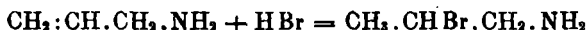


430. S. Gabriel: Über einige Hydrazin-Derivate.

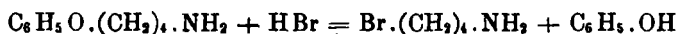
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 7. November 1914.)

Wie man aus ungesättigten Aminen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff, z. B.:



oder phenoxylierten Aminen durch Spaltung mit Halogenwasserstoff, z. B.:



zu halogenisierten Aminen¹⁾ gelangt, so sollten sich auch halogenisierte Hydrazine aus entsprechenden Hydrazinabkömmlingen bereiten lassen.

Die Darstellung einiger der letzteren wird im Folgenden beschrieben, doch ist ihre Überführung in die gewünschten Halogenalkyl-hydrazine vorläufig nicht gelungen.

I. Phenoxydihyl-hydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{(CH}_2)_2.\text{NH}.\text{NH}_2$.

Zur Gewinnung dieser Base wurden 2 Wege eingeschlagen, für welche β -Brom-phenetol als Ausgangsmaterial diente, und zwar wurde

1. der Bromkörper über das Amin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{(CH}_2)_2.\text{NH}_2$, in den Harnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{(CH}_2)_2.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$, verwandelt, daraus über die Nitroverbindung durch Reduktion das Semicarbacid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{(CH}_2)_2.\text{N}(\text{NH}_2).\text{CO}.\text{NH}_2$, bereitet, welches dann zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{(CH}_2)_2.\text{NH}.\text{NH}_2$ hydrolysiert werden sollte; die Ausbeuten waren aber zu gering. Viel bequemer erwies es sich,

2. die letztgenannte Base durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β -Brom-phenetol zu bereiten.

Zur bequemeren

Darstellung des β -Brom-phenetols,

welches nach den älteren Angaben²⁾ nur in einer Ausbeute von 15% der Theorie erhalten wird, trägt man 58 g bei 100° im Vakuum völlig getrocknetes, gepulvertes Phenol-natrium in 180 ccm Äthylenbromid ein, kocht das Ganze 7 Stunden unter Rückfluß und destilliert im Vakuum ab, wobei man das Ölbad schließlich bis auf 160° erhitzt; im Kolben verbleibt neben Bromnatrium Äthylen-diphenyläther, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4$. Das Destillat wird, nachdem man es durch Natronlauge vom Phenol befreit hat, fraktioniert, wobei zwi-

¹⁾ S. Gabriel und Th. Posner, B. 27, 3509 [1894].

²⁾ S. Gabriel und G. Eschenbach, B. 30, 809 [1897].

schen 140—155° unter 35—40 mm Druck ca. 38 g Brom-phenetol, d. h. 38% der Theorie übergehen.

1. Phenoxäthyl-harnstoff, $C_6H_5O.C_2H_4.NH.CO.NH_2$.

1 g salzsaures Phenoxäthylamin¹⁾ und 0.5 g Kaliumcyanat werden in wäßriger Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser ausgewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält lange, weiße Nadeln, die beim Schmelzen Wasser verlieren; aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 120—121°. (Ausbeute ca. 70 % der Theorie.)

0.1587 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3446 g CO_2 , 0.0942 g H_2O .

$C_9H_{12}O_2N_2$. Ber. C 59.96, H 6.71, N 15.56.

Gef. » 59.21, » 6.64, » 15.69.

Der Harnstoff (0.4 g) wird in 20 ccm absolutem Äther mit Salpetrigsäuregas behandelt, bis er fast völlig in Lösung gegangen; beim freiwilligen Verdunsten bleibt eine blättrige Krystallmasse, die sich vom Rande her bald violett färbt und zersetzt, daher schnell auf Ton gestrichen und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die schwach gelblichen, quadratischen Blätter sintern von 101—102° und schmelzen bei 103°; sie sind das Nitrosoderivat, $C_6H_5O.C_2H_4.N(NO).CO.NH_2$.

0.1388 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 23.6 ccm N (17°, 764 mm).

$C_9H_{11}O_2N_2$. Ber. N 20.07. Gef. N 19.90.

Zur Reduktion löst man 1.2 g Nitrosoharnstoff vom Schmp. 103° in 24 ccm 50-proz. Essigsäure, trägt bei 40—50° unter Turbinieren 6 g Zinkstaub im Laufe von 5 Minuten ein, filtriert die Lösung sofort, macht sie alkalisch bis zur Wiederlösung des Zinkoxyds und äthert aus. Beim Verdunsten des Äthers verbleibt 0.5 g Rohprodukt, das aus 2.5 ccm Alkohol 0.2 g bei 117° sinternde, bei 119—119.5° schmelzende Nadeln ergibt. Sie reduzieren beim Erwärmen Fehling'sche Lösung und sind das erwartete Phenoxäthyl-semicarbazid, $C_6H_5O.C_2H_4.N(NH_2).CO.NH_2$.

0.1086 g Sbst.: 0.2216 g CO_2 , 0.0666 g H_2O . — 8.33 mg Sbst.: 1.64 ccm N (18°, 752 mm).

$C_9H_{13}N_3O_2$. Ber. C 55.37, H 6.71, N 21.55.

Gef. » 55.64, » 6.81, » 22.59.

2. Phenoxyäthyl-hydrazin, $C_6H_5O.(CH_2)_2.N_2H_2$,

wird erhalten, wenn man 6.5 g β -Brom-phenetol in 250 ccm Alkohol mit 12.5 g Hydrazinhydrat 3 Stunden unter Rückfluß kocht, dann im

¹⁾ Chr. Schmidt, B. 22, 3255 [1889]; R. Schrelber, B. 24, 189 [1891].

Vakuum bei 100° eindampft, den Rückstand mit festem Kali versetzt, das dabei sich abscheidende Öl mit Kali zur Trocknung auf 100° erhitzt und schließlich fraktioniert. Die neue Base geht bei 279–281° (Faden g. i. D.) und 764 mm Druck über. Ausbeute 3 g = 60% der Theorie.

0.1463 g Sbst.: 0.3412 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₈H₁₂ON₂. Ber. C 63.13, H 8.01.

Gef. » 63.60, » 7.98.

Die Base ist mit Wasser mischbar, reagiert stark alkalisch, reduziert Fehlingsche Lösung und liefert u. a. folgende Salze:

Das Chlorhydrat, C₈H₁₂ON₂·HCl, fällt aus Alkohol durch Essigester in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln, sintert bei 102–104° und schmilzt wegen seiner Hygroscopicität unscharf bei 130–143°.

0.3904 g Sbst.: 0.2966 g AgCl.

C₈H₁₂ON₂Cl. Ber. Cl 18.82. Gef. Cl 18.78.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Würfeln oder oblongen Säulen, die bei 130.5–132° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzen.

Das Benzalazon, C₆H₅O·C₂H₄·NH·N:C₇H₅, fällt beim Schütteln einer Lösung des Chlorhydrats aus Benzaldehyd als bald erstarrende Emulsion aus und schießt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 77.5–79° an, die sich leicht in den üblichen Mitteln, weniger in Ligroin oder Petroläther lösen.

Das Phthalylderivat, C₆H₅O·C₂H₄·NH·N:C₈H₇O₂, entsteht, wenn man je 1 g Hydrazin und Phthalsäureanhydrid in 5 ccm Alkohol 1 Stunde unter Rückfluß kocht und scheidet sich beim Erkalten in schwach gelblichen Blättchen ab, die bei 174–175° sintern, bei 177–179° schmelzen.

0.1508 g Sbst.: 0.3783 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃N₂. Ber. C 68.06, H 5.00.

Gef. » 68.41, » 5.17.

Versuche, Halogen für das Phenoxy durch Erhitzen mit Halogenwasserstoff einzuführen, waren erfolglos: das Chlorhydrat blieb nämlich nach mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure auf 140° im wesentlichen unverändert, und als der Versuch mit rauchender Bromwasserstoffsäure wiederholt wurde, resultierte zwar eine stark nach Phenol riechende, dunkelrote Flüssigkeit, doch war aus ihr kein halogenhaltiges Pikrat, sondern nur das Pikrat der ursprünglichen Base zu isolieren. Auch die Behandlung des trocknen Chlorhydrats mit Salzsäuregas bei 150° gab zwar Phenol, aber daneben eine schwarze Masse, aus der ein halogenhaltiges Pikrat nicht zu gewinnen war.

II. *γ*-Phenoxypropyl-hydrazin, C₈H₅O·(CH₂)₃·NH·NH₂.

wird als Chlorhydrat, C₉H₁₄ON₂·HCl, in Form einer krystallinischen Fällung vom Schmp. 120–125° erhalten, wenn man 5 g *γ*-Chlor-

propyl-phenyläther mit 10ccm Hydrazinhydrat in etwa 125 ccm Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler kocht, im Vakuum bei 100° destilliert, den Rückstand mit Kalihydrat versetzt, ausäthert, den Auszug verdunstet und das verbliebene Öl in wenig Salzsäure löst und dann rauchende Salzsäure zugibt.

0.3295 g Sbst. (bei 60° getr.): 0.2326 g AgCl.

$C_9H_{13}ON_2Cl$. Ber. Cl 17.53. Gef. Cl 17.45.

III. Allylhydrazin, $CH_2:CH.CH_2.NH.NH_2$.

16 g Allylchlorid¹⁾, 120 ccm Alkohol und 20 g Hydrazinhydrat werden im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten sind zwei Schichten entstanden; die untere erstarrt und besteht aus Hydrazin-chlorhydrat (9 g). Die Oberschicht wird abgossen, mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft; der krystalldurchsetzte Rückstand wird mit ca. 150 ccm absolutem Alkohol aufgeköcht, abgekühlt, dann vom Hydrazin-chlorhydrat (9.5 g) filtriert, mit ca. 30 ccm Alkohol nachgewaschen, das Filtrat wieder eingedampft und der verbliebene Sirup mit rauchender Salzsäure angerührt, wobei ein Krystallbrei entsteht. Diesen saugt man auf Ton ab, wäscht ihn mit Essigester, kocht ihn mit 120 ccm absolutem Alkohol auf und filtriert die Lösung, wenn sie nur noch lauwarm ist, vom Hydrazin-chlorhydrat ab, dampft auf 40 ccm ein und fügt 80 ccm Essigester hinzu, worauf beim Erkalten 6.5 g Allylhydrazin-chlorhydrat anschießen; aus der Mutterlauge werden noch etwa 3.5 g, d. h. im ganzen 10 g = 34% der Theorie gewonnen.

Die freie Base, mit festem Kali abgeschieden und über Baryt destilliert, geht zwischen 122—124° bei 757.5 mm Druck über. Sie ist stark alkalisch und äußerst hygroskopisch, daher wurde der Stickstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden:

0.1536 g Sbst.: 49.4 ccm N (16.5°, 762 mm).

$C_3H_5N_2$. Ber. N 38.90. Gef. N 37.65.

Das Chlorhydrat, $C_3H_5N_2, 2HCl$ (s. oben) schäumt von 134—135° und ist bei 140° völlig klar.

0.1901 g Sbst.: 0.1748 g CO_2 , 0.1181 g H_2O . — 0.2073 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.4087 g AgCl.

$C_3H_{10}N_2Cl_2$. Ber. C 24.82, H 6.90, Cl 48.97.
Gef. » 25.07, » 6.95, » 48.77.

¹⁾ Vergl. Curtius und Wirsing, J. pr. [2] 50, 554; sie erhielten aus Allyljodid und Hydrazin eine Verbindung $C_9H_{17}N_2I$.

Allyl-hydrazin und Phenylsenföl vereinigen sich zu dem

Allyl-phenyl-thiosemicarbazid, $C_8H_9.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$,
welches aus Alkohol in glänzenden rhombischen Prismen vom Schmp. 122–
123° anschießt:

0.1131 g Sbst.: 0.1247 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{13}N_3S$. Ber. S 15.31. Gef. S 15.14.

Die Verbindung, in welcher Allyl und Phenyl die umgekehrte Stellung einnehmen, schmilzt bei 118–119°¹⁾.

Allyl-thiosemicarbazid, $C_3H_5.NH.NH.CS.NH_2$,

wird durch Eindampfen einer wäßrigen Lösung von 0.6 g salzsaurem Allyl-hydrazin, 4 ccm *n*-NaOH und 0.4 g Rhodankalium und $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen der Masse auf 140° erhalten. Das Produkt schießt aus 5 ccm heißem Wasser in Büscheln vierkantiger, schief abgeschnittener Nadeln vom Schmp. 123.5–124.5° an (0.9 g).

0.1118 g Sbst.: 0.1986 g $BaSO_4$.

$C_4H_9N_3S$. Ber. S 24.42. Gef. S 24.40.

Der Versuch, die Elemente des Bromwasserstoffs an die Doppelbindung des Allyl-hydrazins anzulagern, ist vorläufig nicht gelungen: als es in Eisessig oder Wasser mit Bromwasserstoffgas bei 0° gesättigt und der dabei entstandene Krystallbrei 1 Stunde auf 100° im Rohr erhitzt worden war, hatte sich unter Abspaltung des Allylrestes Hydrazin-bromhydrat gebildet.

IV. Oxäthyl-hydrazin, $HO.CH_2.CH_2.N_2H_3$.

Zu einer in Eis-Kochsalz-Mischung befindlichen Mischung von 11.5 g Hydrazinhydrat und 12 ccm Holzgeist gibt man 5 g Äthylenoxyd, läßt das Gemisch im geschlossenen Rohr 3 Tage stehen und erhitzt es dann 3 Stunden auf 100°. Nach dem Verjagen des Holzgeistes auf dem Wasserbade wird im Vakuum destilliert und die bei ca. 43 mm zwischen 120–160° übergehende Fraktion (F) aufgefangen. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure gibt sie einen Krystallbrei des Bromhydrats, $HO.C_2H_4.N_2H_3, 2HBr$, den man auf Ton völlig absaugt, dann mit wenig Aceton wäscht und über Kali im Exsiccator trocknet. Die harten, weißen, sehr hygroskopischen Krystalle schmelzen bei ca. 151–152° unter Schäumen.

0.2030 g Sbst.: 0.0800 g CO_2 , 0.082 g H_2O . — 0.4400 g Sbst.: 0.6939 g AgBr.

$C_2H_{10}ON_2Br_2$. Ber. C 10.08, H 4.20, Br 67.22.

Gef. „ 10.75, „ 4.49, „ 67.11.

¹⁾ C. Avenarius, B. 24, 268 [1891].

Der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, liefert die Fraktion (F) nach einem Vorlauf von Hydrazin einen bei 218—220° und 754 mm siedenden Anteil, der aus Oxäthyl-hydrazin, $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_2$, besteht.

0.2390 g Sbst.: 0.2718 g CO_2 , 0.2265 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_2$. Ber. C 31.59, H 10.53.

Gef. » 31.01, » 10.35.

Die Base ist farblos, dickflüssig, mit Wasser mischbar, erteilt ihm alkalische Reaktion und reduziert Fehlingsche Lösung.

In wenig lauwarmem Wasser gelöst und mit fester Pikrinsäure bis zum Verschwinden der Alkalität versetzt, liefert die Base das Pikrat $\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, das beim Erkalten der Flüssigkeit in citronengelben, langen, flachen Nadeln anschießt; es sintert von ca. 110° ab und schmilzt etwa bei 123° zu einer schaumigen Masse.

0.1456 g Sbst. (bei 50° getr.): 29.45 ccm N (17°, 757 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_3$. Ber. N 22.95. Gef. N 23.46.

Erhitzt man die Base mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100°, so wird Hydrazin abgespalten, das sich als Bromhydrat abscheidet. Rauchende Salzsäure ergibt unter denselben Bedingungen Chlorammonium.

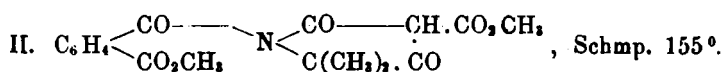
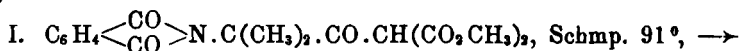
Hrn. Dr. André Bister habe ich für seine geschickte Mitarbeit bestens zu danken.

431. S. Gabriel: Zur Kenntnis der Tetramsäuren.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 7. November 1914.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß Phthalimido-isobutyryl-malonester (I) durch Natriummethylat in [Carboxmethyl-benzoyl]-dimethyl-tetramcarbonsäure-methylester (II) umgelagert wird:



Die Konstitution des letzteren wurde durch Synthese aus dem [Carboxmethyl-benzoyl]-amino-isobutyrylchlorid, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COCl}$ und Natrium-malonester erwiesen.

¹⁾ B. 46, 1336 [1913].