

608. Carl Bülow: Ein Beitrag zur Kenntniss der Phenylhydrazide organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. October 1902.)

Die von E. Fischer zuerst hergestellten, primären, amidartigen oder symmetrischen Säurehydrazide lassen sich durch geeignete Behandlung in die entsprechenden secundären Diacylverbindungen überführen¹⁾ und in saurer Lösung mittels Natriumnitrit nitrosiren²⁾.

Unsere Kenntniss über die in Rede stehenden Verbindungen beschränkt sich indessen zur Zeit nur auf eine verhältnissmässig geringe Anzahl verschiedener Individuen.

Da ich nachstehende Arbeit über Phenylhydrazidabkömmlinge in Bezug auf andere Untersuchungen bereits vor Jahresfrist abgeschlossen habe, so will ich, weil kürzlich Voswinckel und Wohl einige Repräsentanten dieser Körperklasse beschrieben haben, gleichfalls über die von mir neu dargestellten, hierher gehörenden Substanzen und ihre Reactionen berichten.

Oxalsäureäthylester-monophenylhydrazid,



wurde von mir bereits 1886³⁾ in aller Kürze beschrieben. Man stellt es am besten nach der von Thiele und Schleussner⁴⁾ modificirten Methode dar. Es ist, ausser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch verhältnissmässig gut in siedendem Wasser löslich, aus dem es sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet. Auf diese Weise lässt es sich scharf vom Dihydrazid trennen, da Letzteres von Wasser nicht aufgenommen wird. Das Präparat zeigt in charakteristischer Weise die »Bülow'sche Reaction«. Von verdünnter, kalter Kalilauge wird es — namentlich in fein vertheilter Form — leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Essigsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure wieder abge-

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. **190**, 125 — 128 [1878]. Michaelis und Schmidt, diese Berichte **20**, 47 [1887]; Ann. d. Chem. **252**, 302 [1889]; Widman, diese Berichte **26**, 946 [1893].

²⁾ E. Fischer, l. c. 109 u. 130; Wohl, diese Berichte **33**, 2759 [1900]; Nitrosoformylphenylhydrazin. — Derselbe, diese Berichte **35**, 1900 [1902]; Nitrosoformylphenylhydrazin und Nitrosoacetylphenylhydrazin. — Voswinckel: diese Berichte **34**, 2352 [1901]; Benzoylnitrosophenylhydrazin und phenylnitrosohydrazinsulfosaures Kalium. — Derselbe, diese Berichte **35**, 1943 [1902]; Benzoylphenylnitrosohydrazinsalze.

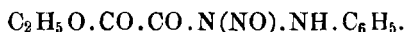
³⁾ Bülow, Ann. d. Chem. **236**, 197 [1886].

⁴⁾ Thiele und Schleussner, Ann. d. Chem. **295**, 167 [1897].

schieden. Die Verbindung ist also eine schwache Säure. Sie reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und bei längerem Stehenlassen, schnell dagegen beim Erwärmen.

Kocht man Oxalsäureäthylestermonophenylhydrazid 12 Stunden lang am Rückflusskühler mit der vierzigfachen Menge Wasser, so geht nach einiger Zeit alles in Lösung, ohne dass — auch weiterhin nicht — besonders bezeichnende Erscheinungen auftreten. Beim Erkaltenlassen krystallisirt aus der schwach gelblich gewordenen Flüssigkeit nun kein Ausgangsmaterial mehr aus. Die Lösung reagirt aber stark sauer, und eine alkalisch gemachte Probe reducirt schon in der Kälte Fehling'sche Lösung. Dampft man jetzt zur Trockne ab, extrahirt schmierige Zersetzungsproducte, indem man den Rückstand mit 50 ccm Alkohol bei 25° auszieht, so ergiebt sich, dass er bis auf einen geringen, nicht näher untersuchten Antheil aus Oxalsäure und oxalsaurem Phenylhydrazin besteht. Die Spaltung ist also der Hauptsache nach im Sinne der Gleichung: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.CO.NH.NH.C}_6\text{H}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH} + \text{COOH.COOH} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2)_2$ verlaufen.

Oxalsäureester-nitrosomonophenylhydrazid,



3 g des Phenylhydrazides wurden in so viel erwärmtem Eisessig gelöst, dass beim Erkalten keine Ausscheidung mehr erfolgte. Dann versetzt man die eisgekühlte Lösung tropfenweise mit einer concentrirten wässrigen Solution von 1 g Natriumnitrit, wobei sie sich gelb färbt. Das auf diese Weise gebildete Nitrosirungsproduct fällt man nach halbstündigem Stehenlassen in Eis durch vorsichtigen Wasserzusatz aus. Man erhält 2.7 g eines in feinen, gelben Nadelchen krystallisirenden Productes. Es wird umkrystallisirt durch Lösen in einer genügenden Menge von kaltem Chloroform und Ausscheidung durch behutsamen Zusatz von Ligroin. Das gereinigte Präparat schmilzt unter Zersetzung bei 80—81°.

Oxalsäureesternitrosomonophenylhydrazid ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und verdünnter Natronlauge. Beim Erwärmen der Lösungen tritt unter Rothfärbung Zersetzung ein. Von reiner, concentrirter Schwefelsäure wird es mit rothvioletter Farbe aufgenommen, die derjenigen gleicht, welche man erhält, wenn man das nicht nitrosirte Product in der Säure löst und Oxydationsmittel hinzufügt.

Für die Analyse wurde ein aus Chloroform umkrystallisirtes Präparat verwandt, welches im Exsiccator drei Stunden lang über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet worden war. Lässt man es

längere Zeit im Vacuum liegen, so zersetzt es sich langsam unter Roth- bis Braun-Färbung.

0.1425 g Sbst.: 0.2647 g CO₂, 0.0583 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 23.9 ccm N (16.6°, 719 mm).

C₁₀H₁₁O₄N₃. Ber. C 50.6, H 4.7, N 18.0.
Gef. » 50.7, » 4.6, » 18.3.

Oxaminsäure-phenylhydrazid, NH₂.CO.CO.NH.NH.C₆H₅, wurde zuerst von Devec¹⁾ erwähnt, dann von Thiele und Schleussner a. a. O. in einer Anmerkung in aller Kürze beschrieben. Der Schmelzpunkt des reinen, aus Eisessig umkrystallisirten Productes liegt bei 235°. Es wird von verdünntem Alkali leicht und schon in der Kälte aufgenommen und aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden. Der erstgenannte Autor giebt ohne weitere Belege an, dass »das Oxaminsäurephenylhydrazid mit Acetanhydrid ein bei 224° schmelzendes Monoacetylderivat liefert«. Man stellt Letzteres am besten dar, wenn man 2 g des Phenylhydrazids in möglichst wenig warmem Eisessig löst, dann 2¹/₂ ccm Essigsäureanhydrid und 0.5 g Zinkchlorid hinzufügt und nun kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Dann verdünnt man mit dem doppelten Volumen Wasser, versetzt mit etwas Natriumacetat und lässt 24 Stunden lang stehen. Zur Reinigung wird die abgeschiedene Verbindung aus Wasser umkrystallisirt; Ausbeute: 0.6 g, Schmp. 221 — 222°; feine Nadelchen.

Von reiner Schwefelsäure wird das Oxaminsäureacetylmonophenylhydrazid farblos aufgenommen; Zusatz von Kaliumbichromat oder anderen Oxydationsmitteln ändert die Farbe der Lösung nicht wesentlich. Erwärmt man dagegen nunmehr schwach, so tritt die »Bülow'sche Reaction« ein: die Lösung wird violetteroth, woraus man ohne Weiteres schliessen darf, dass die Acetylgruppe in dem Hydrazinrest mit dem α-Stickstoffatom verbunden ist. Durch die Temperaturerhöhung wird sie abgespalten; es bildet sich das Oxaminsäurephenylhydrazid zurück, welches ja, wie oben angegeben, die Farbreaction in ausgezeichneter Weise zeigt. Dass bei der Verseifung nicht der Oxalsäurerest unter Bildung von α-Acetylphenylhydrazid losgetrennt wird, geht daraus hervor, dass Letzteres bekanntlich die Bülow'sche Reaction nicht zeigt²⁾.

0.1434 g Sbst.: 0.2861 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 21.9 ccm N (16.4°, 739 mm).

C₁₀H₁₁O₃N₃. Ber. C 54.3, H 5.0, N 19.0.
Gef. » 54.4, » 5.0, » 19.2.

¹⁾ Devec, Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 79 [1893].

²⁾ Widman, diese Berichte 27, 2965 [1894].

Methyloxaminsäure-phenylhydrazid

ist ebenfalls schon von Devec genannt worden. Es entsteht in guter Ausbeute, wenn man 5 g Oxalsäureesterphenylhydrazid in 150 ccm Alkohol löst, 6.5 ccm 33-procentige Methylaminlösung hinzufügt, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur 14 Stunden lang stehen lässt, die inzwischen ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, nun die Mutterlauge bis zum beginnenden Sieden erhitzt, abermals 24 Stunden stehen lässt und wieder filtrirt. Ausbeute 3.9 g. Die Verbindung ist gut löslich in siedendem Aceton, absolutem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigester, weniger löslich in Aether und Benzol. Sie giebt in ausgezeichneter Weise die Bülow'sche Reaction.

0.3070 g Sbst.: 0.6306 g CO₂, 0.1600 g H₂O. — 0.2160 g Sbst.: 0.4404 g CO₂, 0.1144 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 29.8 ccm N (18.4°, 740 mm).

C₉H₁₁O₂N₃. Ber. C 55.9, H 5.7, N 21.8.

Gef. » 55.6, » 8.8, » 22.1.

Methyloxaminsäure-nitrosophenylhydrazid,



2 g Methyloxaminsäurephenylhydrazid wurden in Eisessig gelöst und 0.7 g Natriumnitrit in concentrirt wässriger Lösung hinzugegeben. Verdünnt man nach einstündigem Stehen mit dem 15-fachen Volumen Wasser, so krystallisirt das Nitrosirungsproduct langsam in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 115—116° schmelzen, heraus. Ausbeute 1.6 g. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich. Man krystallisirt sie am besten um, indem man sie in kaltem Alkohol löst und dann genügend Wasser hinzufügt. Erhitzt man die Lösungen zum Sieden, so zersetzt sich der Körper unter Dunkelfärbung. Die concentrirt-schwefelsaure Lösung hat eine schön violette Färbung. Verdünnte Laugen nehmen die Nitrosoverbindung leicht auf, Essigsäurezusatz scheidet sie wieder ab.

0.1453 g Sbst.: 0.2577 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 33.2 ccm N (19.4°, 732 mm).

C₉H₁₀O₃N₄. Ber. C 48.6, H 4.4, N 25.2.

Gef. » 48.4, » 4.5, » 25.4.

Aethyloxaminsäure-nitrosophenylhydrazid.

Wird eine gesättigte alkoholische Lösung von Oxalsäureestermonophenylhydrazid mit überschüssigem Aethylamin versetzt, dann bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt, filtrirt und nun 24 Stunden der Krystallisation überlassen, so scheidet sich das Aethylamid in dünnen, weissen, glänzenden, rhombischen Blättchen ab. Schmp. 181—182°. Es wird von den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Siedehitze aufgenommen, desgleichen von kalter, verdünnter Natronlauge und daraus wieder unverändert durch Einleiten von

Kohlensäure abgeschieden. Die concentrirt-schwefelsaure Lösung wird durch Oxydationsmittel rothviolett. Zur Reinigung krystallisirt man mit Vortheil das Präparat aus siedendem Wasser um.

0.1676 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 26.7 ccm N (15.2°, 734 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 57.9, H 6.3, N 20.3.

Gef. » 57.8, » 6.3, » 20.5.

1 g dieses Aethyloxaminsäurephenylhydrazids wird in genügend Eisessig gelöst. Zu der abgekühlten Solution giebt man langsam und tropfenweise eine concentrirt-wässrige Lösung von 6.35 g Natriumnitrit. Nach einstündigem Stehenlassen in Eiswasser fällt man das Nitrosirungsproduct durch vorsichtigen Wasserzusatz, lässt 15 Stunden stehen, filtrirt die ausgeschiedenen, schwach gelblich gefärbten Nadelchen ab und krystallisirt sie aus kaltem, verdünntem Alkohol um Schmp. 107—108°. Ausbeute 0.8 g. Beim längeren Liegen an der Luft, oft aber schon nach einigen Stunden; beginnt unter oberflächlicher Rothfärbung das Präparat sich langsam zu zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe; von verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen.

0.1384 g Sbst.: 0.2568 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 30.4 ccm N (16.4°, 743 mm).

C₁₀H₁₂O₃N₄. Ber. C 50.9, H 5.1, N 23.7.

Gef. » 50.6, » 5.0, » 24.0.

Oxalyl-di-phenylhydrazid, C₂O₂[NH.NH.C₆H₅]₂,

ist in den meisten gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Von verdünnter Natronlauge wird es dagegen verhältnissmässig leicht aufgenommen. Lässt man die alkalische Lösung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird das Dihydrazid nicht zersetzt; denn man kann die Gesamtmenge der Verbindung durch Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder ausfällen. Krystallisirt man den auf diese Weise fein ausgeschiedenen Niederschlag aus sehr viel siedendem Alkohol um, so erhält man linealförmige Krystalle, die bei 274° schmelzen.

Bemerkenswerth ist, dass man das Dihydrazid recht gut aus heisser, verdünnter Sodalösung umkrystallisiren kann. 2 g Oxalyl-diphenylhydrazid wurden mit 150 ccm Wasser, 20 ccm Alkohol und 50 ccm einer 20-procentigen Sodalösung zum Sieden erhitzt. Da nach halbstündigem Kochen noch nicht alles in Lösung gegangen war, wurden nochmals 50 ccm Sodalösung hinzugegeben und weitere ¾ Stunden unter Rückfluss gesotten. Filtrirt man nun heiss von einem ganz geringen Rückstand ab, so krystallisirt während des Erkaltes das Dihydrazid in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättchen aus.

Ein Aetherauszug der sodaalkalischen Mutterlauge hinterlässt beim Verdampfen nur eine äusserst geringe Menge nicht charakterisirter Schmiere, die Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Das Hydrazid ist also unter obigen Umständen nicht gespalten worden. Man muss annehmen, dass das in der Siedehitze intermediär gebildete Natriumsalz des Hydrazids sich beim Erkalten wieder in das freie Dihydrazid zurückverwandelt.

0.1232 g Sbst.: 24.2 ccm N (22.20, 730 mm). — 0.1612 g Sbst: 30.8 ccm N (24.50, 730 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 20.7. Gef. N 20.3, 20.5.

Wesentliche Mengen des Oxalyldiphenylhydrazids waren, als 2 g der Verbindung mit 500 ccm Wasser 100 Stunden unter Rückfluss gekocht worden waren, nicht gespalten. Das wässrige, schwach gelblich gefärbte Filtrat reagirte neutral, reducirte Fehling'sche Lösung nicht und hinterliess beim Verdampfen einen sehr geringen Rest. Dagegen gelingt die Spaltung in Oxalsäure und Phenylhydrazin ziemlich leicht durch Verseifung mittels siedender, concentrirter Alkalilauge. Mit den Dämpfen verflüchtigt sich die freie Base, die man in einem aufgesetzten und nach abwärts gerichteten Kühler condensirt und als salzsaures Salz isolirt.

Oxalyl-diacetyldiphenylhydrazid,
 $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.CO.CO.NH.(CH_3.CO)N.C_6H_5$.

Erhitzt man einen Theil Oxalyldiphenylhydrazid mit 4 Theilen Eisessig und einem Theil Essigsäureanhydrid zum Sieden, so löst es sich zunächst nicht. Setzt man dann aber zur kochenden Flüssigkeit einige Körnchen wasserfreien Chlorzinks und entfernt gleichzeitig das Gefäss vom Feuer, so findet ein weiteres lebhaftes Aufwallen statt, währenddessen das Dihydrazid schnell in Lösung geht. Unmittelbar nachher wird die Reactionsflüssigkeit mit dem 15—20-fachen Volumen Wasser verdünnt, schnell filtrirt und der Krystallisation überlassen. Die nach 24-stündigem Stehen abgeschiedenen, schweren, weissen, körnigen Krystalle sind das Diacetylderivat des Oxalyldiphenylhydrazids.

Das gleiche Präparat erhält man durch mehrstündiges Kochen des Dihydrazids mit Eisessig und überschüssigem Anhydrid oder endlich, wenn man in die abgekühlte Suspension des Oxalyldiphenylhydrazids in Eisessig, dem einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt worden sind, getrocknete Salzsäure einleitet.

In den gebräuchlichen organischen Solventien ist das Oxalyldiacetyldiphenylhydrazid allermeist nur schwer oder kaum löslich, dagegen wird es von verdünnter Kalilauge sehr leicht aufgenommen und durch Kohleensäure unverändert wieder abgeschieden. Concen-

trirte, reine Schwefelsäure löst die Verbindung farblos, Kaliumbichromatzusatz verändert die Farbe in der Kälte nicht wesentlich; erwärmt man nun aber schwach, so wird die Flüssigkeit langsam violett, ein Zeichen, dass Verseifung stattgefunden hat, und dass Oxalyl-diphenylhydrazin zurückgebildet worden ist.

0.1330 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1469 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.2040 g Sbst.: 29.9 ccm N (22°, 730 mm). — 0.2117 g Sbst.: 30.6 ccm N (21.8°, 730 mm).

C₁₃H₁₈O₄N₄. Ber. C 61.0, H 5.1, N 15.8.
Gef. » 61.3, 61.2, » 5.4, 5.4, » 15.9, 15.7.

Succinyl-diacetyldiphenylhydrazid,

C₆H₅.N(CO.CH₃).NH.CO.CH₂.CH₂.CO.NH.(CH₃.CO)N.C₆H₅.

Succinyl-diphenylhydrazid ist bereits von verschiedenen Forschern¹⁾ auf verschiedenen Wegen erhalten und am eingehendsten von Vorländer beschrieben worden. Aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, schmilzt es bei 212—212.5°. Es ist nicht, wie Vorländer angiebt, in Natronlauge unlöslich, sondern wird, namentlich in feiner Vertheilung und beim Aufkochen, von verdünnter Lauge ziemlich gut aufgenommen und aus der wasserhellen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt.

Zum Zwecke der Diacetylierung löst man 2 g Succinyl-diphenylhydrazid in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid in der Wärme auf, entfernt dann die Flamme und fügt eine Messerspitze voll wasserfreien Chlorzinks hinzu. Dabei tritt lebhaftes Aufwallen ein. Wenige Minuten später verdünnt man das Ganze mit 60 ccm Wasser. Die immer noch klare Lösung bleibt 3 Tage lang in der Kälte stehen. Währenddessen krystallisiert das Diacetyl-derivat in derben Krusten aus. Ausbeute 2.2 g. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, wird aber leicht von verdünnter Kalilauge schon in der Kälte aufgenommen — wodurch sie sich wesentlich vom Ausgangsmaterial unterscheidet — und durch Kohlensäure aus concentrirten Lösungen wieder abgeschieden. Die concentrirt-schwefelsaure Lösung ist farblos, Kaliumbichromat oder andere Oxydationsmittel ändern die Farbe in der Kälte nicht charakteristisch, während durch Erwärmen auch hier — wie bei den anderen, schon beschriebenen Acetyl-derivaten — die Färbung der Bülow'schen Reaction auftritt. Schmp. 197° ohne Zersetzung.

¹⁾ Freund, diese Berichte 21, 2463 [1888]; E. Fischer, diese Berichte 22, 2734 [1889]; Rogow, diese Berichte 30, 1795 [1897]; Vorländer, Ann. d. Chem. 280, 186 [1894].

0.1864 g Sbst.: 0.4315 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 0.4462 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 25.6 ccm N (21.6°, 737 mm). — 0.2428 g Sbst.: 33.2 ccm N (23.9°, 737 mm).

C₂₀H₂₂O₄N₄. Ber. C 62.8, H 5.7, N 14.7.
Gef. » 63.1, 62.4, » 5.8, 5.8, » 14.8, 14.8.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. v. Krafft, der mich mit besonderem Eifer und Geschick bei einem Theil dieser Arbeit unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

609. E. Rupp und A. Finck: Die Jodometrie von phosphoriger Säure und Phosphortrihalogeniden.

(Eingegangen am 25. October 1902.)

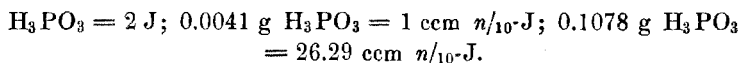
Versetzt man Lösungen von phosphoriger Säure oder Phosphiten mit Jod, so erfolgt eine kaum nennenswerthe Jodabsorption. Alkalisirt man jedoch die Lösungen mit Bicarbonat, so werden reichliche Mengen von Jod gebunden. Offenbar bethätigt sich dieses also oxydativ, und zwar um so intensiver, je vollkommener der gebildete Jodwasserstoff



entfernt wird.

Um den quantitativen Verlauf der Umsetzung festzustellen, haben wir die bicarbonatalkalische Phosphorigsäure-Lösung mit überschüssiger Jodlösung zusammengebracht und nach verschiedenen langen Zeiträumen der Jodüberschuss mit Thiosulfat zurückgemessen. Eine directe Titration verbot sich ohne Weiteres, da die Oxydationsgeschwindigkeit sich schliesslich ausserordentlich verlangsamte. — Es walten hier ganz dieselben Verhältnisse ob, wie sie von O. Kühling beobachtet wurden, dessen oxydimetrische Bestimmung von Phosphorigsäure mittels Permanganat sich infolge des trägen Reactionsverlaufes wesentlich complicirt.¹⁾

In nachstehender Versuchsreihe dienten je 5 ccm einer Lösung mit 0.1078 g phosphoriger Säure als Object einer Titration. Die Berechnung ergibt sich aus der Relation:



¹⁾ Diese Berichte 33, 2914 [1900].