

**315. Guido Goldschmiedt: Bemerkungen
zu K. Michaelis' Abhandlung: Über einige Bildungsweisen
von Triazanen.**

[Aus dem Chem. Laboratorium der K. K. Deutschen Universität in Prag.]
(Eingegangen am 16. Mai 1908.)

In der im Titel genannten Arbeit, welche im letzten, mir eben zugegangenen Heft der »Berichte« (S. 1427) veröffentlicht ist, wird eine Reihe von Tatsachen mitgeteilt, die der Richtigstellung bedürfen; dasselbe gilt von der aus den unrichtigen Beobachtungen abgeleiteten Interpretation der Versuche.

Der Verfasser beschreibt einen bei 106—107° schmelzenden Körper, welchem er auf Grund zahlreicher Analysen (mit nach den verschiedenen Gewinnungsweisen erhaltenen Präparaten ausgeführt) die Zusammensetzung und Struktur des Diphenyl-dibenzyl-triazans, $(C_6H_5)(C_7H_7)N.NH.N(C_6H_5)(C_7H_7)$ zuschreibt.

Die Substanz ist von Michaelis zunächst beim Kochen von Methoxy-chinonbenzylcyanid, von Diäthoxy-chinon und von Dibrom-methoxychinon mit *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung erhalten worden; aus dem Umstand, daß in allen Fällen dasselbe Produkt entstanden war, schließt er, daß die Chinone in demselben nicht enthalten seien und nur als Oxydationsmittel gewirkt hätten.

Derselbe Körper entsteht nach Michaelis auch beim Erhitzen von salzsaurem *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin mit freiem *as.* Benzylphenylhydrazin, sowie durch Schmelzen des salzsauren Salzes für sich allein.

Michaelis findet ferner, daß dasselbe Triazan sich bildet, wenn man abgekühlte Lösungen von Benzochinon mit gleichfalls gekühlten von *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin in Alkohol vermischt: die Reaktion erfolgt unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Entstehen von Hydrochinon.

Schließlich wiederholt der Verfasser den Versuch Minunni¹⁾, Benzyl-phenyl-semicarbazid durch Erhitzen von Benzyl-phenylhydrazin mit Harnstoff darzustellen, isoliert den rätselhaften, von Minunni hierbei gefundenen Körper, spricht die Ansicht aus, Minunni habe den Körper nicht genügend rein in Händen gehabt, weshalb er bei der Analyse unrichtige Zahlen gefunden habe, denn die Substanz sei identisch mit der von ihm nach den voranstehenden Verfahren gewonnenen, daher Dibenzyl-diphenyl-triazan.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 27, II, 242 [1897]; bei Michaelis unrichtig zitiert.

Die in Rede stehende Verbindung, welche Michaelis auf sieben verschiedenen Wegen scheinbar dargestellt hat, ist aber, wie sich leicht nachweisen läßt, überhaupt kein Triazan, vielmehr eine längst bekannte, von Minunni¹⁾ zuerst bereitete Verbindung und zwar das Benzal-benzyl-phenyl-hydraxon, das in reinem Zustand bei 111°, nicht wie Michaelis beobachtete, bei 107° schmilzt.

Ich bin in der Lage, an der Hand von Michaelis' Angaben selbst, dies darzutun: der genannte Autor hat, wie bereits erwähnt, die Identität seines angeblichen Triazanderivats mit dem Körper Minunni's selbst festgestellt; nun hat schon vor vier Jahren R. Ofner²⁾ in meinem Laboratorium gezeigt, daß Benzal-benzyl-phenyl-hydraxon in käuflichen, als rein bezogenen Präparaten von *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin stets in nicht unbeträchtlicher Menge (10—20%) als Verunreinigung enthalten ist, ja in einem alten Laboratoriumspräparate wurden sogar 45% davon aufgefunden. Ofner hat weiter konstatiert, daß der Körper Minunni nicht zur Beobachtung gelangt, wenn man die Harnstoff-Benzyl-phenyl-hydrazin-Schmelze mit nach dem von ihm angegebenen Verfahren gereinigtem, hydraxonfreiem Präparat ausführt; es wurde ferner darauf hingewiesen, daß die Analysen Minunni's³⁾, sowie die Eigenschaften der Verbindung in guter Übereinstimmung mit jenen des in Frage kommenden Hydrazons stehen, so daß darüber kein Zweifel obwalten kann, daß Minunni's Substanz, somit auch sämtliche von Michaelis erhaltenen Präparate nichts anderes sind als Benzal-benzyl-phenyl-hydraxon.

Michaelis hat demnach bei allen seinen Versuchen nur die in seinem Präparat vorhandene Verunreinigung isoliert, bzw. durch die vorgenommenen Reaktionen deren Menge vermehrt; auch hierüber hätte er in der von ihm übersehenen Abhandlung Ofners nützliche Aufklärungen finden können, denn Ofner hat gezeigt:

daß verunreinigtes *as.* Benzylphenylhydrazin beim Stehen in alkoholischer Lösung das Hydrazon abscheidet,

daß das Hydrazon entsteht, wenn eine wäßrige Lösung von salzsaurem Benzyl-phenyl-hydrazin am Wasserbad erwärmt wird, und daß selbst beim Stehen einer sauren Lösung des Salzes dessen Bildung zu beobachten ist, ja sogar Krystalle des Salzes wandeln sich, wenn sie in der Mutterlauge liegen, in 2—3 Wochen vollständig in dasselbe um.

Ich habe ferner einen meiner Schüler, Hrn. O. Flaschner³⁾, veranlaßt, die Bildung von Hydrazonen bei der Darstellung von

1) *Ebenda* **22**, 223 [1892].

2) *Monatsh. für Chem.* **25**, 593 [1904].

3) *Monatsh. für Chem.* **26**, 1069 [1905].

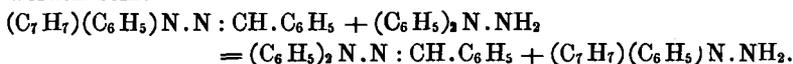
sekundären *as.* Hydrazinen eingehend zu studieren, und sie hat sich als eine allgemein auftretende Nebenreaktion erwiesen.

Für die Richtigkeit meiner Behauptung, Michaelis habe kein Triazanderivat in Händen gehabt, spricht auch der Umstand, daß er die Bildung eines solchen nie realisieren kann, sobald er statt des *as.* Benzyl-phenyl-hydrazins ein anderes sekundäres Hydrazin anwendet.

Michaelis will weiter auch ein gemischtes Triazan dargestellt haben, indem er eine äquimolekulare Mischung von salzsaurem *as.* Benzyl-phenyl-hydrazin auf 170—180° bis zum Dickwerden der Masse schmolz; aus dem Reaktionsprodukt isolierte er einen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 120° lag, und den er als Triphenyl-benzyl-triazan auffaßt.

Ich möchte die Vermutung aussprechen, daß die Substanz Benzal-diphenyl-hydrazon ist; dieses ist von E. Fischer¹⁾ beschrieben worden, und der Schmelzpunkt liegt bei 122°. Die Analysen Michaelis' stimmen zwar für die Formel nicht, aber seine Substanz war auch gewiß nicht ganz rein, falls er wirklich das Hydrazon in Händen hatte. Jedenfalls ist die Erklärung der Entstehung des Hydrazons vollkommen befriedigend, während für die Bildung eines Triazans nichts spricht.

Michaelis hat in seiner Schmelze jedenfalls Benzal-benzyl-phenyl-hydrazon gehabt, vielleicht ist infolge des Erhitzens auch solches gebildet worden; dieses Hydrazon dürfte dann unter Verdrängung des Benzyl-phenyl-hydrazin-Restes durch jenen des Diphenylhydrazins in Benzal-diphenylhydrazon umgewandelt worden sein:



Ähnliche Verdrängungen von Hydrazinresten in Hydrazonen und auch in Osazonen sind in den letzten Jahren wiederholt beobachtet worden, so von Ofner, Votoček und Vondraček u. a.; man ist berechtigt, sie unter den von Michaelis eingehaltenen Versuchsbedingungen geradezu zu erwarten.

Auch die in der Arbeit von Michaelis mitgeteilten Versuche zur Darstellung des Benzylphenylsemicarbazids stimmen mit unseren Erfahrungen über diese Reaktion nicht überein. Hr. Milrath, den ich mit der Fortführung der diesbezüglichen, von Ofner²⁾ begonnenen Untersuchungen betraut habe, berichtet hierüber in nachstehender Mitteilung.

¹⁾ Ann. d. Chem. **190**, 179 [1878].

²⁾ Monatsh. für Chem. **25**, 601 [1904].