

Azoanisol. Ber. C 69.38, H 5.83.  
Gef. » 69.12, 69.06, » 6.43, 6.75..

Auffällig ist nur der hohe Gehalt an Wasserstoff, der auf eine Verunreinigung schliessen lässt, vielleicht sind noch die Producte der weiteren Reduction Anisidin oder secundär aus Hydrazoanisol gebildetes Dianisidin in kleiner Menge zugegen.

Die Bildung der tiefrothen Salze mit concentrirter Salzsäure ist bereits mehrfach erwähnt worden. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich das *p*-Azoanisol auf, und nach kurzer Zeit krystallisiren aus der Lösung kleine, dunkelrothe Kryställchen mit blauem Oberflächenglanz. Das Azoanisol ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser glatt gespalten werden; ob die basischen Eigenschaften den Stickstoffatomen zuzuschreiben sind, oder ob eine Oxoniumbase vorliegt, dürfte schwer zu entscheiden sein und kommt für unsere Zwecke nicht in Betracht.

Aus 30 g des oben beschriebenen Ausgangsmaterials haben wir 0.4—0.5 g Azoanisol isolirt, sodass die Verunreinigung etwa 1.5 pCt. ausgemacht hat.

Concentrirte Salzsäure ist ein sehr empfindliches Reagens für die Anwesenheit von Azoanisol. Wir haben es nun verwendet, um die Rotarski'schen Präparate, die uns allerdings nur in sehr kleinen Proöbchen zur Verfügung standen, zu prüfen. Sie gaben sämmtlich intensivste Rothfärbung. Es geht daraus hervor, dass Rotarski und Tammann ein chemisch reines Präparat von *p*-Azoxyanisol noch nicht in der Hand gehabt haben. Und damit ist der ganzen Emulsionshypothese von Tammann der Boden entzogen.

#### 654. M. Busch: Zur Kenntniss der beiden Phenylhydrazinoessigsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Die *symm.*-Phenylhydrazinoessigsäure ist zuerst von A. Elbers<sup>1)</sup> durch Reduction des Glyoxylsäurephenylhydrazons erhalten worden, während Reissert und Kayser<sup>2)</sup> aus Phenylhydrazin und Chloroessigester einen Ester gewannen, dessen Verseifungsproduct sie wegen seiner Verschiedenheit von der Elbers'schen Säure als die *asym-*

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 354 [1885]    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1519 [1891].

metrische Verbindung ansahen. Nachdem Harries<sup>1)</sup> dann später den *asymm.*-Phenylhydrazinoessigester durch Reduccion des Nitrosophenylglycinesters,  $C_6H_5.N(NO).CH_2.COOC_2H_5$ , also auf einem Wege dargestellt hatte, der über die Constitution der Verbindung kaum einen Zweifel liess, die Eigenschaften der aus dem Ester gewonnenen Säure sich jedoch keineswegs mit den Angaben von Reissert und Kayser deckten, berichtete Reissert<sup>2)</sup> auf Grund einer Revision der ersten Untersuchung, dass bei der Einwirkung von Chloressigester auf Phenylhydrazin eine mit der Elbers'schen identische Verbindung, also die symmetrische Säure, entstehe.

Als ich vor einiger Zeit die symmetrische Verbindung nach den Angaben Reissert's zu einigen Versuchen darstellen liess, wurde ich in Folge des merkwürdigen Verhaltens des gewonnenen Productes veranlasst, die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Chloressigester nochmals näher zu verfolgen. Dabei hat sich nun herausgestellt, dass der Essigesterrest unter den gleichen Bedingungen sowohl an den  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Stickstoff des Hydrazins zu treten vermag; es entstehen beide Hydrazinoessigester neben einander, und zwar vorwiegend die asymmetrische Verbindung. Das Versehen Reissert's ist wohl darauf zurückzuführen, dass beide Isomeren einander zum Verwechseln ähnlich sind.

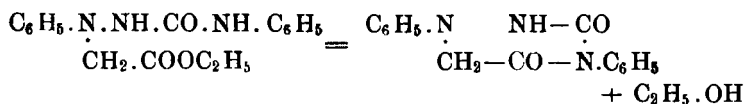
Aus Chloressigsäure und Phenylhydrazin erhält man dagegen ausschliesslich die *asymm.*-Phenylhydrazinoessigsäure und zwar in befriedigender Ausbeute, sodass dieser Weg als der kürzeste und bequemste zur Gewinnung der letztgenannten Säure zu bezeichnen ist. Die Chloressigsäure — in Form ihrer Alkalisalze — verhält sich also wie ihr Amid und Anilid, die nach Untersuchungen von Rupe<sup>3)</sup> ebenfalls unsymmetrische Phenylhydrazinverbindungen bilden.

In Gemeinschaft mit den HHrn. S. Schneider und Aug. Walter habe ich einige Harnstoffabkömmlinge des *asymm.*-Phenylhydrazinoessigesters,  $C_6H_5.N(CH_2.CO_2C_2H_5).NH.CO.NH.R$ , hinsichtlich ihrer Neigung zu Ringbildungen geprüft. Harries hat l. c. bereits einen diesbezüglichen Versuch mit dem 1.4-Diphenylthiosemicarbazid-1-essigester,  $C_6H_5.N(CH_2.CO_2C_2H_5).NH.CS.NH.C_6H_5$ , angeführt, der jedoch ein negatives Ergebniss hatte. Während wir nun bei diesem Ester unter anderen als den von Harries gewählten Bedingungen thatsächlich eine Ringcondensation unter Austritt der Elemente des Alkohols erreichen konnten, blieben die Versuche bei

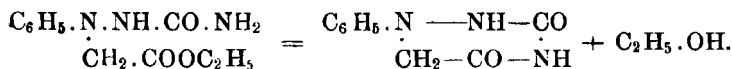
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1223 [1895].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1230 [1895].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 301, 55 [1898]. Wie mir Hr. Prof. Rupe jüngst mittheilte, führen dagegen gewisse kernsubstituirte Chloracetanilide ebenfalls zu *symm.* Verbindungen (vergl. auch Chem.-Ztg. 1903, 912).

der entsprechenden nicht geschwefelten Verbindung ohne Erfolg. Das eine innere Condensation im Sinne der Gleichung

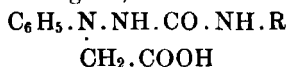


sich nicht durchführen liess, war um so auffallender, als die Existenz des erwarteten Triazins bereits durch eine Arbeit Rupe's bezw. seines Schülers Heberlein<sup>1)</sup> festgestellt war; wie unten dargelegt ist, verläuft aber auch bei dem Thiosemicarbazidessigester die Alkoholabspaltung nicht im Sinne der vorstehenden Gleichung. Dagegen fanden wir, dass sowohl der Phenylsemicarbazidessigester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , wie dessen Aethylderivat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , bei vorsichtiger Behandlung mit alkoholischem Kali zu Triazinabkömmlingen verdichtet werden:



Ob in vorliegendem Falle der störende Einfluss, den die Phenylgruppe in 4-Stellung des Diphenylsemicarbazidessigesters auf die Bildung des Ringes ausübt, auf sterische oder chemische Hinderung<sup>2)</sup> zurückzuführen ist, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden.

Die Hexahydroketotriazine erwiesen sich als ziemlich empfindlich gegen Aetzkali, welches eine Aufspaltung des Ringes zu den betreffenden Semicarbazidessigsäuren bewirkt; die oben bezeichnete Triazinsynthese verläuft deshalb auch nicht glatt, sondern es entstehen stets als Nebenproducte die Säuren



### Experimentelles.

[Mit S. Schneider und Aug. Walter.]

Phenylhydrazin und Chloressigester. Die Agentien wurden in siedendem Alkohol zur Einwirkung gebracht und das Reactionsproduct nach den Angaben Reissert's in Form der Hydrazin-essigsäure isolirt. Die Substanz zeigte die von dem genannten Forscher angegebenen Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt, der nicht constant und nach wiederholtem Umkrystallisiren etwa 10° höher lag. Ferner fiel auf, dass beim Verestern der Säure nur eine sehr mangel-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 69.

<sup>2)</sup> Vergl. die schöne Untersuchung von Rupe und Metz über diesen Gegenstand, diese Berichte 36, 1092 [1903].

hafte Ausbeute an dem gut krystallisirenden Chlorhydrat des Phenylhydrazinoessigesters resultirte, dagegen eine beträchtliche Menge eines öligen Salzes in der salzsauren, alkoholischen Flüssigkeit enthalten war. Die weitere Untersuchung lehrte dann, dass die von Reissert als Chlorhydrat des *symm.*-Phenylhydrazinoessigesters angesprochene Substanz thatsächlich das Salz der asymmetrischen Verbindung darstellt, wie sich in untrüglicher Weise durch die Reactionsfähigkeit gegenüber Aldehyden zu erkennen gab; so entstand mit Benzaldehyd der bereits von Harries<sup>1)</sup> dargestellte Benzalphenylhydrazinoessigester,  $C_6H_5.N(CH_2.CO_2C_2H_5).N:CH.C_6H_5$ , vom Schmp. 73–74°. Da ferner auch die zunächst erhaltene Hydrazinoessigsäure die für die asymmetrische Säure so charakteristische *m*-Nitrobenzyliden-Verbindung (siehe unten) lieferte, so neigte ich anfangs der Annahme von Reissert und Kayser zu, dass Chloressigester ausschliesslich mit dem Imidwasserstoff des Hydrazins in Reaction trete. Nachdem jedoch das Verhalten der gewonnenen Säure beim Schmelzen sowie bei der Veresterung andeutete, dass die vorliegende Substanz nicht einheitlich sei, führten entsprechende Versuche zu der Erkenntniss, dass ein Gemenge der beiden, einander ausserordentlich ähnlichen, isomeren Phenylhydrazinoessigsäuren vorliege.

Die Trennung der Isomeren ist auf Grund des — allerdings auch nicht erheblichen — Unterschiedes in der Basicität beider Verbindungen möglich, und zwar habe ich in der Oxalsäure ein Mittel gefunden, das die Isomeren glatt und mühelos zu scheiden erlaubt, indem nur die asymmetrische Verbindung befähigt ist, ein in wässriger Lösung beständiges Oxalat zu bilden. Daraus hat sich für die Isolirung der beiden Säuren folgendes Verfahren ergeben.

24 g Chloressigester und 42 g Phenylhydrazin (2 Mol.) werden nach dem Vorgange Reissert's mit 100 ccm Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht, das ausgeschiedene salzsaure Phenylhydrazin abfiltrirt und der Alkohol zum grösseren Theile abdestillirt. Man erwärmt darauf die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Natronlauge kurze Zeit auf dem Wasserbade, extrahirt zur Entfernung des noch vorhandenen Phenylhydrazins mit Aether und säuert mit Essigsäure an, worauf das Gemenge der Säuren bald beginnt, sich krystallinisch abzuscheiden.

Das gut abgesaugte Product wird nun mit wässriger Oxalsäure (25 g in 200 ccm Wasser) bei mässiger Wärme (ca. 40°) digerirt, wobei nur die asymmetrische Säure in Lösung geht, aus der sie durch Natriumacetat wieder gefällt werden kann. Der abfiltrirte Rückstand wird mit wenig Wasser gewaschen und aus 70-procentigem Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1226 [1895].

umkrystallisirt; hierbei erleidet man nicht unbeträchtlichen Verlust, jedoch wurden über 4 g an reiner *symm.* Phenylhydrazinoessigsäure gewonnen, sodass dieselbe immerhin ein leicht zugängliches Material geworden ist. Die Säure bildet farblose, glänzende Blättchen, die über 170° sich zu bräunen beginnen und bei 172–173° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether und Benzol. Dass die vorliegende Säure, die sich im Gegensatz zu leicht zersetzlichen, unreinen Producten in verschlossenem Gefäss wochenlang ohne jede Veränderung aufbewahren liess, vollkommen rein und frei von dem Isomeren ist, giebt sich u. a. in ihrem Verhalten gegen ammoniakalische Kupferlösung zu erkennen; fügt man Letztere zur Säure, bis die Färbung nicht mehr verschwindet, so entsteht glatt ohne jede Gasentwicklung Glyoxylsäurephenylhydrazon,  $C_6H_5.NH.N:CHCOOH$ , das beim Ansäuern mit Salzsäure zur Abscheidung kommt und aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 137° krystallisirt. Die asymmetrische Säure wird dagegen durch ammoniakalische Kupferlösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung zerstört, sodass an dieser Reaction die Gegenwart des letztgenannten Isomeren sofort zu erkennen ist.

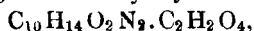
Das Chlorhydrat der *symm.* Phenylhydrazinoessigsäure wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch alkoholische Salzsäure in glänzenden, weissen Blättchen gefällt, die nach vorausgegangener Braunfärbung gegen 165° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser zerfällt das Salz sofort.

0.125 g Sbst.: 0.088 g AgCl.

$C_8H_{10}O_2N_2.HCl$ . Ber. HCl 18.02. Gef. HCl 18.08.

Leitet man in die abs. alkoholische Suspension der Säure (auf 1 g ungefähr 10 ccm Alkohol) unter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein, so erfolgt unter vorübergehender Lösung Abscheidung des eben erwähnten Chlorhydrats, das bei weiterem Einleiten von Salzsäure unter Veresterung bald wieder gelöst wird. Auf Zugabe von Aether fällt der salzsaure Ester ölig nieder, ebenso bleibt beim Verdampfen des Alkohols ein nicht erstarrendes, dickflüssiges Oel zurück. Beim Versuch, dasselbe mittels Alkohol-Aether krystallinisch zu gewinnen, erhielten wir eine geringe Menge weisser Blättchen, die sich jedoch mit dem Chlorhydrat der Säure identisch erwiesen. Dagegen gelang es ohne Mühe, des gut krystallisirenden

Oxalats des *symm.* Phenylhydrazinoessigesters,



habhaft zu werden, indem der Ester aus dem eben erwähnten öligen Chlorhydrat mittels Ammoniumcarbonat in Freiheit gesetzt und die äthe-

rische Lösung des entstandenen gelblichen Oels mit einer gleichen Lösung von Oxalsäure versetzt wurde. Dabei fiel das Oxalat gleich in zu Büscheln vereinigten, silberglänzenden Blättchen aus. Schmp. 156°. Leicht löslich in Alkohol, kaum in kaltem Wasser. Der Stickstoffbestimmung zufolge hat sich das Salz durch Vereinigung gleicher Moleküle Base und Säure gebildet.

0.117 g Sbst.: 10.4 ccm N (11°, 735 mm).

$C_{12}H_{16}O_6N_2$ . Ber. N 9.85. Gef. N 9.78.

### Chloressigsäure und Phenylhydrazin.

Während Reissert und Kayser<sup>1)</sup> aus dem Einwirkungsproduct von Chlor- wie Brom-Essigsäure auf Phenylhydrazin eine Hydrazinoessigsäure nicht isoliren konnten, fanden wir, dass die gedachte Reaction bei Gegenwart der doppelten molekularen Menge Alkali oder besser Alkalicarbonat ganz glatt von statten geht. 40 g Chloressigsäure und 44 g Phenylhydrazin wurden mit 60 g Pottasche, gelöst in ca. 150 ccm Wasser, unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet, wozu etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde erforderlich ist. Die klare Lösung wird alsdann mit Essigsäure angesäuert und in Eiswasser gekühlt, worauf die *asymm.* Phenylhydrazidoessigsäure bald beginnt sich abzuscheiden. Das Rohproduct färbt sich an der Luft gelb. Durch ein- bis zwei-maliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (ca. 60-procentig) gewinnt man die Säure in glänzenden, farblosen Blättchen, die sich von denen des symmetrischen Isomeren, abgesehen vom Schmp. (168°), nur durch etwas geringere Löslichkeit in Alkohol unterscheiden und im Uebrigen die von Harries l. c. mitgetheilten Eigenschaften besitzen.

Die Ausbeute an Rohproduct ist eine sehr gute, jedoch geht bei der Reinigung ein erheblicher Theil verloren. Eine Prüfung der Rohsäure mittels Oxalsäurelösung auf die Gegenwart der symmetrischen Verbindung ergab, dass höchstens Spuren von dieser vorhanden sein können; das ein Mal umkrystallisirte Product erwies sich für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein. Gleich Harries beobachteten wir, dass die Substanz sich bei längerem Liegen unter Braunfärbung zersetzt, wobei sie den Geruch nach Phenylhydrazin annimmt, jedoch zeigte ein aus dem salzsauren Ester gewonnenes und zwei Mal umkrystallisirtes Präparat eine erheblich grössere Beständigkeit; es ist selbst nach Monaten noch vollkommen intact geblieben.

Das Chlorhydrat der *asymm.* Säure kann aus Alkohol-Aether oder aus concentrirter Salzsäure in farblosen Nadeln erhalten werden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1519 [1891].

die gegen 170° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

0.1931 g Sbst.: 0.1396 g AgCl.

$C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$ . Ber. HCl 18.02. Gef. HCl 18.38.

Mit Benzaldehyd giebt die Säure bei gelindem Erwärmen in alkoholischer Lösung

Benzal-phenylhydrazinoessigsäure,

$C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOH) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Das Hydrizon wird aus der Reactionsflüssigkeit durch Wasser gefällt und liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol fast weisse, runde Krystallkörner, die bei 165—166° schmelzen. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in Aether, schwer löslich in Benzol. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Spaltung in die Componenten.

0.249 g Sbst.: 24.2 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 11.07. Gef. N 11.00.

Besonders charakteristisch für die asymmetrische Phenylhydrazinoessigsäure ist deren

*m*-Nitrobenzal-Verbindung,

$C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot COOH) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

Fügt man zur alkoholischen Lösung der Säure *m*-Nitrobenzaldehyd, so färbt sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit intensiv gelb, während das Hydrizon in schönen, tief citronengelben, seidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in Aether, ziemlich schwer in Benzol. Schmp. 196—197°.

0.2264 g Sbst.: 27.9 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_3$ . Ber. N 14.04. Gef. N 13.88.

Leitet man in die absolut-alkoholische Suspension der *asymm.* Phenylhydrazinoessigsäure gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich bald das Chlorhydrat des Aethylesters in Nadeln aus, die sich mit dem von Harries l. c. auf anderem Wege gewonnenen Salz identisch erwiesen, nur fanden wir, dass dieselben — entgegen der Angabe des genannten Forschers — sich in Wasser schon bei mässigem Erwärmen leicht lösen. — Zum Vergleich mit dem entsprechenden Salz des symmetrischen Esters haben wir noch das

Oxalat,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5) \cdot NH_2(C_2H_5O_4)$  — wiederum durch Fällen in ätherischer Lösung — dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in schneeweissen, seidenglänzenden, feinen Nadeln aus. Schmp. 126°. Im Gegensatz zu dem Salz des Isomeren wird es von kaltem Wasser leicht aufgenommen; die molekulare Zusammensetzung ist die gleiche.

0.1524 g Sbst.: 14 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{12}H_{16}O_6N_2$ . Ber. N 9.85. Gef. N 10.03.

Gleich der Säure bildet der Ester mit *m*-Nitrobenzaldehyd ein prächtig krystallisirendes Condensationsproduct,

*m*-Nitrobenzal-phenylhydrazinoessigester,  $C_6H_5.N(CH_2.CO_2C_2H_5).N:CH.C_6H_4.NO_2$ , der aus der alkoholischen Lösung der Componenten in schön citronengelben, seidenglänzenden, feinen Nadeln anschießt. Schmp. 86°.

0.1904 g Sbst.: 21.7 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N_3$ . Ber. N 12.84. Gef. N 12.90.

1-Phenylsemicarbazid-1-essigsäureäthylester,

$C_6H_5.N(CH_2.CO_2C_2H_5).NH.CO.NH_2$ .

Fügt man zur concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren *asymm.* Phenylhydrazinoessigesters die äquimolekulare Menge Kaliumcyanat, gleichfalls in wenig Wasser gelöst, so beginnt sofort die Abscheidung eines dickflüssigen Oels; durch gelindes Erwärmen wird die Reaction bald zu Ende geführt und der Rest des Oels mittels Kochsalz ausgesalzen. Das Product krystallisirt aus heissem Wasser, dem man zweckmässig wenig Alkohol hinzufügt, in zu Büscheln vereinigten, derben, flachen Krystallen, die das oben bezeichnete Semicarbazid darstellen. Schmp. 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether; von Benzol wird es in der Siedehitze ziemlich leicht aufgenommen und kommt daraus auf Zusatz von Gasolin in schönen, glänzenden, spiessigen Krystallen zur Abscheidung.

0.1578 g Sbst.: 25.3 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N_3$ . Ber. N 17.72. Gef. N 17.85.

Erwärmt man das fein gepulverte Semicarbazid mit verdünnter Natronlauge, so erfolgt bei 60—70° Lösung. Beim Neutralisiren mit Essigsäure fallen zunächst in geringer Menge glänzende Blättchen aus, die sich als das unten beschriebene Triazin erwiesen. Das Filtrat liefert auf Zusatz von Salzsäure dann die

1-Phenylsemicarbazid-1-essigsäure,  $C_6H_5.N(CH_2.CO_2H).NH.CO.NH_2$ , als weisse Krystallmasse. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in derben, spiessigen Nadeln, die bei 190—191° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol.

0.1457 g Sbst.: 26.3 ccm N (21°, 741 mm).

$C_9H_{11}O_3N_3$ . Ber. N 20.09. Gef. N 20.04.

Nimmt man die Verseifung des Esters dagegen in alkoholischem Kali unter Vermeidung höherer Temperatur vor, so entsteht vorzugsweise

Phenyldiketohexahydro-1.2.4-triazin, 
$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \text{---} NH \text{---} CO \\ | \\ CH_2 \text{---} CO \text{---} NH \end{array}$$

Behufs Darstellung dieses Triazins digerirt man den Semicarbazidessigester mit alkoholischem Kali einige Zeit bei Zimmertempe-



ratur, bis Lösung erfolgt und eine Probe auf Wasserzusatz klar bleibt. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich das Triazin in Blättchen ab. Aus heissem Wasser krystallisirt es in irisirenden, dünnen Blättchen; aus Alkohol, von dem es sehr leicht aufgenommen wird, setzt es sich bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in derben Kryställchen ab. Schwer löslich in Aether und Benzol. Schmp. 225°.

Das Triazin besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure; von verdünntem Ammoniak wird es kaum gelöst, leicht dagegen von Alkalilauge. Wird die alkalische Lösung aufgeköcht, so liefert Essigsäure keine Fällung mehr, während durch Salzsäure die Phenylsemicarbazidessigsäure abgeschieden wird. Unter dem Einfluss des Alkalis findet also eine hydrolytische Aufspaltung des Ringcomplexes statt.

0.1473 g Sbst.: 29 ccm N (23°, 741 mm).

$C_9H_9O_2N_3$ . Ber. N 21.43. Gef. N 21.62.

1-Phenyl-4-äthyl-semicarbazid-1-essigester,  
 $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ .

Der *asymm.* Phenylhydrazinoessigester vereinigt sich mit Aethylcyanat unter lebhafter Erwärmung. Das zunächst ein dickflüssiges Oel darstellende Reactionsproduct krystallisirt aus Benzol-Gasolin in wasserhellen, glänzenden, flachen Prismen, die bei 97—98° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether.

0.1828 g Sbst.: 26.5 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{13}H_{19}O_3N_3$ . Ber. N 15.94. Gef. N 15.84.

In der Absicht, den vorliegenden Ester in das entsprechende Triazin überzuführen, wurde derselbe in Alkohol suspendirt und etwas concentrirte Natronlauge hinzugefügt, worauf die Krystalle durch Verreiben bald in Lösung gebracht werden konnten. Da die Flüssigkeit beim Ansäuern mit Essigsäure klar blieb und erst mit Salzsäure Fällung erfolgte, so stand zu erwarten, dass unter den gewählten Bedingungen nur eine Verseifung des Esters zur

Phenyl-äthyl-semicarbazid-essigsäure,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ , stattgefunden hatte, was die weitere Untersuchung bestätigte. Das Reactionsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zu Büscheln verwachsenen Spiessen; bei einiger Vorsicht erhält man hübsche, zu Farrnblatt ähnlichen Gebilden angeordnete, glänzende Krystalle. Schmp. 195°. In Alkohol auch in der Wärme nicht gerade leicht löslich, schwer löslich in Chloroform, kaum in Aether und Benzol.

0.1657 g Sbst.: 26.5 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N_3$ . Ber. N 17.72. Gef. N 17.71.



losen Nadeln etwa 1° höher unter derselben Erscheinung. Da sich zeigte, dass aus absolutem Alkohol die Nadeln, aus verdünntem dagegen vorwiegend Blättchen zur Abscheidung kommen, beide Körper auch denselben Ester zurücklieferten, so liegen offenbar polymorphe Formen der Diphenylsemicarbazidessigsäure vor. Beide Krystallformen sind in Aether, Benzol und Chloroform fast unlöslich.

0.161 g Sbst.: 0.3723 g CO<sub>2</sub>, 0.077 g H<sub>2</sub>O. — 0.1375 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 733 mm).

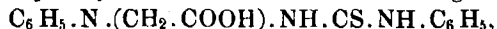
C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 63.15, H 5.24, N 14.73.

Gef. » 63.06, » 5.31, » 14.70.

Auch als man den Diphenylsemicarbazidessigester mit alkoholischem Kali in der Kälte behandelte und diese Lösung — um die spaltende Wirkung wässrigen Aetzalkalis möglichst auszuschliessen — direct in verdünnte Schwefelsäure eintrug, bestand das Reactionproduct ausschliesslich aus der oben beschriebenen Diphenylsemicarbazidessigsäure.

Wie Harries l. c. bereits constatirt hat, vereinigt sich *asymm.* Phenylhydrazinoessigester mit Phenylsenföhl zum 1.4-Diphenylthiosemicarbazid-1-essigester; durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird dieser leicht in die

#### 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-1-essigsäure,



übergeführt, die aus der alkalischen Flüssigkeit beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure niederfällt. Die Säure schießt aus verdünntem Alkohol in feinen, fast farblosen Nadeln an, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Benzol.

0.1796 g Sbst.: 22.3 ccm N (16°, 731.5 mm). — 0.1769 g Sbst.: 0.1365 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 13.95, S 10.63.

Gef. » 13.91, » 10.44.

Wird der Diphenylthiosemicarbazidessigester dagegen mit alkoholischem Kali (auf 2 g 50 ccm 5-procentiger Lösung) kalt digerirt, bis die Substanz in Lösung gegangen ist und in einer Probe durch Wasser keine Trübung mehr hervorgerufen wird, so erhält man beim Eintropfen in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein gelbes Product, welches ein Gemenge der eben beschriebenen Säure mit einer gelblichen Substanz darstellt. Die Trennung beider gelingt leicht mittels Natriumbicarbonatlösung, von welcher der gelbe Körper in der Kälte nicht aufgenommen wird. Letzterer krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen oder auch kleinen Prismen, die sich zu federähnlichen Gebilden zusammenlegen. Die Substanz schmilzt bei 201° unter Zer-

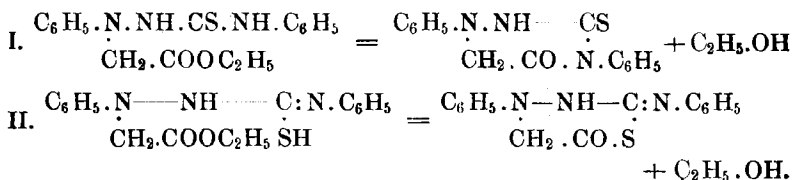
setzung und ist schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von heissem Eisessig; im Gegensatz zur Diphenylthiosemicarbazidessigsäure wird sie von verdünnter Ammoniakflüssigkeit in der Kälte kaum aufgenommen, während in verdünnter Natronlauge sofort Lösung erfolgt, jedoch unter Umwandlung in die eben genannte Säure, deren Natriumsalz auf Zugabe concentrirter Lauge zur Abscheidung gebracht wird.

0.1967 g Sbst.: 0.1588 g CO<sub>2</sub>, 0.0866 g H<sub>2</sub>O. — 0.1984 g Sbst.: 26 ccm N (17°, 742 mm). — 0.1796 g Sbst.: 0.1469 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. C 63.60, H 4.59, N 14.83, S 11.31.

Gef. » 63.61, » 4.89, » 14.87, » 11.23.

Die neue Verbindung enthält also die Elemente des Alkohols weniger als Diphenylthiosemicarbazidessigester; sie kann deshalb nach einer der beiden folgenden Formelgleichungen entstanden sein:



Wir glauben der letzteren Formel den Vorzug geben zu müssen, da einerseits der ganz analog gebaute Diphenylsemicarbazidessigester eine Ringcondensation gemäss Formel I nicht eingeht, und andererseits Thioharnstoffe bekanntlich gern in der Thiolform reagiren. Ferner erscheint der Schwefel in der fraglichen Verbindung auch im Ring gebunden; während nämlich der Diphenylthiosemicarbazidessigester, der Mittheilung von Harries gemäss, beim Kochen der amyalkoholischen — und wie wir fanden, auch bereits der äthylalkoholischen — Lösung mit Quecksilberoxyd entschweifelt wird, bleibt die vorliegende Verbindung unter den gleichen Bedingungen intact. Die Anhydroform II trägt endlich auch der grossen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Alkali Rechnung.

Schliesslich haben wir noch das Verhalten des *asymm.* Phenylhydrazinoessigesters gegen Phosgen studirt. Leitet man in die gut getrocknete ätherische Lösung des Esters Phosgen ein, so tritt sofort Reaction unter Abscheidung des salzsauren Esters ein. Nachdem das Salz abfiltrirt war, wurde der Aether zur Verdunstung gebracht; dabei blieb ein zähflüssiges Oel zurück, das beim Verreiben z. Th. krystallinisch erstarrte. Durch Waschen mit Aether konnte das anhaftende Oel entfernt werden. Als der Waschäther mit Anilin versetzt und der Aether abdestillirt wurde, hinterblieb ein Rückstand, aus dem durch Digeriren mit Essigsäure Diphenylsemicarbazidessig-

ester,  $C_6H_5.N(CH_2.CO_2C_2H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$ , (s. oben), isolirt werden konnte. Dieser Befund lässt darauf schliessen, dass das erwähnte Oel das Chlorid  $C_6H_5.N(CH_2.CO_2C_2H_5).NH.COCl$  darstellt<sup>1)</sup>.

Das krystallinische Reactionsproduct erwies sich als

Diphenylcarbaziddiessigester,  $[C_6H_5.N(CH_2.CO_2C_2H_5).NH]_2CO$ .

Dieser bildet, aus Benzol-Gasolin umkrystallisirt, stark lichtbrechende Prismen, die bei 114—115° erweichen und sich bei weiterem Erhitzen bald zersetzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform.

0.2219 g Sbst.: 0.4921 g  $CO_2$ , 0.128 g  $H_2O$ . — 0.3171 g Sbst.: 38.8 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{21}H_{25}O_5N_4$ . Ber. C 60.87, H 6.24, N 13.77.

Gef. » 60.48, » 6.41, » 13.92.

Wird der Ester mit Natronlauge gekocht, so erfolgt Verseifung zur

Diphenylcarbaziddiessigsäure,  $[C_6H_5.N(CH_2.CO_2H).NH]_2CO$ .

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen, wasserhellen, lichtbrechenden Octaëdern, schmilzt bei 235° unter Zersetzung und wird von Alkohol und Eisessig schwer, von den übrigen Solventien kaum gelöst.

0.235 g Sbst.: 0.4939 g  $CO_2$ , 0.1075 g  $H_2O$ . — 0.1849 g Sbst.: 26.4 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{17}H_{18}O_5N_4$ . Ber. C 56.98, H 5.03, N 15.64.

Gef. » 57.32, » 5.08, » 15.79.

Unter dem Einfluss von kaltem, alkoholischem Kali bildet sich aus dem Carbaziddiessigester neben vorstehender Verbindung eine in Alkohol leicht lösliche Säure, die in Nadeln vom Schmp. 176° krystallisirt und beim Erwärmen in Alkalilaugen in die Carbaziddiessigsäure übergeführt wird. Wir erhielten die Verbindung, indem wir die

<sup>1)</sup> Jüngst hat auch Acree in einer Abhandlung »Neue Derivate der Isocyanate« (Ferienheft dieser Berichte, S. 3154) ein analog gebautes Hydrazincarbonensäurechlorid beschrieben. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass ein derartiges Isocyanatderivat auf demselben Wege bereits von Frey und mir aus dem  $\alpha$ -Acetylphenylhydrazin dargestellt wurde, wober eine vorläufige Notiz im laufenden Jahrgang dieser Zeitschrift S. 1367 enthalten ist. Wir neigten, damals angesichts der physikalischen Eigenschaften der Substanz, von den beiden in Betracht gezogenen Formeln der eines Chlorhydrats zu; es dürfte jedoch nach den jetzt gemachten Erfahrungen und im Einklang mit den Salzsäure-Additionsproducten der Isocyanate die Formulirung als Carbazinsäurechlorid,  $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.COCl$ , den Vorzug verdienen.

alkalisch-alkoholische Reaktionsflüssigkeit langsam in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure einfließen liessen und den entstandenen voluminösen Niederschlag, nachdem er getrocknet, mit kaltem, absolutem Alkohol auszogen, wobei die Carbaziddiessigsäure zurückblieb. Aus der alkoholischen Lösung wurde der neue Körper durch Zugabe von Gasolin in Nadeln abgeschieden, die sehr empfindlicher Natur waren und bereits beim Erwärmen in alkoholischer Lösung partielle Zersetzung erlitten. Die Ausbeute war sehr gering.

I. 0.1534 g Sbst.: 0.3331 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O. — 0.1536 g Sbst.: 21.9 ccm N (16°, 731 mm).

II. 0.1453 g Sbst.: 0.3166 g CO<sub>2</sub>, 0.070 g H<sub>2</sub>O. — 0.1383 g Sbst.: 20.2 ccm N (23°, 734 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 59.93, H 4.74, N 16.50.  
Gef. » 59.22, 59.39, » 5.32, 5.35, » 15.96, 15.88.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt in der neuen Verbindung ein  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N.CH<sub>2</sub>.COOH

Triazin der Form  $\begin{array}{c} \text{N} \text{ CO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{N.C}_6\text{H}_5 \end{array}$  vor. Wenn auch die Daten

der Analyse kleine Differenzen gegenüber den geforderten Zahlen aufweisen, so dürfte unsere Auffassung doch im Hinblick auf die Analogie der fraglichen Verbindung mit den oben beschriebenen Triazinen — sowohl bezüglich Bildung wie Verhalten — begründet sein.

#### 655. K. Auwers: Notiz über einige aromatische Oxyketone.

(Eingegangen am 9. November 1903.)

Vor mehreren Jahren habe ich durch Hrn. F. H. Betteridge<sup>1)</sup> für die Zwecke kryoskopischer Untersuchungen<sup>2)</sup> eine Anzahl, meist noch nicht bekannter, aromatischer Oxyketone darstellen lassen. Wiederholte Anfragen veranlassen mich, nachträglich kurze Angaben über Darstellung und Eigenschaften dieser an sich kein Interesse bietenden Körper auch an dieser, leichter zugänglichen Stelle zu veröffentlichen. Die meisten Daten sind der Dissertation des Hrn. Betteridge entnommen.

Als Ausgangsmaterialien dienten Phenetol und der Aethyläther des *p*-Kresols, die durch verschiedene Säurechloride nach der Friedel-Crafts'schen Methode zunächst in die Aether der gewünschten Oxyketone verwandelt wurden. In allen Fällen wurde dabei genau nach

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert., Heidelberg 1898.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 39 [1900].