

etc. sind dieselben leicht löslich. Nach kurzem Aufkochen mit verdünnter Salzsäure zeigt sich sehr deutlich der charakteristische Geruch der Phenyllessigsäure; in gleicher Weise bewirken Alkalien und deren Carbonate einen raschen Zerfall des Körpers in seine Componenten.

0.192 g Sbat.: 19 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$ . Ber. N 11.11. Gef. N 11.02.

Mülhausen i. Els. Städt. Chemieschule.

### 30. Hans Rupe und Hans Labhardt: Ueber unsymmetrische Phenylhydrazinderivate.

[VI. Mittheilung.]

(Eingeg. am 3. Januar, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin.

Nachdem wir nachgewiesen hatten, dass Harnstoffchlorid auf  $\beta$ -Acidylphenylhydrazine unter Bildung von Phenyloxytriazolen einwirkt (vorige Abhandlung), war es von Interesse zu sehen, wie sich ein disubstituirtes Carbaminsäurechlorid verhalten würde. Wir wählten hierzu das am leichtesten zugängliche Diphenylcarbaminsäurechlorid, das unschwer in grösseren Mengen aus Phosgen und Diphenylamin bereitet werden kann<sup>1)</sup>.

Acetyl-diphenyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid,

NH.COCH<sub>3</sub>,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N.CO.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Diphenylharnstoff und Essigsäurephenylhydrazid reagiren nicht mit einander, wenn sie, in Benzol gelöst, erhitzt werden. Wohl aber findet die Einwirkung statt, wenn diese Substanzen ohne Verdünnungsmittel auf höhere Temperatur gebracht werden. Von 128° an, dem Schmp. des Acetylphenylhydrazins, ist das Gemenge flüssig, und bereits bei 140° beginnt eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung, die umso lebhafter wird, je höher die Temperatur steigt. Das anfangs hell gefärbte Gemenge wird immer dunkler; beim Erkalten erhält man ein dickflüssiges Oel, aus welchem sich kein einheitliches Product isoliren lässt. Wahrscheinlich zerstört das Salzsäuregas den grössten Theil der Substanzen. Es musste deshalb ein geeignetes Verdünnungsmittel gesucht werden, welches hoch genug siedet, um die Reaction vor sich gehen zu lassen. Als solches erwies sich am

<sup>1)</sup> Michler, diese Berichte, 8, 1665, 9, 396.

zweckmässigsten ein bei 165—175° übergehendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches aus Steinkohlentheer-Cumol herausfractionirt wurde. Man löst 15.5 g Diphenylharnstoffchlorid und 10 g Acetylphenylhydrazin in 150 ccm des genannten Verdünnungsmittels und erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung gelinde zum Sieden. Alsdann werden ungefähr  $\frac{9}{10}$  der Kohlenwasserstoffe, am besten im druckverminderten Raume, abdestillirt. Der Rückstand bildet nach dem Erkalten ein dunkles zähflüssiges Oel, aus welchem sich nach 24 Stunden reichlich Krystalle abscheiden. Sollte dies nicht eintreten, so muss durch weiteres Abdestilliren die Flüssigkeit eingeengt werden. Die erhaltenen Krystalle sind meist stark gefärbt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gewinnt man den Körper im reinen Zustande. Der Analyse zufolge erwies sich die Verbindung als Acetyl-diphenylsemicarbazid oder  $\beta$ -Acetyl-phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäurediphenylamid.

0.2793 g Sbst.: 0.7494 g CO<sub>2</sub>, 0.1396 g H<sub>2</sub>O. — 0.280 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 730.5 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.04, H 5.51, N 12.17.

Gef. » 73.19, » 5.54, » 12.18.

In heissem Alkohol ist diese Substanz leicht löslich, bedeutend schwerer in kaltem, kaum in Wasser. Durch langsames Verdunsten ihrer Lösungen in Theerkohlenwasserstoffen kann sie leicht in gut ausgebildeten, flächenreichen Krystallen erhalten werden.

Beachtenswerth ist, dass durch die Gegenwart der Gruppe .CO.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> dieses Derivat sich als Abkömmling des Diphenylamins kennzeichnet. So giebt seine Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure, wenn sie mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Ferricyankalium, Salpetersäure etc. behandelt wird, die charakteristische Blaufärbung wie jene Base sie liefert. Dass diese Reaction nicht etwa, wie man leicht annehmen könnte, auf eine Spaltung des Körpers in Diphenylamin und Acetylphenylhydrazin zurückzuführen ist; geht daraus hervor, dass die kalt gehaltene Lösung beim Giessen auf Eis die Verbindung unverändert wieder ausscheidet.

Es wurde nun versucht, aus diesem Derivate die Acetylgruppe zu entfernen, um dadurch zu einem  $\alpha$ -substituirtten Phenylhydrazin zu gelangen. Mit Alkalien lässt sich die Spaltung nicht ausführen, im Gegentheil zeigt sich der Körper als sehr beständig gegen dieselben. Längeres Kochen mit 8-procentiger Natronlauge bewirkte kaum eine Veränderung.

NH<sub>2</sub>

Diphenyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N.CO.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Im Gegensatz zu den Alkalien bewirken verdünnte Säuren eine glatte Verseifung der Acetylverbindung. Am besten ist die Ausbeute, wenn nach folgender Vorschrift gearbeitet wird. Auf je 4 g des

Acetylderivates verwendet man 4 g (=  $3\frac{1}{2}$  Mol.) concentrirte Schwefelsäure und 25 g Wasser, erhitzt das Gemenge zum Sieden und fügt soviel Alkohol zu, dass die Substanz eben gelöst ist. Das Erhitzen wird nun am Rückflusskühler während 12—15 Stunden fortgesetzt, wobei die Flüssigkeit sich nach und nach braun färbt. Nach dem Erkalten scheiden sich aus ihr schöne, prismatisch ausgebildete Krystalle ab. Man vereinigt dieselben auf einem Filter und wäscht mit wenig Wasser nach. Sie schmelzen bei  $98^{\circ}$  und stellen das Sulfat der neuen Base dar. Da diese Krystalle meist sehr rein sind, verarbeitet man sie vortheilhaft für sich und getrennt von ihrer Mutterlauge. Man dampft Letztere ein, bis aller Alkohol verjagt ist, kocht mit Thierkohle und filtrirt heiss ab. Das Filtrat wird nun mit Natriumcarbonatlösung versetzt, wodurch sich ein flockiger, bisweilen auch krystallinischer Niederschlag bildet. Man schüttelt gut mit Aether aus; zu einer erschöpfenden Extraction ist wiederholtes Ausschütteln mit nicht zu geringen Mengen Aethers unbedingt nothwendig. Der mit Chlorcalcium getrocknete Aether hinterlässt beim Verdunsten die neue Base in mehr oder weniger gefärbtem Zustande. Durch nochmaliges Auflösen in Mineralsäure, erneutes Kochen der Lösung mit Thierkohle, Ausfällen mit Alkali und Extrahiren mit Aether gewinnt man die Substanz in reiner Form. Auch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol führt zu diesem Ziele. Diphenylamin und Acetylphenylhydrazin entstehen bei der Verseifung des Acetylkörpers nur in ganz untergeordneter Menge.

Die so erhaltene Verbindung bildet aus Alkohol beim langsamen Verdunsten schöne farblose Krystalle, die sich leicht in messbarer Form züchten lassen. Schmp.  $128^{\circ}$ . Von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen; unlöslich ist sie jedoch in Ligroin und Petroläther, ebenso in Wasser.

0.142 g Sbst.: 0.6513 g  $\text{CO}_2$ , 0.1214 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2357 g Sbst.: 18.2 ccm N ( $21^{\circ}$ , 730 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 75.24, H 5.61, N 13.86.

Gef. » 75.36, » 5.72, » 13.97.

Mit der angenommenen Constitution stimmen auch die Eigenschaften der Verbindung vollkommen überein. Von verdünnten Mineralsäuren wird sie schon leicht in der Kälte aufgenommen. Die entstehenden Salze sind indessen nur wenig beständig; in fester Form konnte nur das Sulfat gewonnen werden, die Lösung des Chlorhydrats scheidet beim Verdunsten die freie Base ab und ebenso wird diejenige des Sulfats beim Erhitzen dissociirt. Eisessig löst den Körper leicht auf, verdünnte Essigsäure nicht.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die ätherische Lösung der Base wird ihr bei  $189^{\circ}$  schmelzendes Acetylderivat regenerirt.

Wie das Letztere, so giebt auch die Base selbst, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Oxydationsmitteln eine intensive Blaufärbung.

Es wäre noch ein anderer Weg zur Bereitung des Diphenyl- $\beta$ -phenylsemicarbazids denkbar, nämlich das Einführen einer Nitroso-Gruppe in den Triphenylharnstoff und Reduction der so gewonnenen Nitrosoverbindung. Es wollte uns aber nicht gelingen, einen Nitroso-triphenylharnstoff zu erhalten. Weder Einleiten von gasförmiger, salpetriger Säure in die alkoholische oder ätherische Lösung von Triphenylcarbamid, noch Eintragen von Natriumnitrit in seine eisessigsäure Lösung bewirkten eine Veränderung des Ausgangsmaterials.

Benzalverbindung des Diphenyl- $\beta$ -phenylsemicarbazids,  

$$\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2.$$

Wie alle nur in der  $\alpha$ -Stellung substituirt Phenylhydrazine, musste auch dieses im Stande sein, mit Aldehyden zu reagiren. Die Darstellung seiner Benzalverbindung erfolgt ohne Schwierigkeit, wenn man die Lösung des Körpers in verdünnter Salzsäure mit der einem Molekül entsprechenden Menge Benzaldehyd versetzt, das Gemenge bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzt und alsdann Natriumacetatlösung im Ueberschuss zufügt. Beim Erkalten bildet sich ein krystallinischer Niederschlag der Benzalverbindung. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man sie im reinen Zustande. Schmp. 160—161°. Sie stellt alsdann farblose, feine Nadelchen dar. In Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, eignet sie sich infolgedessen zur Charakterisirung des  $\alpha$ -Phenylhydrazincarbonsäurediphenylamids. Beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird sie unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt.

0.2601 g Sbst.: 25.4 ccm N (22°, 735.5 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. N 10.74. Gef. N 10.66.

Mülhausen i. Els. Städt. Chemieschule.

Zürich. Analytisch-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.