Derivate von der Structur



sind in grösserer Zahl von A. Hempel¹⁾, Aug. Bischler²⁾, Max Busch³⁾ beschrieben worden. Hierher gehören auch die von E. Bamberger⁴⁾ aus Formazyverbindungen und von H. Goldschmidt⁵⁾ und von Meldola⁶⁾ durch Condensation von Benzaldehyd mit Ortho-amidoazokörpern gewonnenen Substanzen. Letztere haben die Formel:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 41, 161.

²⁾ Diese Berichte 22, 2806.

³⁾ Diese Berichte 25, 445. (Hier findet sich auch der nähere Literaturnachweis).

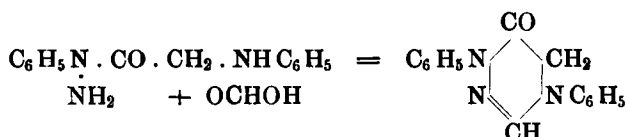
⁴⁾ Diese Berichte 25, 3206 u. 3540.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 507.

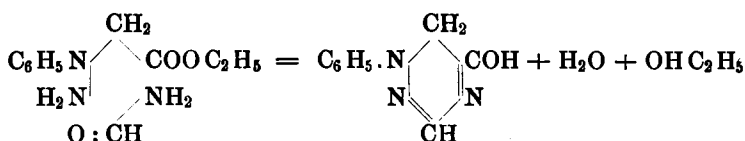
⁶⁾ Diese Berichte 23, Ref. 501.

Dagegen ist bisher nur über ein Derivat des Phenyltriazins unter dem Namen Diphenyltetrahydroacitriazin von Widman¹⁾ berichtet worden.

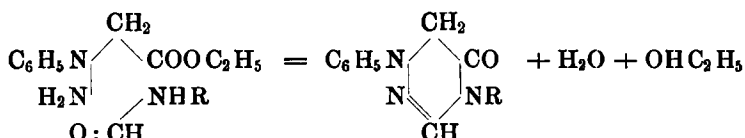
Er stellte dasselbe durch Kochen des α -Phenylglycinyphenylhydrazids mit krystallisirter Ameisensäure dar:



In dieselbe Kategorie gehören diejenigen Triazine, welche aus dem α s-Phenylhydrazinoessigester durch Condensation mit Formaminen unter Druck entstehen. So condensirt sich der Ester mit Formamid meines Erachtens nach folgender Reaction zum Phenyl-dihydrooxytriazin:



Ist diese Interpretation richtig, dann haben die mit den substituirten Formaminen dargestellten Verbindungen folgende Constitution:

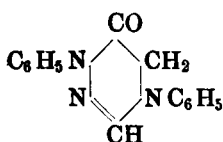


Erstere Substanz besitzt Säurecharakter, während die letzteren Alkalien gegenüber indifferent sind; deshalb lege ich dem Phenyl-dihydrooxytriazin die Phenolformel bei.

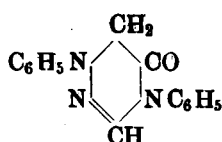
Die Leichtigkeit der Bildungsweise mag ihren Grund in der Doppelnatur der Formamine haben, welche einerseits [mit dem Carbonylsauerstoff als Aldehyde, andererseits mit der Amidogruppe als Amine zu reagiren vermögen. Dadurch nun, dass gleichzeitig die Aldehyd- auf die Hydrazingruppe unter Wasseraustritt, und die Amin- auf die Essigestergruppe unter Amidbildung einwirkt, vollzieht sich der Ringschluss. So erklärt es sich, dass es nicht gelang, den Ester mit Acetamid oder Benzamid zu der isomeren Reihe von Triazinen zu combiniren.

Das von mir nach dieser Methode gewonnene Diphenyltetrahydroketotriazin ist isomer mit dem Widman'schen Triazin.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2616.

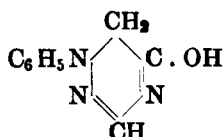


Widman, Schmp. 173—174°.



Schmp. 204—205°.

Phenyldihydrooxytriazin,



Erhitzt man moleculare Mengen des Hydrazinoesters und Formamid im Einschlussrohr 4 Stunden auf 130°, so ist nach dem Erkalten die Masse schön krystallinisch erstarrt. Ausbeute 20 pCt. vom angewendeten Ester. Die Substanz ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Amylalkohol analysenrein. Zersetzungspunkt 203—204° unter vorheriger Braunfärbung. Sie krystallisirt in grossen, gelblich-grün glänzenden Blättern, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und Fehling'sche Lösung nicht verändern. Die Verbindung wird von Alkalien in der Kälte sofort aufgenommen und von verdünnten Säuren wieder ausgeschieden. Ein Nitrosokörper, welcher die Liebermann'sche Reaction anzeigt, wurde nicht beobachtet. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Substanz braunroth gelöst und giebt dann beim Uebersättigen mit Alkali eine tief rothe Färbung.

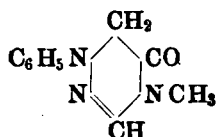
Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 61.71, H 5.14, N 24.00.

Gef. » » 61.89, » 5.44, » 23.97.

Das Phenyldihydrooxytriazin ist wenig beständig, es zersetzt sich beim Schmelzen oder beim längeren Kochen mit Kalilauge; hieraus erklärt es sich, dass die Versuche, dasselbe zum Phenyltriazin zu reduciren, scheiterten.

Phenylmethyltetrahydroketotriazin,



Dasselbe bildet sich sowohl bei der Methylierung des vorhergehenden Körpers, als auch durch Erhitzen von Methylformamid mit Phenylhydrazinoessigester. Zu dem Ende digerirt man das Phenyloxytriazin mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge zwei Stunden bei Wasserbadtemperatur; hierbei zersetzt sich ein erheblicher Theil des Ausgangsmaterials unter Bildung von Methylamin. Allmählich scheiden sich Krystalle aus, welche aus Amylalkohol umkrystallisirt bei 179—180° ohne Zersetzung schmelzen. Glatter ist die andere

Methode. Man erhitzt moleculare Mengen des Hydrazinoesters und Methylformamid 4 Stunden im Einschlussrohr auf 135°. Das Triazin krystallisirt in schönen, weissen, glänzenden Blättern, welche sich durch Unlöslichkeit in Alkali und grössere Beständigkeit vom Phenyl-dihydroxytriazin unterscheiden.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: Ber. für C₁₀H₁₁N₃O.

Procente: C 63.54, H 5.82, N 22.22.

Gef. » » 64.14, » 6.21, » 21.92.



Die Einwirkung von Formanilid vollzieht sich nicht so glatt, wie diejenige von Formylmethylamin. Beim Erhitzen molecularer Mengen des Esters mit Formanilid und einem halben Volum Alkohol im Einschlussrohr auf 150—160° bildet sich ein Körper vom Schmp. 172 bis 173°. Derselbe ist aber kein einheitliches Product, sondern ein Gemisch von Phenyl-dihydroxytriazin, welches in Folge einer secundären Zersetzung auftritt, und Diphenyltetrahydroketotriazin. Die beiden Verbindungen sind indessen leicht durch Kalilauge zu trennen, in der die letztere unlöslich ist. Dieselbe krystallisirt aus Amylalkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 204—205° und ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Das Diphenyltetrahydroketotriazin zeigt mit dem isomeren, von Widman beschriebenen Triazin vom Schmelzpunkt 173—174° sehr ähnliche Eigenschaften.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: Ber. für C₁₅H₁₃N₃O.

Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.

Gef. » » 71.40, » 5.47, » 16.69.

247. Arnold Reissert: Zur Reaction zwischen Phenylhydrazin und Chloressigäther.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. Mai.)

Nachdem die HH. von Miller und Rhode¹⁾ nachgewiesen hatten, dass die von mir²⁾ zuerst dargestellte α -Phenylhydrazidopropionsäure bezw. deren Nitril und Amid als symmetrische Biderivate des Hydrazins aufzufassen seien, und das Gleiche sich auch für die Abkömmlinge der α -Phenylhydrazidoisobuttersäure³⁾ ergeben hatte,

¹⁾ Diese Berichte 25, 2064. ²⁾ Diese Berichte 17, 1451.

³⁾ Eckstein, diese Berichte 25, 3319.