

517. Ludwig Knorr und Arno Weidel: Hydrazo-phenyl-methyl aus Phenyl-pyrazol.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1909.)

Die von dem einen von uns aufgefundene Methode zur Darstellung der *symm.* sekundären Hydrazine aus quartären Salzen des Pyrazols, nach welcher vor 3 Jahren von Knorr und Köhler¹⁾ das *symm.* Dimethylhydrazin erhalten worden ist, eignet sich auch zur Gewinnung fettaromatischer Hydrazine, wie wir im Nachfolgenden an dem Beispiel der Darstellung des Hydrazo-phenyl-methyls aus dem Phenylpyrazol zeigen wollen.

Die Empfindlichkeit der fettaromatischen Hydrazoverbindungen gegen Sauerstoff und heiße Kalilauge nötigte zu einer Abänderung des Verfahrens, das Knorr und Köhler zur Darstellung des *symm.* Dimethylhydrazins benutzt hatten.

Wir ließen deshalb die wäßrige Lösung des 1-Phenylpyrazoljodmethylats langsam in 50-prozentige Kalilauge eintropfen, durch welche ein kräftiger Wasserdampfstrom und gleichzeitig Stickstoff geleitet wurden.

So wurde erreicht, daß das Hydrazin gleich nach der Entstehung aus dem Bereich der heißen Kalilauge entfernt und der Oxydationswirkung der Luft entzogen wurde.

Das auf diese Weise erhaltene und unter Luftabschluß aufgefangene Destillat stellt eine schwach gelbe Emulsion dar. Da die Base in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist, so darf die Wasserdampf-Destillation nicht eher unterbrochen werden, als bis eine Probe, mit Formaldehydlösung geschüttelt, keine starke Trübung²⁾ mehr gibt, oder eine angesäuerte Probe auf Zusatz von Natriumnitritlösung keine Ausscheidung³⁾ des in Wasser unlöslichen Azophenylmethyls⁴⁾ erkennen läßt.

¹⁾ Knorr und Köhler, diese Berichte **39**, 3257 [1906]. Seither sind nach dieser Methode auch das *symm.* Diäthylhydrazin und das *symm.* Methyläthylhydrazin dargestellt worden. (Dissertation von Ferdinand Preußner, Jena 1908.)

²⁾ Die Einwirkung des Formaldehyds auf das *symm.* Methylphenylhydrazin wird weiter unten näher beschrieben werden.

³⁾ Man vergleiche Fischer und Ehrhard, Ann. d. Chem. **199**, 331 [1879] und D. R.-P. Nr. 75854 [1891].

⁴⁾ Die gleiche Oxydation zu Azokörpern scheinen auch die *symm.* sekundären Hydrazine der Fettreihe unter dem Einflusse der salpetrigen Säure zu erleiden, denn wie ich schon vor längerer Zeit beobachtet habe, trüben sich die angesäuerten Lösungen auch dieser Hydrazine auf Zusatz von Natrium-

Zur Reinigung wurde die durch Ausäthern isolierte und über Pottasche getrocknete Base durch eine ätherische Lösung wasserfreier Oxalsäure in das Oxalat verwandelt, und aus diesem wieder in bekannter Weise abgeschieden.

Schließlich wurde sie der Vakuumdestillation im Stickstoffstrom unterworfen.

Das *s*-Methyl-phenyl-hydrazin¹⁾ ist frisch destilliert ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl, das auch bei starker Abkühlung nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Sdp.²⁾: 110—112° bei 12—15 mm Druck, 229—230° bei 738 mm Druck (F. g. i. D.)

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erleidet die Base geringe Zersetzung.

Volumgewicht: $d_{15}^{15} = 1.04$. Brechungsindex $n_D^{15} = 1.5755$. Mol.-Ref. 38.82.

$C_7H_{10}N_2$. Ber. 38.815.

0.2309 g Sbst.: 0.5818 g CO_2 , 0.1713 g H_2O . — 0.1998 g Sbst.: 38.2 ccm N (15°, 756 mm).

$C_7H_{10}N_2$. Ber. C 68.80, H 8.25, N 22.95.

Gef. » 68.72, » 8.30, » 23.06.

Das *s*-Methyl-phenyl-hydrazin ist so empfindlich gegen den oxydierenden Einfluß der Luft, daß es schwer ist, die Base ganz frei von Azophenylmethyl zu erhalten.

nitrit durch ölige Ausscheidungen, welche neutral sind und schon bei niedriger Temperatur aus der sauren Lösung abdestillieren. Die Dämpfe dieser Reaktionsprodukte brennen mit leuchtender Flamme und geben mit Luft explosive Gemische. Sie verdichten sich in Kältemischung zu Flüssigkeiten, welche mit Zinkstaub und Natronlauge wieder zu Hydrazinen reduziert werden.

Ich hatte die Absicht, diese Einwirkung der salpetrigen Säure auf die *symm.* sekundären aliphatischen Hydrazine eingehend zu untersuchen (man vergleiche diese Berichte **39**, 3265 [1906]). Inzwischen ist mir aber Hr. J. Thiele mit der Isolierung und näheren Untersuchung des Azomethans zuvorgekommen. Er beschreibt in dem soeben erschienenen Heft der Berichte die Darstellung dieser Substanz aus dem *symm.* Dimethylhydrazin durch Oxydation dieser Base mit Chromsäure. Seine Beschreibung des Azomethans läßt mir keinen Zweifel, daß das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *symm.* Dimethylhydrazin entstehende Gas ebenfalls Azomethan ist.

¹⁾ J. Tafel, diese Berichte **18**, 1741 [1885]; Knorr, Ann. d. Chem. **238**, 213 [1887]; Höchstler Farbwerke, D. R.-P. Nr. 57944; Friedländer III, 22 [1897]; J. R. Geigy & Co., Basel, D. R.-P. Nr. 75854; Friedländer III, 23 [1891]; Knorr, diese Berichte **25**, 771, Fußnote 1 [1892]; Knorr, diese Berichte **39**, 3265 [1906].

²⁾ Die ersten Angaben über den Siedepunkt dieser Base machte Knorr, diese Berichte **39**, 3266 [1906]. Er fand 200—201° (F. g. i. D.) bei 331 mm Druck und 230° (F. g. i. D.) bei 751 mm Druck.

Wir haben eine sehr empfindliche Reaktion aufgefunden, welche ein Urteil über den Grad der Reinheit der Base gestattet.

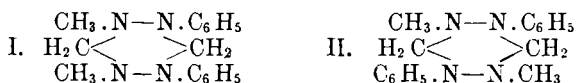
Frisch gereinigte Base löst sich in alkoholischer Kaliumhydroxyd-lösung farblos; ältere oder überhitzte Präparate dagegen lösen sich in diesem Reagens mit rosenroter bis carminroter Farbe, die sich beim längeren Stehen der Lösungen in offenen Gefäßen allmählich vertieft.

Bei dieser sehr charakteristischen Reaktion scheint das Azopbenzylmethyl im Spiele zu sein, da dieses, in dem Reagens gelöst, nach längerem Stehen ebenfalls die Reaktion in intensiver Weise zeigt¹⁾.

Da unsere Kenntnis der fettaromatischen Hydrazoverbindungen noch immer recht lückenhaft ist, so haben wir einige Salze und Derivate des *s*-Methyl-phenyl-hydrazins und *s*-Äthyl-phenyl-hydrazins dargestellt, um diese Basen etwas eingebender zu charakterisieren.

Unter den Salzen verdienen die Oxalate beider Basen besondere Erwähnung, da sie sich zur Isolierung derselben als besonders geeignet erwiesen haben²⁾. Unter den Derivaten sind die Reaktionsprodukte mit Formaldehyd besonders auffallend.

Schüttelt man die wäßrige Emulsion des Methylphenylhydrazins mit Formalinlösung, so scheidet sich sofort ein rasch krystallisierendes Öl ab. Die Substanz kommt aus Alkohol in perlmutterartig schimmernden Blättchen vom Schmp. 148°. Sie ist das bei weitem charakteristischste Derivat der Base. In Wasser ist diese Verbindung so schwer löslich, daß man den Niederschlag noch mit einer Formaldehyd-lösung 1:5000 wahrnehmen kann. Er eignet sich deshalb zum Nachweis des *s*-Methylphenylhydrazins ebenso wie zur Erkennung des Formaldehyds in verdünnter Lösung. Die Substanz besitzt die Formel $C_{16}H_{20}N_4$; es scheint somit eine cyclische Verbindung I oder II:



vorzuliegen, die wir dementsprechend als Dimethyl-diphenyl-hexahydotetrazin bezeichnen wollen.

Salze des *symm.* Methyl-phenyl-hydrazins.

Das *Chlorhydrat*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$, gewinnt man als flockigen Niederschlag beim Überleiten von trockenem Salzsäuregas über die absolut-

¹⁾ Emil Fischer und Ehrhard scheinen diese charakteristische Farbenreaktion bereits gesehen zu haben, denn sie machen bei der Reduktion des Azophenyläthyls mit Natriumamalgam die Angabe, daß die alkoholische Lösung des Azokörpers so lange mit überschüssigem Amalgam zu schütteln sei, »bis die anfänglich auftretende Rosafärbung verschwunden ist.«

²⁾ Fischer und Ehrhard, Ann. d. Chem. 199, 330.

ätherische Lösung der Base. Das Salz löst sich sehr leicht in Alkohol und kann aus diesem durch langsamen Zusatz von absolutem Äther in dünnen flimmernden Blättchen mit rhombischem Umriß erhalten werden.

Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern: 160—161°.

0.1174 g Subst. (über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet): 0.1070 g AgCl.

$C_7H_{11}N_2Cl$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.53.

Das *Sulfat*¹⁾, $(CH_3.NH.NH.C_6H_5)_2.H_2SO_4$, entsteht, wenn man die absolut-ätherische Lösung der Base vorsichtig mit Alkohol versetzt, dem einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt sind. Das Salz krystallisiert aus heißem Alkohol in farblosen, flimmernden Blättchen mit rhombischem Umriß. Es ist unlöslich in Äther.

Schmp. 182° (unter geringer Zersetzung).

0.1083 g Subst.: 0.0731 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{22}N_4O_4S$. Ber. S 9.36. Gef. S 9.27.

*Oxalat*²⁾, $CH_3.NH.NH.C_6H_5, C_2O_4H_2$.

Beim Versetzen der absolut-ätherischen Hydrazinlösung mit wasserfreier Oxalsäure, gelöst in trockenem Äther, entsteht ein dicker, farbloser Niederschlag, der aus heißem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisiert. Aus heißem Wasser kommt das Salz in farblosen, langen, oft radial angeordneten Nadeln vom Schmp. 148°. In Äther ist das Salz unlöslich.

0.1739 g Subst. (über H_2SO_4 getrocknet): 20.0 ccm N (17°, 744 mm).

$C_9H_{13}N_2O_4$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.25.

Pikrolonat, $CH_3.NH.NH.C_6H_5, C_{10}H_8N_4O_5$.

Die alkoholischen Lösungen von 0.52 g des Hydrazins (1 Mol.) und 1.11 g Pikrolonsäure (1 Mol.) scheiden zusammengebracht nach längerem Stehen das Salz als feines, gelbbraun gefärbtes Krystallmehl ab, das aus Alkohol in sternförmig gruppierten Krystallen herauskommt.

Das Salz verpufft beim schnellen Erhitzen im Röhrchen unter vorangehender Dunkelfärbung.

0.1114 g Subst. (bei 105° getrocknet): 21 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{17}H_{18}N_6O_5$. Ber. N 21.77. Gef. N 21.78.

Derivate des *s*-Methyl-phenyl-hydrazins.

Das

Dimethyl-diphenyl-hexahydrotetrazin

erhält man als eine in Wasser unlösliche, krystallinische Masse in quantitativer Ausbeute, wenn man die wäßrige Emulsion des Hydrazins mit wenig Formaldehydlösung schüttelt. Die Verbindung krystal-

¹⁾ J. Tafel, diese Berichte **18**, 1741 [1885].

²⁾ Tafel, diese Berichte **18**, 1742 [1885]; Knorr, diese Berichte **39**, 3265 [1906].

lisiert aus heißem Alkohol in schimmernden Blättchen mit rhombischem Umriß. Schmp. 148°.

0.1800 g Subst.: 0.4708 g CO₂, 0.1230 g H₂O. — 0.1985 g Subst.: 35.2 ccm N (16°, 759 mm).

C₁₆H₂₀N₄. Ber. C 71.59, H 7.51, N 20.90.

Gef. » 71.34, » 7.64, » 20.92.

Molekulargewicht: Ber. 268.19. Gef. 270.8, 271.3.

Benzoyl-methyl-phenyl-hydrazin ¹⁾, C₆H₅.CO.N(CH₃).NH.C₆H₅.

Mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann behandelt, gibt das *s*-Methylphenylhydrazin ein Monobenzoylderivat, welchem obige Formel zukommt, weil es identisch ist mit dem Benzoylmethylphenylhydrazin, das Voswinckel ¹⁾ durch Reduktion des Benzoyl-methylnitroso-phenylhydrazins der Formel C₆H₅.CO.N(CH₃).N(NO).C₆H₅ gewonnen hat.

Die Verbindung kommt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in flachen Prismen mit dachförmigen Endflächen. Schmp. 136°.

0.2089 g Subst.: 0.5688 g CO₂, 0.1219 g H₂O. — 0.1433 g Subst.: 14.9 ccm N (14°, 745 mm).

C₁₄H₁₄N₂O. Ber. C 74.34, H 6.20, N 12.39.

Gef. » 74.26, » 6.52, » 12.41.

Methyl-diphenyl-thiosemicarbazid.

Die ätherischen Lösungen von äquivalenten Mengen Hydrazin und Phenylsenföhl wurden vermischt und hinterließen nach dem Verdunsten ein gelbes Öl, das bald erstarrte. Die Verbindung krystallisiert aus heißem Alkohol in perlmutterartig glänzenden Blättchen von sechseckigem Umriß und dem Schmp. 175°.

0.1204 g Subst.: 17 ccm N (14°, 743.5 mm).

C₁₄H₁₅N₃S. Ber. N 16.34. Gef. N 16.43.

Das

Pikrazid des s-Methyl-phenyl-hydrazins

entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen der Base und Pikrylchlorid. Dunkelrote, radial angeordnete Nadeln aus Alkohol. Schmp. 172°.

0.1540 g Subst.: 28.2 ccm N (16°, 745 mm).

C₁₃H₁₁N₅O₆. Ber. N 21.03. Gef. N 21.20.

¹⁾ Hugo Voswinckel, diese Berichte **35**, 1945 [1902].

Das

s-Äthyl-phenyl-hydrazin¹⁾

gewannen wir nach der oben beschriebenen Methode durch Spaltung des 1-Phenylpyrazol-jodäthylats mit Kalilauge. Die Isolierung und Reinigung der Base geschah in der beschriebenen Weise.

Sdp.²⁾: 110° bei 14 mm Druck. 235—236° bei 741 mm Druck. Volumgewicht: $d_{15}^{15} = 1.004$. Brechungsindex $n_D^{15} = 1.55$. Mol.-Ref. 43.50.

$C_8H_{12}N_2$. Ber. 43.41.

0.1999 g Sbst.: 0.5166 g CO_2 , 0.1590 g H_2O . — 0.1467 g Sbst.: 26.5 ccm N (13.5°, 732 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. C 70.53, H 8.88, N 20.59.

Gef. » 70.48, » 8.89, » 20.73.

s-Äthyl-phenyl-hydrazin-chlorhydrat, $C_2H_5.NH.NH.C_6H_5, HCl$.

Glänzende Blättchen aus Alkohol und Äther. Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern: 164°.

0.1871 g Sbst.: 0.1656 g AgCl.

$C_8H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 21.81. Gef. Cl 21.88.

s-Äthyl-phenyl-hydrazin-oxalat³⁾, $C_2H_5.NH.NH.C_6H_5, C_2O_4H_2$.

Farblose Blättchen oder Nadeln aus heißem Alkohol. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther. Schmp. 167—168°.

0.1703 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 18.2 ccm N (14°, 745 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.46.

Diäthyl-diphenyl-hexahydro-tetrazin

kommt aus heißem Alkohol in glänzenden, perlmutterartig schimmernden Blättchen mit rhombischem Umriß. Löslich in Äther. Unlöslich in Wasser. Schmp. 123°.

0.1160 g Sbst.: 19.0 ccm N (13.5, 739 mm).

$C_{18}H_{24}N_4$. Ber. N 18.92. Gef. N 18.98.

Benzoyl-äthyl-phenyl-hydrazin, $C_6H_5.CO.N(C_2H_5).NH.C_6H_5$.

Flache Prismen mit dachförmigen Endflächen aus Alkohol und Wasser. Schmp. 100°.

0.1933 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.82.

¹⁾ Vergl. E. Fischer und W. Ehrhardt, Ann. d. Chem. **199**, 325 [1879].

²⁾ Frühere Angaben über den Siedepunkt dieser Base finden sich bei Knorr, diese Berichte **39**, 3266 [1906] (237—240° bei 751 mm Druck) und M. Tichwinsky, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **36**, 1056 [Kiew 1904] (100—104° bei 10 mm Druck).

³⁾ E. Fischer und W. Ehrhardt, Ann. d. Chem. **199**, 325 [1879]; L. Knorr, diese Berichte **39**, 3266 [1906].

Äthyl-diphenyl-thiosemicarbazid.

Glänzende Nadeln aus heißem Alkohol. Unlöslich in Wasser.
Schmp. 163—164°.

0.1828 g Sbst.: 0.1583 g BaSO₄.

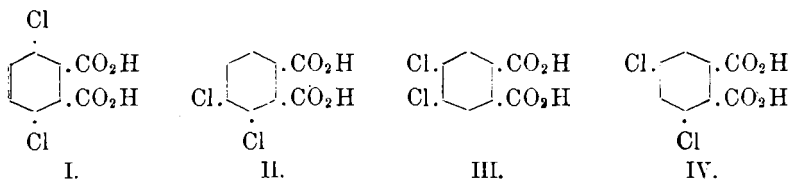
C₁₅H₁₇N₃S. Ber. S 11.83. Gef. S 11.93.

518. Victor Villiger: Über Dichlor-phthalsäuren und Dichlor-anthranilsäuren.

[Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Von den vier theoretisch möglichen Dichlorphthalsäuren ist bisher nur die 3.6-Säure (I) eingehender untersucht worden. Graebe¹⁾ isolierte diese Säure aus technischer Dichlorphthalsäure und stellte gemeinsam mit Gourevitz¹⁾ ihre Konstitution durch den Abbau bis zum *p*-Dichlorbenzol fest.



Da das von Graebe benutzte Ausgangsmaterial nach gütiger Privatmitteilung nicht durch Chlorierung der Phthalsäure, sondern durch Oxydation chlorierten Naphthalins gewonnen worden war, fehlte bisher in der Literatur über die bei Anwendung der zuerst genannten Methode entstehenden Säuren jegliche Angabe. Diese Lücke soll durch die vorliegende Mitteilung ausgefüllt werden.

Zur Chlorierung der Phthalsäure diente die Arbeitsweise von Juvalta²⁾, welche darin besteht, daß Phthalsäureanhydrid, in rauchender Schwefelsäure gelöst, bei Gegenwart von etwas Jod mit Chlor behandelt wird. Da bei diesem Verfahren, das auf der Gleichung:



beruht, keine gasförmigen Produkte entweichen, so erlaubt es eine genaue Verfolgung des Chlorierungsprozesses mit Hilfe der Wage, und es ist daher möglich, jede Überchlorierung zu vermeiden.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2019, 2023 [1900].

²⁾ D. R. P. 50177.