

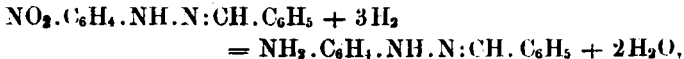
126. Hartwig Franzen: Über Benzyliden-*o*-Amidophenylhydrazin.

[Vorläufige Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 22. Februar 1907.)

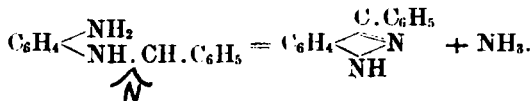
Amidophenylhydrazine sind bis jetzt wenig untersucht. An Derivaten des *o*-Amidophenylhydrazins sind dargestellt worden von Hempel¹⁾ das Äthyl-*o*-Amidophenylhydrazin, von Richter²⁾ das Acetyl-*o*-Aminophenylhydrazin und von Nietzki und Lerch³⁾ die 2-Aminophenylhydrazinsulfosäure-4. *m*-Aminophenylhydrazin hat Grieb⁴⁾ erhalten; er hat jedoch von den gewonnenen Körpern keinen analysiert; ein Diacetylderivat wurde von Bischler²⁾ erhalten und die *m*-Aminophenylhydrazinsulfosäure-6 von Limpricht. Von Derivaten des *p*-Amidophenylhydrazins sind hauptsächlich die Acetylderivate von Freund und Haase⁵⁾ untersucht worden.

Die Benzylidenverbindungen der Amidophenylhydrazine kann man nun sehr leicht gewinnen, wenn man die Benzylidenverbindungen der Nitrophenylhydrazine mit Natriumhydrosulfit behandelt. Bei der Reduktion der Benzylidennitrophenylhydrazine wird die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert, während die Gruppe $\text{N}:\text{C}<$ intakt bleibt:



Daß auf diese Weise erhaltene Benzyliden-*o*-Amidophenylhydrazin ist eine schön krystallisierende, intensiv gelb gefärbte Substanz von schwach basischen Eigenschaften. Die Salze sind farblos und werden durch Wasser sehr weitgehend hydrolysiert. Am auffälligsten unter den Eigenschaften der Substanz ist jedenfalls die Leichtigkeit, mit welcher sie Ammoniak abspaltet.

Ich neige zuerst zu der Ansicht, daß die Abspaltung von Ammoniak in der Weise verläuft, daß die primäre Amidogruppe mit dem Wasserstoffatom der Gruppe $\text{N}:\text{CH}<$ als Ammoniak austritt und ein Isoindazolderivat gebildet wird,

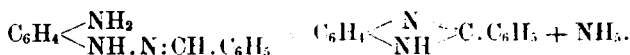


¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 170.

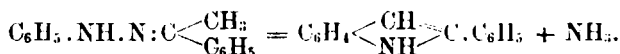
²⁾ Diese Berichte **22**, 2808 [1889]. ³⁾ Diese Berichte **21**, 3223 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte **18**, 964 [1885]. ⁵⁾ Diese Berichte **26**, 1320 [1893].

Von Hrn. Prof. Jacobson wurde ich jedoch freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß dieser Körper eventuell mit dem von Auwers beschriebenen 1z-3-Phenylindazol identisch sein müsse. Darauf hin fand ich bei weiterer Durchsicht der Literatur, daß der von mir als Isoindazol aufgefaßte Körper mit dem μ -Phenyl-benzimidazol identisch ist. Die Reaktion verläuft also in der Weise, daß das tertiäre Stickstoffatom der Hydrazinogruppe mit dem Wasserstoff der Gruppe $.N:CH:$ und der primären Amidogruppe als Ammoniak austritt.



Diese Abspaltung von Ammoniak erinnert lebhaft an die Ammoniakabspaltung bei der Darstellung von Indolderivaten aus Hydrazonen nach E. Fischer. So entsteht aus Acetophenonphenylhydrazon das α -Phenylindol:



Das μ -Phenylbenzimidazol entsteht statt des zu erwartenden α -Amidophenylhydrazins beim Behandeln des Benzyliden- o -Amidophenylhydrazins mit verdünnten Säuren in der Wärme; hydrolytisch wird das Hydrazon nur in ganz geringem Maße gespalten. Ebenso trat die Bildung des Benzimidazols ein, als das Hydrazon, um ein Acetylderivat zu gewinnen, mit Eisessig gekocht wurde. Wie leicht die Abspaltung von Ammoniak bei dieser Substanz erfolgt, geht auch daraus hervor, daß bei der Darstellung des salzsauren Hydrazons, bei welcher das Hydrazon in der Kälte mit verdünnter Salzsäure behandelt wird, sich aus den Mutterlaugen ganz erhebliche Mengen μ -Phenylbenzimidazol isolieren lassen.

Benzyliden- o -Amidophenylhydrazin,



20 g Benzyliden- o -Nitrophenylhydrazin werden mit 400 cem 95-prozentigem Alkohol und 80 cem alkoholischem Ammoniak zum Sieden erhitzt und hierzu langsam soviel 25-prozentige Natriumsulfidlösung tropfen gelassen, bis die braune Farbe des Nitrophenylhydrazons in ein reines Citronengelb umgeschlagen ist. Dann wird vom ausgeschiedenen Natriumsulfid abfiltriert und die alkoholische Lösung unter Umrühren in die 4-fache Menge kalten Wassers eingegossen. Das Benzyliden- o -Amidophenylhydrazin scheidet sich als flockige, citronengelbe Masse ab. Diese wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 10 g.

Das Benzyliden-*o*-Amidophenylhydrazin bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbe Nadeln, die bei 142° unter Gasentwicklung schmelzen. 1 g löst sich in ca. 9 ccm siedendem 95-prozentigem Alkohol. Ebenfalls löslich in Benzol und in Äther. Das Hydrazon besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Gelbes Quecksilberoxyd wird von der alkoholischen Lösung sofort unter Gasentwicklung geschwärzt. Platinchlorwasserstoffsäure wird von der alkoholischen Lösung zuerst gelb gefällt; dieser Niederschlag wird aber sofort unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Platin zersetzt.

0.2604 g Sbst.: 45 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{13}H_{13}N_3$. Ber. N 19.94. Gef. N 20.01.

Salzsaures Salz.

2 g Hydrazon werden in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und die heiße Lösung unter Umrühren in 100 ccm 4-prozentige kalte Salzsäure gegossen. Das Salz fällt sofort als verfilzte, etwas violett gefärbte, feine Nadeln aus. Abgesaugt, mit wenig verdünnter Salzsäure nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die violette Farbe verliert sich im Vakuumexsiccator, und das Salz wird fast farblos. Zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 100° und 110° unter Sintern und Braunfärbung. Wird von reinem Wasser hydrolysiert. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein; ziemlich löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heißem mit gelbbrauner Farbe; beim Erkalten krystallisiert nichts aus. Da das Salz sich nicht umkrystallisieren läßt, stimmen die Analysenzahlen nur schlecht.

0.2478 g Sbst.: 33.1 ccm N (16°. 765 mm). — 0.2408 g Sbst.: 32.5 ccm N (11°, 757 mm).

$C_{13}H_{14}N_1Cl$. Ber. N 17.01. Gef. N 15.67, 16.03.

Das Salz ist sehr schwer verbrennlich. Ähnlich dem salzsauren Salz kann man auch Salze mit anderen Mineralsäuren gewinnen, die aber noch nicht analysiert wurden.

Verhalten des Hydrazons gegen heiße, verdünnte Mineralsäuren.

10 g Benzyliden-*o*-Amidophenylhydrazin werden in 200 ccm 2-prozentiger Salzsäure suspendiert und 5 Minuten lang Wasserdampf durchgeleitet. Das Hydrazon geht sehr schnell mit braunroter Farbe in Lösung; mit dem Wasserdampf geht nur sehr wenig Benzaldehyd fort. Beim Erkalten erstarrt die braunrote Lösung zu einem Brei von Krystallen. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 9 g. Schmutzig braune, feine, verfilzte Nadeln. Zuerst aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, fast farblose Nadeln, die erst über 303° schmelzen.

0.2932 g Sbst.: 29.8 ccm N (14°, 770 mm).

$C_{13}H_{11}N_2Cl$. Ber. N 12.18. Gef. N 12.12.

Zur Gewinnung des freien μ -Phenyl-benzimidazols wird das salzsaure Salz in Alkohol gelöst und in viel schwache Ammoniakflüssigkeit gegossen. Die abgeschiedene, flockige Masse wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe, gelbbraune Krystalle, die bei 287—288° schmelzen (nach Angaben in der Literatur bei 280° und bei 291°). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

Ebenso gut kann man die Base auf folgende Weise erhalten: 3 g Benzyliden-*o*-Aminophenylhydrazin werden mit 10 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; die erhaltene rotbraune Lösung wird in Wasser gegossen, der ausgeschiedene flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 287—288°.

0.2470 g Sbst.: 30.6 ccm N (16°, 768 mm).

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. N 14.46. Gef. 14.59.

Ebenso, wie man aus dem Benzyliden-*o*-Nitrophenylhydrazin das Benzyliden-*o*-Amidophenylhydrazin darstellen kann, lassen sich aus der *m*- und aus der *p*-Verbindung die entsprechenden Amidohydrazine gewinnen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

127. Bruno Emmert: Über die Bildung von 1-Phenyl-5-methyl-pyrrolidon bei gleichzeitiger elektrolytischer Reduktion von Lävulinsäure und Nitrobenzol.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. Februar 1907.)

Bei Einhaltung geeigneter Bedingungen läßt sich bekanntlich das Nitrobenzol sowohl durch chemische¹⁾ wie durch elektrolytische²⁾ Reduktion in Azobenzol und Hydrazobenzol überführen, wobei also zwei gleichartige Moleküle zu einem größeren zusammentreten, und zwar binden sich die Moleküle mit denjenigen Atomen (Stickstoffatomen), welche vorher den Sauerstoff trugen.

Es war zu erwarten, daß ein ähnliches Zusammentreten auch bei gleichzeitiger Reduktion verschiedenartiger Moleküle stattfinden könne.

Als Beispiel wählte ich die gleichzeitige elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol und Lävulinsäure. Da die Carboxylgruppe wenigstens

¹⁾ Alexejew, Ztschr. für Chem. 1867, 33; 1868, 497.

²⁾ Elbs und Kopp, Ztschr. für Elektrochem. 5, 109 [1898—1899].