

181. A. Arnold: Zur Kenntniss der Ketonhydrazone  
aromatischer Hydrazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

Das von Reisenegger<sup>1)</sup> zuerst dargestellte Acetonphenylhydrazon bildet nach diesem bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit. Später beobachteten Michaelis und Schmidt<sup>2)</sup>, dass die Verbindung beim Abkühlen erstarrt, und gaben den Schmelzpunkt zu 16° an. Bei Darstellung grösserer Mengen des Hydrazons beobachteten sowohl Vahle<sup>3)</sup> als ich, dass diese Verbindung unter verschiedenen Bedingungen fest wird. Sehr leicht erstarrt dieselbe bei Gegenwart von wenig Wasser, indem ein Hydrat entsteht, das nach einer Analyse von Vahle nahezu die Zusammensetzung  $C_6H_5.NH.N:C(CH_3)_2 + H_2O$  besitzt und gelbe bei 15 bis 16° schmelzende Krystalle bildet. Schwieriger erstarrt dagegen das reine Hydrazon. Mitunter wird dasselbe schon bei der Destillation im Vacuum in der Vorlage fest, mitunter bleibt es lange Zeit überschmolzen und erstarrt erst beim längeren Stehen. Immer erstarrt es sofort (unter fühlbarer Erwärmung), wenn man in das obige Hydrazon einen Krystall der festen Verbindung einträgt. Das feste reine Acetonphenylhydrazon schmilzt bei 42°, also erheblich höher, als das Hydrat.

Wie früher Michaelis und Schmidt<sup>4)</sup> nachgewiesen haben, ist das Acetonphenylhydrazon eine schwache Base, die sich mit Halogenwasserstoff zu krystallisirten Salzen verbindet. Wie Vahle gezeigt hat, vereinigt es sich leicht mit Phenylsenföl zu einer festen krystallisirten Verbindung  $C_6H_5.NH.CS.N(C_6H_5).N:C(CH_3)_2$ . Ich habe diese Verbindung nochmals dargestellt und analysirt und kann die Angaben Vahle's durchaus bestätigen. Merkwürdigerweise verhält sich das Acetonphenylhydrazon ganz anders gegen das Phenylisocyanat. Beide Substanzen wirken schon in der Kälte aufeinander ein und sehr lebhaft beim gelinden Erwärmen. Das Endproduct bildet eine hellbraune Masse, welche durch Behandeln mit absolutem Alkohol ein weisses Pulver liefert, das sich aus sehr viel heissem Alkohol umkrystallisiren lässt. Man erhält so eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die bei 196° schmilzt und in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich und gab bei der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung nicht ganz übereinstimmende Zahlen; der Stickstoffgehalt ergab sich zu 16.56 bis 16.62 Proc. Eine Substanz von denselben Eigenschaften erhält man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 662.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 252, 305.

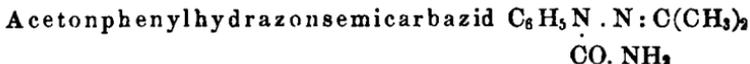
<sup>3)</sup> Inaugural-Dissertation desselben, Rostock 1893.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 252, 306.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 1513.

auch beim Erwärmen des Phenylhydrazons vom Methyläthylketon und des Aethylidenphenylhydrazons mit Phenylisocyanat. Die Bildung derselben Verbindung aus den Condensationsproducten des Phenylhydrazins mit Dimethylketon, Methyläthylketon und Acetaldehyd wäre denkbar, wenn die Kohlenwasserstoffe  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  oder Wasserstoff  $\text{H}_2$  austreten, doch erscheinen solche Speculationen erst auf Grund weiterer experimenteller Untersuchungen zulässig.

Dagegen vereinigt sich das Acetonphenylhydrazon leicht mit Isocyansäure zu einem einfachen, sehr wohl charakterisirten Körper.



Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man 1 Mol. des reinen Acetonphenylhydrazons mit 1 Mol. Salzsäure (in verdünnter titrirter Lösung) zusammen und setzt unter beständigen Umrühren in kleinen Portionen 1 Mol. fein pulverisirten cyansauren Kaliums hinzu. Die gebildete feste krystallinische Masse wird alsdann abfiltrirt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

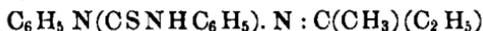
Analyse: Ber. Procente: C 62.82, H 6.80, N 21.99.

Gef. » » 62.52, » 6.90, » 22.34.

Das Semicarbazid krystallisirt in weissen Nadeln, die bei  $140^\circ$  schmelzen und in Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwerer löslich sind. Durch Kochen mit Wasser geht die Verbindung unter Abspaltung von Aceton in Phenylhydrazinsemicarbazid über.

Auch einige Derivate des Methyläthylketonphenylhydrazons habe ich dargestellt. Das Hydrazon selbst ist bereits von E. Fischer<sup>1)</sup> erhalten worden und wurde nach den Angaben des letzteren dargestellt. Es bildet ein bei  $190^\circ$  unter 100 mm Druck siedendes hellgelbes Oel, das auch bei längerem Abkühlen und Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab nicht erstarrt.

Das Phenylsulfosemicarbazid,



wurde erhalten, indem gleiche Mengen des Hydrazons und Phenylsenföls 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf  $120^\circ$  erhitzt wurden. Das Reactionsproduct bildete eine braune Masse, die in absolutem Alkohol gelöst, nach längerem Stehen Krystalle lieferte, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel rein waren.

Analyse: Ber. Procente: C 68.68, H 6.39, S 10.77.

Gef. » » 68.42, » 6.25, » 10.92.

Die Verbindung bildet feine Nadeln, die bei  $174^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol usw. löslich sind. Verdünnte Natronlauge löst die Verbindung nicht, wohl aber verdünnte Schwefelsäure beim

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236, 129.

Erwärmen. Auf Zusatz von viel Wasser oder beim Neutralisiren mit Alkali fällt der ursprüngliche Körper wieder aus.

Das Phenylsemicarbazid,  $C_6H_5.N.N:C \begin{matrix} < \\ < \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$  in derselben  $CO.NH_2$

Weise wie das entsprechende Derivat des Acetonphenylhydrazons durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumcyanat erhalten, bildet feine Blättchen, die bei  $168^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.39, H 7.31.

Gef. » » 64.24, » 7.17.

#### Derivate des Aceton-*p*-tolylhydrazons.

Das Aceton-*p*-tolylhydrazon  $(CH_3)C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2$  wurde von Raschen<sup>1)</sup> durch Erwärmen von *p*-Tolylhydrazin mit Aceton auf dem Wasserbade erhalten.

Ich habe zunächst einige Salze desselben dargestellt.

Das salzsaure Salz  $(CH_3)C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2.HCl$  wird erhalten, indem man zu einer ätherischen Lösung des Hydrazons unter Vermeidung eines Ueberschusses tropfenweise conc. Salzsäure setzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das abgeschiedene Salz wird alsdann abfiltrirt und mit reinem Aether gewaschen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.88.

Gef. » » 18.01.

Die Verbindung bildet feine Nadeln, die bei  $135^\circ$  schmelzen.

Das bromwasserstoffsäure Salz  $(CH_3).C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2.HBr$  bildet, in entsprechender Weise erhalten, ebenfalls Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $195^\circ$  liegt.

Analyse: Ber. Procente: Br 32.92.

Gef. » » 33.20.

Auch ein salpetersaures Salz  $(CH_3).C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2.HNO_3$  lässt sich in gleicher Weise in krystallisirtem Zustande darstellen.

Analyse: Ber. Procente: N 18.66.

Gef. » » N 19.05.

Ein Phenylsulfosemicarbazid,  $(CH_3).C_6H_4.N.N:C(CH_3)_2$   
 $CSNH.C_6H_5$

wird aus dem Hydrazon und Phenylsenföl durch Erhitzen der molekularen Mengen während 6 Stunden auf  $120^\circ$  und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 14.14.

Gef. » » 13.81.

Es bildet weisse, bei  $164^\circ$  schmelzende Nadeln.

Rostock, 16. April 1897.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 227.