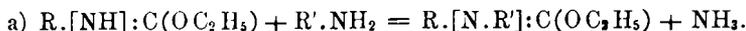


**195. Carl Bülow und Richard Huß: Die Umwandlung des Acetessigesters in Hydrazidin-Derivate.**

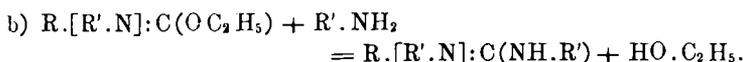
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. September 1917.)

Ersetzt man die Imidogruppe<sup>a</sup> der Amidine:  $R.C:(NH)^*.NH_2$  durch den Phenylhydrazonrest ( $C_6H_5.NH.N$ );, so kommt man zu den »Hydrazidinen«. Die am längsten bekannte Methode zur Darstellung dieser Körpergruppe rührt von Pinner<sup>1)</sup> her. Er hatte beobachtet, daß die Reaktion in zwei auf einander folgenden Phasen verläuft, wenn man zur Herstellung disubstituierter Amidine auf salzsauren Imidoäther primäre Amine einwirken läßt. Zuerst findet der Austausch zwischen der labileren Imidogruppe und dem Arylino- rest statt:



Dann erst wird das Oxäthyl  $:(OC_2H_5)$  durch Arylid  $:(NH.R')$  ersetzt:



Ganz ähnlich sollte Phenylhydrazin reagieren. Tatsächlich erhielt er aus Benzimidoäther und Phenylhydrazin als Reaktionsend- produkt das rote Benzenyl-(diphenyl-azidin):  $[C_6H_5.NH.N]: C(C_6H_5)(NH.NH.C_6H_5)$ , aus Formimidoäther das Methenyl-(diphenyl- azidin),  $[C_6H_5.NH.N]:CH(NH.NH.C_6H_5)$ . — Nicht immer aber läuft die Reaktion in derselben Weise; denn aus Acetimidoäther und der E. Fischerschen Base bildet sich, seltsam, die Verbindung  $[NH]:C(CH_3)(NH.NH.C_6H_5)$ . Die sonst so reaktionsfähige Imido- gruppe wird hier also überhaupt nicht ausgetauscht, und somit haben wir in ihr den ersten Repräsentanten einer neuen Ordnung von Ami- din-Abkömmlingen, die er »Hydrazidine« nannte.

In nahem Zusammenhange mit ihnen stehen die von H. v. Pech- mann<sup>2)</sup>, Bamberger<sup>3)</sup> und W. Wislicenus<sup>4)</sup> zu gleicher Zeit auf- gefundenen Formazylderivate,  $[R.NH.N]:C(R')(N:N.R)$ ; denn sie lassen sich daraus — nach Versuchen Bambergers<sup>5)</sup> und Voswinkels<sup>6)</sup> durch Reduktion mittels Schwefelammoniums — unter Abspaltung

<sup>1)</sup> A. Pinner, B. **17**, 182, 2003 [1884].

<sup>2)</sup> v. Pechmann, B. **25**, 3177 [1892].

<sup>3)</sup> E. Bamberger, B. **25**, 3202 [1892].

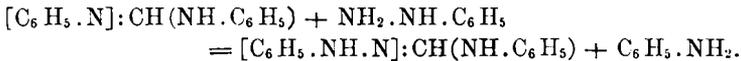
<sup>4)</sup> W. Wislicenus, B. **25**, 3448 [1892].

<sup>5)</sup> E. Bamberger, B. **26**, 2783 [1893].

<sup>6)</sup> H. Voswinkel, B. **36**, 2483 [1903].

von Anilin — gewinnen:  $[C_6H_5.NH.N]:C(CO.CH_2)(N:N.C_6H_5) + 2H_2 = [C_6H_5.NH.N]:C(CO.CH_3)(NH_2) + NH_2.C_6H_5$ . Man hat es also mit einer »normalen Spaltung der Azogruppe« zu tun, da die .N:C-Doppelbindung des Phenylhydrazonrestes der reduzierenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs größeren Widerstand entgegensetzt.

10 Jahre nach seiner ersten Veröffentlichung stellte A. Pinner Salze der nicht substituierten Hydrazidine dar,  $[NH]:C(R)[NH.NH_2]$ , während Zwingenberger und Walther<sup>1)</sup> zum unbeständigen Methenyl-diphenylhydrazidin gelangten, als sie Phenylhydrazin auf Diphenylformamidin einwirken ließen:



Bamberger und O. Schmidt<sup>2)</sup> haben Hydrazidine gewonnen durch Reduktion der von ihnen dargestellten Nitro-formaldehydazon-N-methylester mittels Zinnchlorürs,  $[C_6H_5.N(OCH_3).N]:CH.(NO_2) + 3H_2 = 2H_2O + [C_6H_5.N(OCH_3).N]:CH(NH_2)$ . G. Ponzio<sup>3)</sup> fand, daß sich die am aliphatischen Kohlenstoffatom sitzende Nitrogruppe in den Nitro-hydrazonen der »Arylnitroformaldehyde« ganz ähnlich verhalten, wie diejenige Nitrogruppe von Benzolderivaten, welche sich in *ortho*-Stellung zu einer anderen negativen Gruppe befindet. Es gelang ihm nicht, die Nitrogruppe des Phenyl-nitro-formaldehyds,  $[C_6H_5.C(NO_2)]:N.NH.C_6H_5$ , in die Aminogruppe zu verwandeln, die Umsetzung vollzog sich dagegen glatt, als er z. B. das *o*-Nitrophenylhydrazon des Phenyl-nitro-formaldehyds mit absolut-alkoholischem Ammoniak erwärmte,  $[C_6H_5.C(NO_2)*]:(N.NH.C_6H_4.o-NO_2) + 2NH_3 = [NO_2.o-C_6H_4.NH]:C.C_6H_5(NH_2)^* + NH_4.NO_2$ .

So wie v. Pechmann aus Imidchloriden und Aminen schon früher Amidine gewonnen hatte, so synthetisierte er später<sup>4)</sup> aus Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin das »Benzenyl-phenylamid-anilamidin«,  $[C_6H_5.NH.N]:C(C_6H_5)(NH.C_6H_5)$ , und bekam als Nebenprodukt, oder glatter aus »Benzphenylhydrazidimidchlorid« und Anilin, das desmotrope  $[C_6H_5.N]:C(C_6H_5)(NH.NH.C_6H_5)$ . Jenen Körper würden wir nach der heute herrschenden Nomenklatur Benzoesäure-[phenylhydrazon]-säureanilid, diesen als Benzoesäure-[anilido]-phenylhydrazid benennen.

<sup>1)</sup> Zwingenberger und Walther, J. pr. [2] 57, 223 [1898].

<sup>2)</sup> E. Bamberger und O. Schmidt, B. 34, 577 [1901].

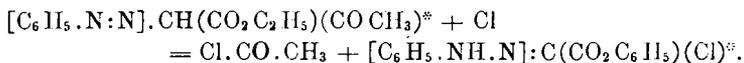
<sup>3)</sup> G. Ponzio, G. 40 I, 80, 313 ff. [1910].

<sup>4)</sup> v. Pechmann, B. 28, 2373 [1895].

Diese Hydrazidinderivate halten Busch und Ruppenthal<sup>1)</sup> für nicht tautomer im obigen Sinne, sondern schreiben dem »Hydrazon« die strukturisomere Form,  $[C_6H_5.N]:C(C_6H_5)(N(NH_2).C_6H_5)$  zu, weil der Körper mit Leichtigkeit Hydrazone bildet<sup>2)</sup>.

Einen neuen synthetischen Weg zur Darstellung von Hydrazidinen, der eindeutige Resultate zeitigt, beschriften D. Bowack und A. Lapworth<sup>3)</sup> und Carl Bülow mit Peter Neber<sup>4)</sup>.

Durch Einwirkung von Chlor auf [Anilin-azo]-acetessigester — am vorteilhaftesten in alkoholischer Lösung — bildet sich in glatter, technisch durchführbarer Reaktion, unter Abspaltung von Acetylchlorid, Oxalsäuremonoester-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-säurechlorid im Sinne der Gleichung:



Dieses an sich besonders beständige und deswegen so bequem zu handhabende »Hydrazon-säurechlorid« wurde von Lapworth und uns benutzt zur Herstellung von Hydrazidinen der allgemeinen Formel  $[R.NH.N]:C(COOC_2H_5)(NH_2)$ , die nach Beilstein-Nomenklatur als »Oxalsäuremonoester-[arylhydrazon]-säureamide« zu bezeichnen sind.

Ersatz der Aminogruppe durch den gleichwertigen Hydrazinrest führt zur Gruppe der »Oxalsäuremonoester-[arylhydrazon]-säurehydrazide,  $[R.NH.N]:C(COOC_2H_5)(NH.NH_2)$ , von denen Repräsentanten durch Bülow und Nebers Untersuchungen<sup>5)</sup> bekannt geworden sind.

Diese großen Ordnungen der chemischen Systematik verlangen gesicherte Durcharbeitung. Wir haben uns deswegen zunächst den in der Aminogruppe substituierten Verbindungen, den Oxalsäuremonoester-[arylhydrazon]-säure-substitylamiden,  $[R.NH.N]:C(COOC_2H_5)(NH.Syl)$ , zugewandt, in denen an Stelle der Silbe »Substityl« jeder mögliche, beliebige, einwertige Rest der aliphatischen, aromatischen, terpenigen und heterocyclischen Reihe stehen kann. Repräsentanten dieser Unterordnungen beschreiben wir im Nachfolgenden. Sie wer-

<sup>1)</sup> M. Busch und Ruppenthal, B. **43**, 3003 [1910].

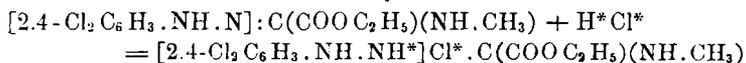
<sup>2)</sup> Mit der experimentellen Lösung der Tautomeriefolge solcher Verbindung bin ich zurzeit beschäftigt. Bülow.

<sup>3)</sup> Lapworth, Soc. **85**, 987 [1904]; **87**, 1854 [1905].

<sup>4)</sup> Carl Bülow und Peter Neber, B. **45**, 3732 [1912]; **46**, 2370 [1913]; **49**, 2179 [1916].

<sup>5)</sup> C. Bülow und Neber, B. **46**, 2032 [1913].

den gewonnen, indem man das Ausgangsmaterial, das Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurechlorid, in alkoholischer Lösung oder durch direktes Verschmelzen mit Aminen der genannten Reihen, unter geeigneten Bedingungen, verkuppelt. Die erstgenannte Methode wendet man bei primären Aminen der aliphatischen und terpenigen Reihe und beim heterocyclischen Piperidin an, während man aromatische Basen mit dem Chlorid ohne Verdünnungsmittel bei höheren Temperaturen zusammenlegt. Nur das Piperidin-Derivat ist rein weiß, eine Erscheinung, welche durch den inneren Bau des Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurepiperidids seine Erklärung finden muß; denn alle übrigen sind von hell- und grüngelb bis orange gefärbt und lösen sich dementsprechend in Solvenzien und konzentrierter Schwefelsäure. Nur die untersuchten Abkömmlinge der Benzol- und Naphthalin-Reihe scheiden sich aus ihr beim Verdünnen mit Eiswasser ohne weiteres aus, während die der rein aliphatischen Reihe so verstärkt basisch sind, daß Neutralisation nach dem Verwässern der farblosen sauren Lösungen notwendig ist, um sie wieder zur Abscheidung zu bringen. Das drückt sich auch darin aus: Erwärmt man sie mit einem Überschuß von 10-proz. Salzsäure, so gehen sie schnell in die rein weißen Hydrochloride über, welche, für sich allein mit reinem Wasser behandelt, dissoziieren und die gelben, unveränderten Basen zurückliefern. Eine Erklärung finden wir darin, daß die Elemente der Halogenwasserstoffsäure — unserer heutigen Theorie entsprechend — die Hydrazon-Doppelbindung in die einfache umwandeln, der Gleichung:



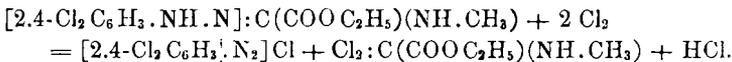
entsprechend. Eine solche Addition wird durch das am Amidrest hängende Aryl verhindert. Natürlich sind es innere Gründe, welche solche dynamischen Erscheinungen auszulösen vermögen, und nur eine neue, einschneidende Theorie wird sie zu deuten vermögen.

Die konzentriert-schwefelsauren Lösungen aller daraufhin untersuchten »Hydrazidine« geben auf Zusatz von oxydierend wirkenden Mitteln:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  wohl Verfärbung, indessen nicht die charakteristische Bülow'sche Reaktion. Werden sie entsprechend verwässert, so trüben sie sich milchig auf Zusatz selbst geringer Mengen Natriumnitrits. Das Ganze ist zu einer analytischen Unterscheidungsreaktion zwischen salpetriger und Salpetersäure ausgearbeitet worden, worüber Genaueres im »Versuchsteil« mitgeteilt wird.

Ganz besonders bemerkenswert ist eine völlig neue Wirkungsweise des Chlors auf die neuen »Hydrazidin-

Derivate.« Suspendiert man z. B. Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-(anilid) in wenig Alkohol und leitet unter sehr guter Kühlung langsam Chlor ein, so löst es sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf. Die entstandenen Solutionen sind, je nach Sorte, hellbräunlich bis hellbraun gefärbt und entwickeln bei etwas erhöhter Temperatur einen regelmäßigen Gasstrom. Dies ließ auf das Vorhandensein von Diazoniumsalz schließen, eine Vermutung, für welche der Beweis mit Leichtigkeit erbracht werden konnte. Man brauchte sie ja nur mit einem in salzsaurer Lösung kuppelnden »Komponenten« zusammenzulegen. Tatsächlich bildet sich ein violettblaues Amino-azokörper-Chlorhydrat, welches durch Salzsäure-Zusatz in charakteristischen Gestaltungen zur Abscheidung zu bringen ist und weiter diazotiert werden kann, um, mit R-Salz kombiniert, zu Farbstoffen der Brillantschwarz-Reihe zu führen.

Da sich genau dieselbe Reaktion z. B. unter Anwendung von Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-(methylamid) durchführen läßt, so ist damit der Beweis geliefert, daß es die Hydrazongruppe des zusammengesetzten Moleküls ist, welche in ein Diazoniumchlorid umgewandelt wird. Die experimentellen Ergebnisse dieser »Bülow'schen Diazospaltung der Hydrazidine« sollen auf breiterer Grundlage aufgebaut und in weiteren Untersuchungen zur Kenntnis gebracht werden. Es ist zweifelsohne wissenschaftlich von besonderem Interesse zu erfahren, was aus dem zweiten Spaltstück des Moleküls geworden ist. Man muß annehmen, daß sich die Zerlegung vollzieht im Sinne der Gleichung:



#### Versuchs-Teil.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säuremethylamid,  $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}]:\text{C}(\text{NH.CH}_3)$ , oder  $\{[\alpha\text{-Methyl-}$   
 $\begin{array}{c} | \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array}$   
amid]- $\alpha$ -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)}-glyoxylsäureester.

Man löst 5 g Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-chlorid in 70 ccm heißen, gewöhnlichen Alkohols, kühlt die Lösung dann soweit ab, bis noch eben kein »Chlorid« sich auszuscheiden beginnt, und gießt dann 4 g Methylamin (33%) hinzu. Die Reaktion tritt sofort ein; denn die ursprünglich schwach gelbe Lösung erwärmt sich nicht nur stark, sondern färbt sich auch sofort tief orangerot. — Zur Vervollständigung der Umsetzung erwärmt man die Mischung noch 15 Minuten auf dem Wasserbade bei 50°

und läßt sie dann in der Kälte 3 Tage lang stehen. Währenddessen scheiden sich große, orangefarbene Krystalle ab. Die Mutterlaugen, in denen sich Nebenprodukte der Wechselwirkung befinden, haben wir einstweilen zur späteren Untersuchung zurückgestellt; denn es ist klar, daß die starke Base, je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen, auch auf die Carbäthoxylgruppe einwirken kann. Das ist auch der Grund, weshalb man für die Analyse den Körper fünf- bis sechsmal aus wenig Alkohol umkrystallisieren muß. Der Schmelzpunkt des reinen »Hydrazidin-carbonsäureester-Derivates« liegt bei 90°.

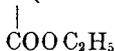
Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säuremethylamid löst sich — ohne Zersetzung — in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Verdünnt man die Lösung mit Eiswasser, so entsteht kein Niederschlag; erst wenn man die Säure mittels Soda neutralisiert hat, fällt die gelöste Substanz unverändert wieder aus. Man hat es also mit einem stark basischen Körper zu tun, der uns beim Kochen mit schwacher HCl ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Salz lieferte. Versetzt man die verdünntschwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit, so wird sie sofort milchig trübe, durch einen Tropfen Eisenchlorid graugelb und durch Kaliumbichromat schmutzigbraun. — Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Eisessig und noch weniger in Petroläther.

Der sechsmal umkrystallisierte Körper lieferte die folgenden Werte: 0.1616 g Sbst.: 0.2675 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O. — 0.1472 g Sbst.: 0.2472 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.1534 g Sbst.: 20.4 ccm N (15°, 726 mm). — 0.2420 g Sbst.: 0.2377 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 45.51, H 4.51, N 14.49, Cl 24.45.  
Gef. » 45.15, 45.8, » 4.64, 4.67, » 15.05, » 24.3.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säureäthylamid, [Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C(NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), oder {[α-Methyl-



amid]-α-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)}-glyoxylsäureester.

10 g {[α-Chlor]-α-(2.4-dichlorphenylhydrazon)}-glyoxylsäureester, in 125 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, werden bei 40° mit 9.5 g 33-prozentigem Äthylamin vermengt. Der schnell fortschreitende Umschlag der Farbe von hellgelb zu orangeroth beweist die besondere Umsetzungsfähigkeit der Komponenten. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man das Gemisch noch 10 Minuten lang am R.-

F.-K. auf 75°. — Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Brei schöner, gelber Nadeln ab, die — fünfmal aus je 40 ccm Alkohol umkrystallisiert — bei 95° schmelzen.

Die Ausbeute betrug 9.5 g oder 92 % der Theorie.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Petroläther, äußerst wenig in kochendem Wasser. Von kalter, konzentrierter Schwefelsäure wird sie unzersetzt mit reingelber Farbe aufgenommen und aus der mit Eiswasser verdünnten Lösung erst durch Neutralisieren ausgefällt. Das ausgefällte und einmal umkrystallisierte Präparat schmilzt wieder bei 95°.

Ein Tropfen Natriumnitrit 20 %, zur verdünnt-schwefelsauren Lösung gegeben, erzeugt sofort milchige Trübung. Der so entstandene neue Körper, wahrscheinlich eine Nitrosoverbindung, über den bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll, hat also keine basischen Eigenschaften mehr wie die Muttersubstanz. — Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat zur konzentrierten, schwefelsauren Lösung zeigt nicht die charakteristische Färbung der Bülow'schen Reaktion der Phenylhydrazide.

0.1286 g Subst.: 0.2237 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O. — 0.1917 g Subst.: 25 ccm N (21°, 732 mm). — 0.2569 g Subst.: 0.2399 g AgCl.

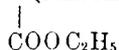
C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 47.36, H 4.97, N 13.82, Cl 23.32.  
Gef. » 47.44, » 4.72, » 13.91, » 23.21.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurepropylamid, [Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C(NH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>), oder {[α-n-  
COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
Propyl-(amid)-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}-glyoxylsäureester.

4 g feinst verriebenes »Hydrazon-säurechlorid« werden in 100 ccm kaltem, gewöhnlichen Alkohol geschüttelt. Dann turbiniert man die Mischung 10 Minuten und gibt nun, ohne Rücksicht auf die noch ungelöste Substanz, 4 g n-Propylamin hinzu. Kurze Zeit darauf wird die Flüssigkeit klar. Dann erwärmt man sie am R.-F.-K. noch fünf Minuten auf 80°, wodurch sich die Farbe von hellgelb nach hellbraun hin vertieft. Beim Erkalten scheiden sich ziemlich rasch goldgelbe, rhombische Krystalle ab, die man durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser, bis zur noch nicht beginnenden Trübung, vermehren kann. Das abgenutzte und mit 50-prozentigem Alkohol gewaschene Rohprodukt wird viermal aus je 50 ccm gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Das analysenreine Präparat schmilzt bei 102°. Ausbeute

9.5 g oder 88 % der Theorie. — Es löst sich sehr leicht in kaltem Benzol und Chloroform, nicht ebenso gut in Äther, etwas schwieriger in Alkohol, schlecht in siedendem Ligroin und zerfließt geradezu in Pyridin. Aus den mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln wird es beim Verdünnen in krystallinischer Form ausgefällt. — Das Verhalten gegen konzentrierte  $H_2SO_4$  stimmt im allgemeinen mit dem der beiden vorhergehenden Verbindungen überein. Auch mit Salzsäure bildet es ein leicht wasserlösliches Salz. Zusatz von Natriumnitrit zu seinen sauren Lösungen ruft sofort milchige Trübung hervor. — Konzentrierte Salpetersäure zersetzt das Präparat tiefgreifend. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen siedet es so gut wie unzersetzt, läßt sich also bei vermindertem Druck destillieren. In Eisessig löst es sich zwar besonders leicht, seine Basizität ist indessen immerhin so gering, daß schon ein geringer Wasserzusatz genügt, um das Hydrazidin in reiner, krystallinischer Form zur Abscheidung zu bringen.

Eine ganz neue, höchst bemerkenswerte Reaktion vollzieht sich, wenn man in die alkoholische Lösung des Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurepropylamids Chlor einleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich, im Zeichen energischer Wechselwirkung, wird farblos und beginnt in feinen Bläschen ein ungefärbtes Gas zu entwickeln. Diese auffallenden Erscheinungen ließen auf das Vorhandensein von Diazokörpern in der Solution schließen. Daß dieser Schluß den Tatsachen entsprach, ließ sich unschwer erweisen; denn gibt man sie unter geeigneten Bedingungen mit »Komponenten der aromatischen Reihe« zusammen —  $\bar{R}$ -Salz oder  $\beta$ -Naphthol —, so scheiden sich die entsprechenden rotbläulichen Farbstoffe sofort aus. Das läßt darauf schließen, daß Aufspaltung des Hydrazidin-Abkömmlings in glatter Reaktion erfolgt. Wir formulieren sie einstweilen durch die allgemeine Gleichung:  $[Cl_2 C_6 H_3 . N_2 H] : C(NH . CH_2 . CH_2 . CH_3)$

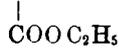


+ 4Cl = HCl +  $[Cl_2 C_6 H_3 . N_2 . Cl]^* + COO C_2 H_5 . C(Cl_2) \{NH . C_3 H_7\}$ , ohne damit über das Schicksal ihres letzten Gliedes etwas Besonderes aussagen zu wollen. Daß sich im vorliegenden Falle nur der 2.4-Dichlorphenylhydrazonrest in die Diazogruppe umwandeln kann, ist eine logische Folgerung des chemischen Baues der der Chlorierung unterworfenen Substanz.

0.1522 g Sbst.: 0.2747 g  $CO_2$ , 0.0716 g  $H_2O$ . — 0.1600 g Sbst.: 19.6 ccm N (20°, 727 mm).. — 0.2431 g Sbst.: 0.2174 g AgCl.

$C_{13} H_{17} O_2 N_3 Cl_2$ . Ber. C 49.04, H 5.38, N 13.14, Cl 22.3,  
Gef. » 49.20, » 5.26, » 13.40, » 22.13.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*n*-butylamid,  $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{N}]:\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3)$ , oder



$\{\alpha\text{-}[n\text{-Butylamid}]\text{-}\alpha\text{-}[2.4\text{-dichlor-phenylhydrazon}]\}\text{-glyoxylsäureester.}$

Man übergießt 10 g Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlorphenylhydrazon]-säurechlorid mit 100 g Alkohol, fügt 4.9 g *n*-Butylamin hinzu und erwärmt das Gemisch in 10 Minuten langsam bis zum Sieden auf dem W. B. am Rückflußkühler, bis die Lösung hellrote Farbe angenommen hat. Beim Erkalten scheiden sich harte, gelbe Nadeln aus, die nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 89° schmelzen. Rohausbeute: 10 g = 89.4 % der Theorie.

Die gelbe, konzentrierte, schwefelsaure Lösung des neuen Körpers erzeugt mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat keine charakteristische Reaktion. Wird er mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, so zersetzt er sich mit explosionsartiger Heftigkeit. Dabei entsteht ein scharf riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl.

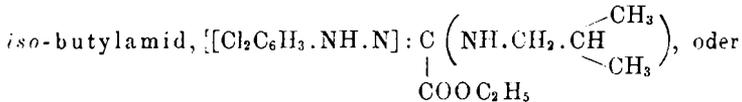
Der *n*-Butyl... ester löst sich besonders leicht in Pyridin, sehr leicht in Benzol und Chloroform und siedendem Eisessig, etwas weniger gut in heißem Aceton und kochendem Alkohol und gar nicht schlecht in Ligroin. Auch diese zumeist rein gelben Lösungen werden durch Einleiten von Chlor entfärbt.

0.1270 g Sbst.: 0.2332 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O. — 0.1354 g Sbst.: 15.4 ccn N (20°, 729 mm). — 0.2794 g Sbst.: 0.2385 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 50.59, H 5.76, N 12.65, Cl 21.35.

Gef. » 50.30, » 5.6, » 12.49, » 21.1.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-



$\{\alpha\text{-}(iso\text{-Butylamid})\text{-}\alpha\text{-}[2.4\text{-dichlor-phenylhydrazon}]\}\text{-glyoxylsäureester.}$

Die Mengen der angewandten Substanzen, des Lösungsmittels und die äußeren Bedingungen der Kombination waren dieselben wie bei der vorhergehend beschriebenen Darstellung. Aus der, kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmten rotbraunen Reaktionsflüssigkeit scheidet sich das Hydrazidinderivat indessen nicht in krystallinischem, sondern in halbfestem Zustande aus. Es muß zur vollkommenen Reinigung 8-mal aus 80-prozentigem Alkohol umgelöst werden, wobei die heißen Lösungen ganz langsam abkühlen sollen. Erst dann war das

Präparat analysenrein und schmolz nun scharf bei 68.5°. Diesen Umständen entsprechend, erhielten wir aus 5 g »Chlorid« auch nur 2.5 g Hydrazidin = 45 % der Theorie. So gewonnen, bildet die Verbindung schöne, kanariengelbe Nadeln. Krystallisiert man sie aber — nicht unvorteilhaft — aus heißem Petroläther um, so erhält man sie in wohlausgebildeten, hellgrünlichgelben, gruppierten, rhombischen Platten, die sich — wie die Nadeln — äußerst leicht in Pyridin, sehr leicht in siedendem Benzol, Chloroform, Essigester und Ligroin, vielleicht nicht ganz so gut in Aceton und Alkohol lösen.

Fallen auf ligroinige Lösungen Bromdämpfe, so trüben sie sich.

0.1492 g Sbst.: 0.2756 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O. — 0.1438 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 728 mm). — 0.2655 g Sbst.: 0.2270 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 50.59, H 5.76, N 12.65, Cl 21.35.

Gef. » 50.38, » 5.95, » 12.84, » 21.15.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*iso*-amylamid, [Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C  $\left( \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ | \qquad \qquad \qquad \diagup \text{CH}_3 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right)$ , oder  
 { $\alpha$ -(*iso*-Amylamid)- $\alpha$ -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}-glyoxyllsäureester.

Kondensiert man unter geeigneten Bedingungen 10 g unseres »Chlorides« in 150 ccm Alkohol mit 5.9 g Isoamylamin, so fällt das Kondensationsprodukt beim Abkühlen der gelbroten Lösung als ebenso gefärbtes Öl aus. Man löst es in siedendem Alkohol, woraus es sich dann erst wieder durch längeres Stehenlassen oder bekannte Kunstgriffe in citronengelben Nadeln ausscheidet. Sechsmal nmkrystallisiert, schmilzt es bei 65.5°. Die Ausbeute betrug nur 30 % der Theorie.

Die rein gelbe, konzentriert-schwefelsaure Lösung des Körpers gibt keine Bülowische Reaktion. Das Gesamtverhalten schließt sich im allgemeinen dem der vorstehend beschriebenen Verbindungen an. — Das Isoamylderivat ist sehr leicht löslich in siedendem Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essig- und Petroläther, nicht so gut in Alkohol und Eisessig, da es sich aus ihnen beim Abkühlen auf 0° zum größten Teile wieder abscheidet.

Gegen konzentrierte Salpetersäure ist die Verbindung auffallend unbeständig. Dabei scheidet sich ein braunes Öl ab, aus dem krystallinische Substanz isoliert werden kann. Ihre Untersuchung steht noch aus. Die gleiche Unbeständigkeit zeigt sie in ihrem Verhalten gegen Permanganat. Versetzt man ihre verdünnt-acetonigen Lösungen tropfenweise mit genanntem Salz, so wird es schnellstens

unter Abscheidung von  $MnO_2$  entfärbt, bis ein nächster Tropfen dieselbe Wirkung nicht mehr ausübt.

Erwärmt man das grüngelbe »Hydrazidin« mit einer genügenden Menge 10-prozentiger Salzsäure, so geht es rasch in ein unter diesen Umständen schwer lösliches, schneeweißes Chlorhydrat über. In stark verdünnter und erhitzter Säure dissoziiert das Salz, und die gefärbte Base kommt wieder zur Abscheidung. Löst man aber zuerst das Isoamylderivat in Alkohol und fügt dann einen Überschuß konzentrierte Salzsäure hinzu, so wird die gelbe Lösung farblos und man kann nun stark verdünnen, ohne daß irgend etwas ausfällt. Sehr bemerkenswert aber ist die Tatsache, daß wenn man nun auch nur allergeringste Mengen von  $PtCl_4$  hinzugibt, sich nach wenigen Minuten ein Chloroplatinat in schönst ausgebildeten, glitzernden, graugelben Nadeln abscheidet, das sich auch beim Waschen nicht verändert.

0.0978 g Sbst.: 0.1857 g  $CO_2$ , 0.0553 g  $H_2O$ . — 0.1558 g Sbst.: 16.8 ccm N ( $18^\circ$ , 726 mm). — 0.2520 g Sbst.: 0.2105 g AgCl.

$C_{15}H_{21}O_2N_3Cl_2$ . Ber. C 52.00, H 6.11, N 12.14, Cl 20.49.

Gef. » 51.80, » 6.32, » 11.90, » 20.66.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurebenzylamid,  $[Cl_2C_6H_3.NH.N]:C(NH.CH_2.C_6H_5)$ , oder  

$$\begin{array}{c} | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$
  
 { $\alpha$ -(Benzylamid)- $\alpha$ -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}-glyoxylsäureester.

Die Kondensation der Komponenten vollzieht sich, unter sonst gleichen Umständen, weniger energisch als bei Anwendung rein aliphatischer Basen. Man muß die Lösung von 5 g »Chlorid« mit 3.6 g Benzylamin schon eine gute halbe Stunde am Rückflußkühler kochen, wobei die Lösung erst ganz allmählich orangerot wird. Beim Abkühlen scheiden sich citronengelbe Nadeln aus, die man zur Reinigung für die Verbrennung sechsmal umkrystallisieren soll. Rohausbeute nur 3 g. Das analysenreine Präparat schmilzt bei  $89^\circ$ .

In seinem Verhalten weicht es von den vorhergehenden Hydrazidinen insofern merklich ab, als aus seiner konzentriert-schwefelsauren Lösung die gelöste Substanz beim genügenden Verdünnen mit Eiswasser sich ohne weiteres wieder abscheidet. Man braucht also nicht — wie vorher — zu neutralisieren.

In seinen Löslichkeitseigenschaften unterscheidet es sich von den anderen Hydrazidin-carbonsäureestern nicht wesentlich. Die Basizitätsdifferenz aber gibt sich dadurch kund, daß die alkoholische Lösung durch Chlorwasserstoff-Zusatz nicht völlig entfärbt wird, und daß durch

entsprechende Verdünnung sich aus dieser Mischung das ursprüngliche Hydrazidin fällen läßt, so daß sich auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure kein Chloroplatinat bildet. Seine Empfindlichkeit gegen konzentrierte Salpetersäure hat sich nicht gemindert, und dementsprechend wird Permanganat, zur kalten, acetonigen Lösung getropft, sofort gefärbt.

0.1564 g Sbst.: 0.3162 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.2029 g Sbst.: 22 ccm M (18°, 732 mm). — 0.1574 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 735 mm). — 0.2556 g Sbst.: 0.2038 g AgCl. — 0.2711 g Sbst.: 0.2095 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 55.72, H 4.68, N 11.48, Cl 19.37.

Gef. » 55.49, » 4.69, » 12.05, 11.7, » 19.70, 19.12.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-anilid, [Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C(COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) oder {α-Anilid-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}-glyoxylsäureester.

Die Kondensation von 5 g »Chlorid« mit 9.6 g (2 Mol) Anilin in 50 ccm Alkohol vollzieht sich weit träger, als in den vorhergehenden Fällen; denn man muß — zur Erzielung anständiger Ausbeuten — schon mindestens 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzen, bis sich die Farbe der ursprünglich hellgelben Lösung nicht mehr vertieft. Zum Schlusse schieden sich aus der braungelben Solution beim Erkaltenlassen citronengelbe Nadelchen aus.

Eine schneller zum Ziele führende Methode besteht darin, daß man das Oxalsäuremonoester...chlorid mit 3 Mol Anilin ohne Verdünnungsmittel im Erlenmeyer-Kölbchen langsam soweit erhitzt, bis die klare Reaktionsflüssigkeit zu sieden beginnt. Dann unterbricht man sofort die Wärmezufuhr; denn alsbald setzt eine sehr heftige Reaktion ein; die Masse schäumt hoch auf, färbt sich rasch dunkelbraun und Anilin verdampft. Die Umsetzung ist in etwa 4 Min. beendet. Nach dem Erkalten wäscht man zunächst — zur Entfernung der überschüssigen Base — die braunrote, schmierige Masse mit viel verdünnter, warmer Essigsäure. Den halbsten Rückstand reinigt man weiter durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Da das Präparat in diesem Zustande bei Übersättigung wieder ölig ausfällt, so muß man relativ große Mengen des Lösungsmittels anwenden. Dann erhält man es auch so in den bereits erwähnten citronengelben Nadelchen. Das reine Präparat schmilzt bei 90°. Die Ausbeute betrug nach beiden Verfahren 50—60° der Theorie.

Es löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Zersetzung auf; denn man kann es durch Zusatz von wenig Eiswasser fällen, ohne daß sich der Schmelzpunkt verändert hätte. Eisenchlorid und Kaliumbichromat färben jene Lösung

nur schmutzigbraun. Verdünnt man sie soweit, daß Substanz noch nicht zur Ausscheidung gekommen ist, so erzeugt Natriumnitrit auch in diesem Falle milchige Trübung. Ändert man die Reaktion insofern ab, als man das Hydrazidin in Eisessig suspendiert und dann sehr langsam 20-prozentige Nitritlösung hinzufügt, so beginnt alsbald unter Violettbraunfärbung eine lebhaft Gasentwicklung, ohne daß rote Dämpfe auftreten. Man kann diese Reaktion sogar zum Nachweis sehr geringer Mengen von salpetriger Säure benutzen, indem man die zu untersuchende Substanz in konzentrierter Schwefelsäure löst und die spezifisch schwerere Flüssigkeit nun mit einer ganz schwachen, alkoholischen Lösung des Oxalsäuremonoester-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säure-anilids überschichtet. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten bildet sich eine sich scharf abhebende, schmutzig-violette Scheibe. Diese charakteristische und tagelang beständige Färbung überträgt sich nach und nach auf die ganze alkoholische Schicht, zum Unterschied von salpetersauren Salzen, welche, dem gleichen Verfahren unterworfen, eine viel schwächere »Scheibenreaktion« zeigen. Vor allen Dingen teilt sich aber — in diesem Falle — die Färbung der alkoholischen Schicht nicht mit, die noch nach 24-stündigem Stehenlassen und länger rein gelb bleibt.

Das Hydrazidin ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, siedendem Äther und Aceton, viel weniger gut in eiskaltem Alkohol und Eisessig und schlecht selbst in kochendem Ligroin. Es fällt deswegen aus einer konzentrierten Lösung in jenen Solventien durch genügende Verdünnung mit letzterem aus. Man kann die Abscheidung so einrichten, daß man zentimeterlange, harte Nadeln der reinen Verbindung erhält.

0.1393 g Sbst.: 0.2778 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 0.1419 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 732 mm). — 0.2588 g Sbst.: 0.2144 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 54.53, H 4.29, N 11.94, Cl 20.14.

Gef. » 54.39, » 4.49, » 12.04, » 20.30.

Oxalsäuremonoester-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-  
(*p*-Anisidid), [Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>),  
oder (*α-p*-Anisidid)-*α*-[2,4-dichlor-phenylhydrazon]-glyoxyl-  
säureester.

In bester, wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute, erhält man diesen Körper durch direktes Erhitzen von 5 g »Chlorid« mit 5 g *p*-Anisidin (2.5 Mol.). Die teigige Reaktionsmischung wird bei 80° klar, flüssig und reingelb und behält diese Farbe bis zu etwa 235°. Von hier ab gerät sie ins Kochen und siedet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung von selber minutenlang weiter. Nach beendeter

Wechselwirkung hat die »Schmelze« eine dunkelbraunrote Färbung angenommen. Die erkaltete, zähe Masse löst man — unter Rückfluß — in 250 ccm siedendem Alkohol, aus dem sich beim Erkalten goldgelbe, seidenglänzende Nadeln abscheiden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist die Substanz analysenrein und schmilzt bei 158°. Die Ausbeute betrug im besten Falle 40 % der Theorie.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, gut in Essigester und siedendem Eisessig, schwieriger in Alkohol und kaltem Aceton und schlecht in Äther und besonders in Ligroin. In schönen, wohlausgebildeten gelben Nadelbüscheln erhält man sie, wenn man ihre chloroformige Solution mit der 5—6-fachen Menge Petroläther mischt und stehen läßt.

Während aus einer eisessigsäuren Lösung schon geringe Mengen von Wasser das Hydrazidin wieder ausfällen, ist das nicht mehr der Fall, wenn ihr vorher eine zur Umwandlung genügende Menge Natriumnitrit hinzugefügt worden ist. Sie wird dadurch in Bälde tief braunviolett und aus der fast klaren, stark verdünnten Lösung, läßt sich das Umwandlungsprodukt — im Gegensatz zum angewandten Material — mit Leichtigkeit durch Äther ausschütteln.

0.1358 g Sbst.: 0.2648 g CO<sub>2</sub>, 0.0558 g H<sub>2</sub>O. — 0.1194 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 730 mm). — 0.2840 g Sbst.: 0.2124 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 53.39, H 4.48, N 11.00, Cl 18.56.

Gef. » 53.18, » 4.59, » 11.14, » 18.50.

Oxalsäuremonoester - [2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*p*-phenetidid, [Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  
oder  $\alpha$ -(*p*-Phenetidid)- $\alpha$ -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-glyoxylsäureester.

Versucht man die Kuppelung der Komponenten in alkoholischer Lösung, so nimmt das viel Zeit in Anspruch, liefert nur schlechte Ausbeuten und ist insofern auch unbequem, als das gebildete Hydrazidin sich — seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol wegen — alsbald auszuscheiden beginnt und aus technischen Gründen von Zeit zu Zeit abfiltriert werden muß. Die Mutterlauge wird bald dunkelbraun. Über 15 % der Theorie haben wir nach diesem Verfahren die Ausbeute nicht gebracht.

Weit glatter und rascher vollzieht sich die Reaktion, wenn man das Chlorid mit überschüssigem, frisch destilliertem Phenetidin auf 240° bis zum selbständigen Weiterkochen des Gemisches erhitzt. Geht man mit der Temperatur nicht so hoch, so lassen sich die Komponenten zum größeren Teil unverändert zurückgewinnen. Die erkaltete, dunkelrotbraune Schmelze löst man in siedendem Eisessig. Beim Er-

kalten scheiden sich aus ihr die gleichen goldglänzenden Nadeln wie aus der obigen alkoholischen Solution ab. Die Ausbeute aber beträgt bis zu 50 % der Theorie. Das leicht zu reinigende Präparat schmilzt bei 163°. In allen seinen physikalischen Eigenschaften gleicht es dem Anisidinabkömmling, mit dem Unterschiede, daß es schwieriger löslich ist. Suspensiert man das Phenetidin-hydrazidin in wenig gewöhnlichem Alkohol und leitet langsam Chlor in die Flüssigkeit, so muß man gut kühlen, damit sie sich nicht zu stark der energischen Wechselwirkung wegen erwärmt. Der Halogenzufuhr entsprechend lösen sich die gelben Nadeln fast ganz ohne Gasentwicklung auf, und man erhält eine nur schwach gelblichbraune Lösung. Das Vorhandensein von Diazoniumsalz weist man am leichtesten durch Zusammenlegen mit einem in salzsaurer Lösung kuppelnden, aromatischen Komponenten nach. Dazu eignet sich die Palatinschwärzsäure oder noch einfacher das 1-Naphthylamin. Eine alkoholische Lösung des letzteren mit jener obigen Reaktionsflüssigkeit zusammengesetzt, ergibt sofort die tief blaurote Färbung aller 1-Naphthylaminsalz-Kombinationen, die in der bekannten charakteristischen Weise mit Soda nach Gelbbraun hin umschlägt, sich selber diazotieren läßt und dann weiter mit R-Salz kombiniert, sekundäre Azofarbstoffe der Brilliant-schwarzreihe liefert.

Das Verhalten der konzentriert-schwefelsauren Lösung an sich und gegen Eisenchlorid oder Kaliumbichromat zeigt keine auffallenden Eigentümlichkeiten; versetzt man sie aber mit einer entsprechenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd, so wird sie schnell reinbraun und ist nun nicht mehr, wie ohne dies, durch Wasser fällbar. Ja es gelingt nur, einen Teil der gelösten Verbindung durch Schütteln mit Äther auszuziehen.

0.1322 g Sbst.: 0.2632 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O. — 0.1858 g Sbst.: 18.4 ccm N (21°, 732 mm). — 0.2500 g Sbst.: 0.1829 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 54.53, H 4.83, N 10.61, Cl 17.9.

Gef. » 54.30, » 4.86, » 10.86, » 18.1.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*o*-toluid, [Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.*o*.CH<sub>3</sub>), oder { $\alpha$ -(*o*-Toluid)- $\alpha$ -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}-glyoxylsäureester.

Erbitzt man 10 g Chlorid mit 8 g *o*-Toluidin auf 200°, so siedet das Gemisch von selber weiter. Nach Beendigung der Blasenentwicklung läßt man abkühlen und löst den dunkelbraunen, zähen Rückstand in 30 ccm siedendem Weingeist. Das ausgeschiedene gelbe, nadelige Rohprodukt wird zunächst zur Entfernung überschüssigen

Toluidins mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und dann zweimal aus je 60 ccm Alkohol umkrystallisiert. In allen Fällen erhielten wir ungefähr 7 g oder 56 % der Theorie. Das reine, neue Hydrazidin schmilzt bei 130°.

Löslichkeiten und Reaktionen stimmen mit denen der Anilinkondensation im großen und ganzen überein.

0.1438 g Sbst.: 0.2950 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.1496 g Sbst.: 15.4 ccm N (15°, 733 mm). — 0.2950 g Sbst.: 0.2284 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 55.72, H 4.68, N 11.48, Cl 19.37.

Gef. » 55.95, » 4.77, » 11.61, » 19.16.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-*p*-toluid, [Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.*p*-CH<sub>3</sub>), oder { $\alpha$ -(*p*-Toluid)- $\alpha$ -[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}-glyoxylsäureester.

Schmelzpunkt der reinen Verbindung. Darstellung und Reinigung wie beim *o*-Toluid. Die Reaktion setzt bei 205° ein und vollzieht sich ohne Wärmezufuhr weiter. Ausbeute durchschnittlich 45—50° der Theorie.

Suspendiert man das Hydrazin in absoluten Alkohol und leitet in die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur Chlor ein, so erhält man schnell eine nur ganz schwach gefärbte Lösung, aus der man weißes Diazoniumsalz durch Ätherzusatz fällen kann. Es gibt mit alkoholischem  $\alpha$ -Naphthylamin die schon beschriebene kirschrote Lösung des salzsauren Aminoazokörpers, der sich in diesem einen Falle sogar in metallglänzenden, grünschimmernden, gezackten Blättern und Spießen ausschied. Die Resorcin-Kombination vollzieht sich nach dem Zusammengießen der Flüssigkeiten erst dann rasch, wenn man die nötige Menge Natriumacetat hinzu gegeben hat. Sie löst sich in Weingeist mit intensiver, rein gelber Farbe und krystallisiert daraus in langen, feinen, gelbroten Nadeln aus. Ganz anders verhält sich das Hydrazidin in eisessigsaurer Lösung gegen Chlor. Die rein gelbe Solution wird schon nach kurzer Zeit tief dunkelbraun, während zu gleicher Zeit gasförmige Salzsäure entweicht. Diazoniumsalz ist nur in minimalen Mengen nachweisbar. Es scheint eine gründlichere Zerstörung stattgefunden zu haben; denn fügt man nun Alkohol und dann Wasser hinzu, so scheidet sich ein schwarzer, pechartiger, unerquicklicher Körper aus, der nicht weiter untersucht wurde.

0.1306 g Sbst.: 0.2660 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 0.1028 g Sbst.: 15.5 ccm N (16°, 736 mm). — 0.2328 g Sbst.: 0.1836 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 55.72, H 4.68, N 11.48, Cl 19.37.

Gef. » 55.46, » 4.79, » 11.52, » 19.51.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-1-naphthylamid,  $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{N}]:\text{C}(\text{COO C}_2\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\alpha)$ , oder  $\{\alpha\text{-(1-Naphthylamid)-}\alpha\text{-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}\}$ -glyoxylsäureester.

7 g Chlorid und 7 g Naphthylamin werden bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Die resultierende braune, schmierige Schmelze wird nach dem Erkalten so oft mit heißer, verdünnter Salzsäure ausgezogen, bis alles unveränderte Aminonaphthalin entfernt ist. Den Rückstand kristallisiert man 4—5 Mal aus siedendem Weingeist um. So erhält man das Hydrazidin in schwach grau-grünlich-gelben, rhombischen Plättchen vom Schmp. 130°. Die Ausbeute betrug bei allen Versuchen nicht mehr als etwa 10 % der Theorie.

Seine konzentrierte, schwefelsaure Lösung ist vertiefter goldgelb, dem größeren Molekül entsprechend. Es löst sich leicht in Chloroform, nur etwas weniger gut in Benzol, Aceton, Essigester und siedendem Eisessig, merklich schwieriger in warmem Alkohol und Ligroin.

Die Aufspaltung dieses Hydrazidins der Naphthalinreihe in Alkohol mittels Chlors vollzieht sich weit weniger glatt, als in vorhergehenden Fällen. Man erhält intensiv gefärbte gelblichbraune Lösungen, in denen nur Spuren von Diazoniumsalz vorhanden sind. Gegen Salpetersäure und andere Oxydationsmittel ist es sehr unbeständig.

0.1397 g Sbst.: 0.3052 g  $\text{CO}_2$ , 0.0560 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1377 g Sbst.: 13 ccm N (20°, 736 mm). — 0.2710 g Sbst.: 0.1922 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2$ . Ber. C 59.69, H 4.26, N 10.45, Cl 17.64.  
Gef. » 59.58, » 4.48, » 10.46, » 17.55.

Oxalsäuremonoester-[2.4-phenylhydrazon]-säure-2-naphthalid,  $[\text{2.4-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{N}]:\text{C}(\text{COO C}_2\text{H}_5)(\beta\text{-NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)$ , oder  $\{\alpha\text{-(}\beta\text{-Naphthalid)-}\alpha\text{-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}\}$ -glyoxylsäureester.

Darstellung und Säuberung der Rohschmelze wie beim vorhergehenden Präparat. Die Kondensationsreaktion beginnt bei 180°. Ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol wegen ist die neue Kombination leicht analysenrein zu bekommen. Glänzende, orange Nadeln, die bei 161° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure farbschwach graubraun; Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd macht die Lösung vertieft schmutzig braunschwarz. Danach fällt beim Verdünnen nichts mehr aus. Die Chlorspaltung verläuft fast normal, wenn man ein wenig des suspendierten Präparates unangegriffen läßt. Die Reaktionsflüssigkeit ist im Gegensatz zur  $\alpha$ -Naphthylamin-Kuppelung nur schwach gefärbt.

0.1704 g Sbst.: 0.3730 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.1194 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 732 mm). — 0.2244 g Sbst.: 0.1618 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 59.69, H 4.26, N 10.45, Cl 17.64.

Gef. » 59.70, » 4.31, » 11.70, » 17.75.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-piperidid, [2.4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.N]:C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>), oder {α-(Piperidid)-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}-glyoxylsäureester.

In diesem Falle ist die Schmelzmethode nicht angebracht. Man kocht das Gemisch von 5 g Chlorid mit 3 g Piperidin in 100 ccm Alkohol eine halbe Stunde am Rückflußkühler. Dabei färbt sich die Lösung gelb. Läßt man sie langsam erkalten, so scheiden sich schwach gelbliche Nadelchen ab, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus je 20 ccm Alkohol völlig farblos werden. Die Rohausbeute beträgt durchschnittlich 50 % der Theorie. Das reine Präparat schmilzt bei 124°.

Seine kalte, konzentriert-schwefelsaure Lösung ist bemerkenswert gelb. Sie bleibt auf Zusatz von Eiswasser klar. Neutralisiert man sie mit Soda, so scheidet sich das Ausgangsmaterial nicht — im Gegensatz zu allen ähnlichen Fällen — wieder aus. Gegen verdünnte Säuren ist die Kombination in der Wärme sehr empfindlich.

Sie löst sich ungemein leicht in Äther, Benzol und Chloroform, Schwefelkohlenstoff, gut in Aceton und warmem Alkohol, gar nicht schlecht in Ligroin und nur wenig in eiskaltem Essigester, in siedendem aber sehr gut, so daß man ihn mit Vorteil zum Umkrystallisieren benutzen kann.

Die Zerlegung der Verbindung mittels Chlors in alkoholischer Lösung führt unter reichlicher Stickstoffentwicklung in scheinbar glatter Reaktion zur Abspaltung von Diazoniumchlorid. Nur muß man die Vorsicht gebrauchen, das Chlor nicht länger einzuleiten, als bis die letzte Menge des in der Flüssigkeit suspendierten Hydrazidins in Lösung gegangen ist. Ihre acetonige Lösung ist äußerst empfindlich gegen Permanganat; es wird, wenn warm, sofort unter Abscheidung von Mangandioxyd entfärbt. Bei gewöhnlichem Druck zerfällt sich das Präparat beim Erhitzen auf seinen Siedepunkt nur zum Teil. Das gelbgrüne Destillat wird indessen überwiegend wieder kristallinisch und zeigt umkrystallisiert den Schmp. 124°.

0.1562 g Sbst.: 0.2992 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O. — 0.1631 g Sbst.: 16.4 ccm N (21°, 732 mm). — 0.2624 g Sbst.: 0.2168 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 52.31, H 5.56, N 12.21, Cl 20.61.

Gef. » 52.24, » 5.67, » 12.39, » 20.40.

Oxalsäuremonoamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-piperidid,  $[2.4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}]:\text{C}(\text{CO.NH}_2)(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ , oder  $\{\alpha\text{-[Piperidid]}\text{-}\alpha\text{-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}\text{-glyoxyl-säureamid}$ .

Darstellung wie beim entsprechenden Ester. 2.5 g Chloridamid und 1.7 g Piperidin geben 1.2 g Ausbeute. Das auch nach öfterem Kochen mit Tierkoble nicht rein weiß zu erhaltende Präparat — schwach gelb gefärbte Nadelchen — schmilzt bei 172°. Es löst sich in heißer, verdünnter Salzsäure leicht auf, desgleichen in Benzol und Chloroform; schwerer in Aceton und Alkohol, schlechter in Äther und schwer in Ligroin.

0.1816 g Sbst.: 0.3322 g  $\text{CO}_2$ , 0.0838 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1588 g Sbst.: 24.4 ccm N (12°, 729 mm). — 0.2945 g Sbst : 0.2680 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_4\text{Cl}_2$ . Ber. C 49.51, H 5.08, N 17.79, Cl 22.51.  
Gef. » 49.89, » 5.16, » 17.81, » 22.51.

Oxalsäuremonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-camphylamid,  $[2.4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.N}]:\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{NH.CH}_2\text{.C}_9\text{H}_{15})$ , oder  $\{\alpha\text{-(Camphylamid)}\text{-}\alpha\text{-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]}\text{-glyoxylsäureester}$ .

Die Kombination von 2.5 g Chlorid mit 3.2 g Camphylamin (2 Mol) in alkoholischer Lösung geht rasch in der Wärme vor sich; denn nach Bruchteilen einer Minute hat sie sich bereits orangerot gefärbt. Beim Erkalten scheidet sich das Camphylamid-Hydrazidin in derben, orangen Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus je 20 ccm siedendem Alkohol nur noch schwach bräunlichgelb sind und bei 111—111.5° schmelzen. Die Ausbeute betrug 2 g gleich 57 % der Theorie.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Benzol und Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, nicht so gut in Äther, Alkohol und siedendem, schlecht in kaltem Ligroin, so daß man sie mit Vorteil daraus umkrystallisieren kann.

0.1494 g Sbst.: 0.3180 g  $\text{CO}_2$ , 0.0853 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1229 g Sbst.: 0.2613 g  $\text{CO}_2$ , 0.0702 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1370 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 729 mm). — 0.3042 g Sbst.: 0.2114 g AgCl. — 0.2976 g Sbst : 0.2080 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2$ . Ber. C 58.23, H 6.60, N 10.20, Cl 17.2.  
Gef. » 58.05, 57.99, » 6.39, 6.39, » 10.29, » 17.2, 17.3.