

**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  $C_{10}H_{11}N_3O$ .  
 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  $C_{15}H_{13}N_3O$ .  
 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.

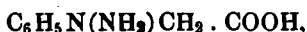
[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]  
 (Eingegangen am 16. Mai.)

Nachdem die HH. von Miller und Rhode<sup>1)</sup> nachgewiesen hatten, dass die von mir<sup>2)</sup> zuerst dargestellte  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure bezw. deren Nitril und Amid als symmetrische Biderivate des Hydrazins aufzufassen seien, und das Gleiche sich auch für die Abkömmlinge der  $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäure<sup>3)</sup> ergeben hatte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2064.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1451.

<sup>3)</sup> Eckstein, diese Berichte 25, 3319.

erschien es wünschenswerth, auch die von Kayser und mir<sup>1)</sup> studirte, aus Phenylhydrazin und Chloressigester erhaltene und von uns als asymmetrisch aufgefasste Phenylhydrazidoessigsäure nochmals darzustellen und genauer zu untersuchen. Diese Revision unserer Arbeit wurde zur Nothwendigkeit, nachdem die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene, von der von uns erhaltenen gänzlich verschiedene Phenylhydrazidoessigsäure dargestellt worden war, und zwar auf einem Wege, der sie mit Sicherheit als die Säure von unsymmetrischer Structur:



kennzeichnet.

Wird die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloressigester in der früher (loc. cit.) angegebenen Weise bewirkt, so verläuft dieselbe sehr energisch, bei zu raschem Erhitzen der Componenten findet fast regelmässig eine äusserst heftige, fast explosionsartig verlaufende Reaction statt unter theilweiser Verkohlung der Masse. Man kann daher stets nur kleine Quantitäten in Arbeit nehmen und erhält dann Producte von den früher beschriebenen Eigenschaften, die jedoch noch nicht als einheitliche anzusehen sind. Der von Hrn. Kayser analysirte Ester erwies sich bei der Neudarstellung als Phenylhydrazinglyoxylsäureester, der, wie die Analysenzahlen zeigen, mit einer wasserstoffreicheren Substanz gemengt gewesen sein muss. Die daraus erhaltene Säure war, wie sich jetzt ergeben hat, die zuerst von Elbers<sup>2)</sup> dargestellte symmetrische Phenylhydrazidoessigsäure, deren Eigenschaften durch Beimengung einer gewissen Quantität von Phenylhydrazinglyoxylsäure derartig modificirt waren, dass sie nicht mehr als solche zu erkennen war und wegen ihrer Verschiedenheit von der Elberschen Säure als asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure aufgefasst wurde.

Glatte und ruhiger als in der früher angegebenen Weise vollzieht sich die Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Chloressigester, wenn man, wie unten genauer beschrieben, in alkoholischer Lösung arbeitet. Die Reactionsproducte sind alsdann symmetrischer Phenylhydrazidoessigester, der sich jedoch nicht direct in reinem Zustande isoliren lässt, und eine kleine Menge Phenylhydrazinglyoxylsäureester, der sich während der Reaction durch spontane Oxydation des erstgenannten Esters gebildet hat. Ein kleiner Theil der angewandten Agentien bleibt unverändert.

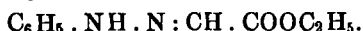
Die Reaction wurde in folgender Weise ausgeführt: Je 24 g Chloressigsäureäthyläther werden mit 42 g Phenylhydrazin und 100 ccm Alkohol in einem Kolben am Rückflusskühler im Wasserbade eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1519.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 227, 354.

dem ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abfiltrirt; die Menge desselben betrug 22 g, berechnet 28 g. Das Filtrat wird nach dem Verjagen des Alkohols im Wasserbade mit concentrirter Salzsäure unter Umrühren vorsichtig versetzt, wobei ein dicker gelber Brei entsteht. Wenn ein weiterer Zusatz von Salzsäure bleibende Rothfärbung bewirkt, wird mit Wasser verdünnt, worin sich das Salz leicht auflöst, und nach dem Durchschütteln von einem geringen halbfesten Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wird 12 mal ausgeäthert und die Aetherlösung mit dem erwähnten Niederschlag vereinigt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine Krystallmasse, welche von einem öligen Product, wahrscheinlich Chloressigester, durchtränkt ist. Man trocknet auf Thon, krystallisirt 1—2 mal aus wenig Benzol um und erhält so reinen

Phenylhydrazinglyoxylsäureäthylester,



Der Körper stellt kurze, rein weisse Nadeln dar, die bei  $129^{\circ}$  schmelzen. Er löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser. Fehling'sche Lösung wird erst bei längerem Kochen in Folge einer Zersetzung des Esters reducirt. Der Ester ist schwach basisch, er löst sich in starken Säuren, diese Lösungen werden aber durch Wasserzusatze getrübt. Die Verbindung lässt sich daher aus schwach salzsauren Lösungen durch Aether, wenngleich schwierig, extrahiren und kann auf diese Weise von den stärker basischen Producten der Reaction wenigstens grösstentheils getrennt werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 62.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » » 62.14, » 6.32, » 14.40.

Der Phenylhydrazinglyoxylsäureester wird durch wässrige Natronlauge leicht verseift; die mit überschüssiger Salzsäure ausgefällte Säure bildet gelbe, sehr voluminöse Kryställchen, welche, wenn man von ganz reinem Ester ausgegangen ist, sofort analysenrein sind. Die Analyse ergab die für die

Phenylhydrazinglyoxylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$   
berechneten Zahlen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 58.54, H 4.88, N 17.07.

Gef. » » 57.99, » 4.93, » 17.26.

Die einmal aus Wasser umkrystallisirte Säure bildete derbe Nadeln, aus Aethylacetat schoss sie in kleinen gelben Kryställchen vom Schmp.  $138^{\circ}$  an. Eine zum Vergleich durch Oxydation von symmetrischer Phenylhydrazidoessigsäure mit alkalischer Kupferlösung

dargestellte Probe von Phenylhydrazinglyoxylsäure verhielt sich in allen Stücken mit dieser Säure übereinstimmend.

Symmetrische Phenylhydrazidoessigsäure,  
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Die durch Aetherausschüttelung von Phenylhydrazinglyoxylsäure-ester grösstentheils befreite, schwach saure Lösung scheidet auf Zusatz von Alkalicarbonatlösung ein gelbes Oel ab, welches aus symm. Phenylhydrazidoessigester, gemengt mit etwas Phenylhydrazin, besteht. Es wurde versucht, diese beiden Körper durch Destillation im luftverdünnten Raume zu trennen. Dabei ging nach einem aus Phenylhydrazin bestehenden Vorlauf die Hauptmenge bei 25—30 mm Druck zwischen 170—180° über, doch war das Destillat kein einheitlicher Körper, sondern bestand aus einem Gemenge von Phenylhydrazidoessigester und Phenylhydrazinglyoxylsäureester, was durch die Verseifung festgestellt werden konnte. Es scheint somit, dass der Phenylhydrazidoessigester bei dieser Operation einer theilweisen spontanen Oxydation anheimfällt.

Unter diesen Umständen musste auf die directe Reindarstellung des Esters aus dem Reactionsproducte verzichtet werden. Zur Gewinnung der symm. Phenylhydrazidoessigsäure verfährt man folgendermaassen: Das von Alkohol befreite Reactionsproduct aus Phenylhydrazin und Chloressigester wird, ohne dass man den Phenylhydrazinglyoxylsäureester vorher entfernt, mit dem gleichen Volum starker Natronlauge im Wasserbade in einer Schale erwärmt; dabei tritt, namentlich beim Umrühren, schon bei wenig erhöhter Temperatur ein plötzliches Erstarren der ganzen Masse zu einem gelbrothen Brei ein. Man löst denselben in Wasser und extrahirt mit Aether, um das Phenylhydrazin zu entfernen. Die vom gelösten Aether befreite Lösung wird unter Vermeidung von Erwärmung mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag grösstentheils gelöst ist. Man filtrirt nun von geringen Mengen Phenylhydrazinglyoxylsäure ab und versetzt die hellgelbe Lösung mit Ammoniak, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Die symm. Phenylhydrazidoessigsäure wird so in zarten, kleinen, schwach gelblichen Kryställchen in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der Theorie gewonnen. Da die wasserfeuchten Krystalle sich beim Trocknen selbst im Vacuum verfärben, so werden sie, falls man sie nicht alsbald aus Alkohol umkrystallisiren will, zweckmässig sofort nach der Fällung mit Alkohol und Aether gewaschen, in welchen Mitteln sie schwer löslich sind, und darauf im Vacuum getrocknet.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure bildete silberglänzende Blättchen, schmolz bei 157° und zeigte in allen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit der von Elbers beschriebenen Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 57.71, » 6.14, » 16.70.

Symm. Phenylhydrazidoessigsäureäthylester,  
 $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ .

Diese bisher nicht beschriebene Verbindung wurde durch Esterificiren der Phenylhydrazidoessigsäure mit Salzsäure und Alkohol in Gestalt ihres salzsauren Salzes gewonnen. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt dasselbe als gelbe Krystallmasse zurück. Sie wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch etwas Aether zur vollständigen Abscheidung gebracht. Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation wird das Salz in schneeweissen Nadeln gewonnen, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwer in starker überschüssiger Salzsäure lösen und bei 190—191° schmelzen. Auch die Salze des Esters mit anderen Mineralsäuren sind mehr oder weniger leicht löslich. Wasser zersetzt die Salzlösungen nicht.

Zur Gewinnung des freien Esters wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonatlösung versetzt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Der freie Ester bildet ein gelbes Oel, das in einer kräftig wirkenden Kältemischung erstarrt, jedoch beim Herausnehmen aus derselben fast momentan wieder schmilzt. Er reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung sehr energisch. Der Ester scheint ziemlich leicht unter Alkoholabspaltung zersetzt zu werden, worauf die bei der Analyse der freien Verbindung erhaltenen Zahlen hinweisen. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2O_2, HCl$ .

Procente: C 52.06, H 6.51, Cl 15.40.

Gef. » » 51.37, » 6.48, » 15.38.

248. F. Markownikoff und M. Konovalow: Untersuchungen über die Isomeren des Hexanaphtens (Cyclohexan).

(Eingegangen am 17. Mai.)

In unserem Laboratorium werden schon seit längerer Zeit Untersuchungen über Kohlenwasserstoffe ausgeführt, welche auch Bestandtheile der kaukasischen Naphta ausmachen. Schon die ersten dabei erhaltenen Resultate forderten eine Erweiterung der Grenzen der im Anfange unternommenen Arbeit. Natürlicherweise mussten auch hydroaromatische Kohlenwasserstoffe und synthetische Polymethylene in den