

Verseifung von X zu VIII weder durch Kochen mit Alkalien, noch durch Kochen mit Säuren. Beim Kochen mit Säuren ging X (ebenso wie VIII) unter Grünfärbung in Lösung, doch schieden sich hier bei fortgesetztem Kochen in geringer Menge violette Flocken ab, die mangels ausreichenden Materials nicht weiter untersucht werden konnten. Von kalter alkohol. Natronlauge oder von siedender Natriummethylat-Lösung wird X nicht verändert. Beim Kochen mit wäßriger Natronlauge trat Zersetzung zu bisher nicht krystallisiert erhaltenen Stoffen ein.

Zur Methylierung der Monoacetylverbindung wurden 0.2 g X mit 0.6 g Ag_2O und 15 g Jodmethyl 2 Stdn. gekocht. Beim Eindunsten der filtrierten Lösung hinterblieb ein gelber Sirup, der beim Anreiben von Teil krystallisierte und bei Behandlung mit wenig absol. Alkohol etwa 20 mg hellgelber Nadeln vom Schmp. 136.5—137.5⁰ lieferte, die sich als Dimethyläther (XI) von X erwiesen.

5.040 mg Sbst.: 12.150 mg CO_2 , 2.540 mg H_2O . — 19.0 mg Sbst.: 5.80 ccm 0.1001-n. Thiosulfat.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$ (364.2). Ber. C 65.90, H 5.53, $2\text{CH}_3\text{O}$ 16.74.
Gef. „ 65.77, „ 5.75, Methoxyl 15.80 *).

*) Zur Methoxyl-Bestimmung war nicht ganz reines Material verwendet worden, daher liegt der Wert etwas zu tief.

Die hier angeführten Phenylendiamin-Verbindungen der dehydrierten Oxy-tetronsäure eignen sich ausgezeichnet zu dem Nachweis und zur Identifizierung der Oxy-tetronsäure.

445. D. Vorländer und Carmen Bittins: Zur Kenntnis des *asymm.* Diphenyl-hydrazins (Schmelz-Unterkühlung und Molekel-Gestaltung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. November 1935.)

In der berühmten Abhandlung von Emil Fischer über das Phenylhydrazin wird auch das *asymm.* Diphenylhydrazin beschrieben mit dem Hinweis, daß es eine viel geringere Neigung zur Krystallisation zeige, als ersteres, besonders auch im Vergleich mit dem isomeren Hydrazobenzol¹⁾. Später hat man das *asymm.* Diphenylhydrazin durch Vakuum-Destillation leicht zum Krystallisieren gebracht²⁾ und damit als erwiesen angesehen, daß die auffallend große Neigung zur Unterkühlung beim Diphenylhydrazin lediglich Folge von Verunreinigungen der älteren Präparate gewesen sei, wie bereits E. Fischer vermutete. Wenn man heute hier noch einen anderen Maßstab anlegt, so würde man sagen, daß selbst das reinste *asymm.* Diphenylhydrazin wegen seiner molekularen Dissymmetrie eine weit größere Neigung haben muß, im geschmolzenen Zustande zu verharren, als Monophenylhydrazin und Hydrazobenzol unter denselben äußeren Bedingungen der Unterkühlung³⁾. Und dies trifft

¹⁾ A. 190, 177 [1878].

²⁾ Stahel, A. 258, 243 [1890].

³⁾ Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. 105, 246 [1923]; B. 58, 1896 [1925], 62, 2836 [1929]; Ztschr. angew. Chem. 43, 13 [1930].

zu. Diphenyl-hydrazin schmilzt bei 44⁰⁴⁾ (nach anderer Angabe 34⁰⁵⁾) und Monophenyl-hydrazin (wasser-frei) bei 19—20⁰; die relativ leichtere Unterkühlbarkeit steht also hier, wie auch in anderen ähnlichen Fällen, nicht durchaus im Zusammenhang mit dem niedrigen Schmelzpunkt. Dagegen ergibt sich in völliger Übereinstimmung mit der Theorie eine Beziehung zur Symmetrie der Krystallgestalt; der niedrigen Symmetrie der festen Krystalle entspricht die größere Unterkühlbarkeit der Schmelze:

	Schmp.	Krystallgestalt
<i>symm.</i> Diphenyl-hydrazin (Hydrazobenzol)	127 ⁰	rhombsch ⁶⁾
Monophenyl-hydrazin	19.5 ⁰	monoklin ⁶⁾
<i>asymm.</i> Diphenyl-hydrazin	44 ⁰	triklin ⁴⁾

Wer die Aufklärung solcher Beziehungen für hinreichend bedeutsam hält, um sie zu verfolgen, erlebt sehr bald Überraschungen. Versucht man, die Unterkühlbarkeit der acylierten *asymm.* Diphenyl-hydrazide in Beziehung zu bringen mit der Natur des Acyls, so findet man etwa folgendes: Sehr leicht zu unterkühlen ist nach unseren Beobachtungen das *N*-Formyl-diphenyl-hydrazid⁷⁾ (Schmp. 117⁰), und im Gegensatz hierzu fast nicht unterkühlbar das *N*-Monoacetyl-diphenyl-hydrazid⁸⁾ (Schmp. 186⁰). Dagegen ließ sich ein *N,N*-Diacetyl-diphenyl-hydrazid (Schmp. 125 bis 126⁰) durch Abschrecken der Schmelze bei 15—20⁰ amorph unterkühlt erhalten. Weiter auf dem Wege zu den Propionylverbindungen erhält man ein ähnliches Verhältnis: die Monopropionyl-Verbindung⁹⁾ (Schmp. 179⁰) ist kaum unterkühlbar, das Dipropionyl-hydrazid (Schmp. 99—101⁰) leicht unterkühlbar. Man steht hier vor allerhand Vorgängen beim Erstarren und Schmelzen, in großer Abhängigkeit von der molekularen Gestalt, von der Einheitlichkeit und der physikalischen Umwelt der Stoffe; jene Beziehungen sind nicht „einfach“. Sicher bleibt nur, daß die vom Diphenyl-hydrazin stammende Erbanlage in sehr vielen Abkömmlingen wiederzufinden ist¹⁰⁾.

Auf den folgenden Blättern werden die bisher unbekannt *asymm.* Diphenyl-hydrazino-essigsäure, $(C_6H_5)_2N.NH.CH_2.COOH$ und einige damit zusammenhängende Verbindungen und Versuche beschrieben, deren Eigenart ohne weiteres verständlich ist. Voraussagen läßt sich, daß die Abkömmlinge des *asymm.* Diphenyl-hydrazins selbst unter sehr günstigen Bedingungen nicht krystallinisch-flüssig auftreten.

4) F. M. Jaeger, Ztschr. Krystallogr. **42**, 160; C. **1906**, II 325.

5) Stahel, A. **258**, 244 [1890].

6) Haushofer, Ztschr. Krystallogr. **7**, 288 [1883].

7) Gattermann u. Johnson, B. **25**, 1077 [1892]; Neber u. Knöller, C. **1929**, II 3017.

8) Tafel, B. **25**, 414 [1892]. Bei kr.-fl. Verbindungen ist Diformyl-benzidin kr.-fl., Diacetyl-benzidin nicht kr.-fl. 9) vergl. Gattermann, Johnson, a. a. O.

10) Zur Frage nach der Unterkühlung der Schmelzen fehlen in der Literatur zumeist die einfachsten Angaben, die leicht hätten gemacht werden können, wenn der Chemiker sich angewöhnen würde, nicht nur den Schmelzpunkt seiner Substanz zu suchen und zu bestimmen, sondern auch hinzuschauen und zu notieren, was aus der Schmelze beim Erkalten wird, sei es im Schmelzröhrchen, sei es auf einer Glasplatte (Lupe, Mikroskop). Das Verhalten beim Erstarren einer Schmelze ist mindestens ebenso charakteristisch für einen Stoff, wie der bisher so beliebte Schmelzpunkt.

Beschreibung der Versuche.

asymm. Diphenyl-hydrazino-essigsäure (α,α -Diphenyl-hydrazin- β -essigsäure).

Eine Mischung von 9.2 g Diphenyl-hydrazin (2 Mol.), 4.1 g Monobrom-essigsäure-äthylester (1 Mol.) und 25 ccm Weingeist wurde $1\frac{1}{2}$ Stdn. im kochenden Wasser erhitzt¹¹⁾; oder man arbeitet mit äquivalenten Mengen Hydrochlorid des *asymm.* Diphenyl-hydrazins, Natriumalkoholat-Lösung und monobrom-essigsäurem Natrium in alkohol. Lösung. Man destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit dem $1\frac{1}{2}$ —3-fachen der zur Verseifung des Esters (bzw. zur Ausfällung des Natriumsalzes der Hydrazino-essigsäure) erforderlichen Menge überschüssiger, 10- bis 15-proz. wäßriger Natronlauge (nicht Kalilauge) und erwärmt das Gemenge etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf 90—100°. Beim Abkühlen scheidet sich das in Natronlauge schwerlösliche

Natriumsalz der Diphenyl-hydrazino-essigsäure in glänzenden Blättchen aus, das man zur Entfernung des Diphenyl-hydrazins mit Äther waschen oder in Wasser lösen und mit verd. Natronlauge wieder ausfällen, schließlich aus heißem, wenig Wasser haltigem Aceton umkrystallisieren kann. Ausbeute 1—3 g, schwankend. Die Lösungen des Natriumsalzes in Wasser können trübe opaleszierend aussehen und reagieren schwach alkalisch. Die Lösungen in Aceton geben ohne Wasser-Zusatz krümelige, unähnliche Krystallisationen, sonst gut entwickelte, farblose, wasser-haltige Blättchen; Schmp. etwa 80° im Krystallwasser. Das wasser-freie Salz schmilzt nicht, sondern fängt bei 180—185° an, sich unter Bräunung zu zersetzen.

0.5141 g Na-Salz (luft-trocken) gaben nach 2-tägigem Trocknen im Vakuum und nach 10-stdg. Erwärmen auf 90—95° 0.1321 g H₂O. — 0.4536 g Na-Salz (luft-trocken): 0.1144 g H₂O. — 0.2071 g Na-Salz (entwässert): 0.0544 g Na₂SO₄.

C₁₄H₁₃N₂O₂Na + 5 H₂O. Ber. H₂O 25.4. Gef. H₂O 25.7, 25.2,

dasselbe wasser-frei: Ber. Na 8.7, Gef. Na 8.5.

Das Na-Salz ist, außer in Wasser und Aceton, auch löslich in Weingeist, Chloroform, Benzol, Pyridin, kaum löslich in Äther. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine leuchtend rotviolette Färbung. Die kalte wäßrige Lösung gibt farblose Fällungen mit Pb⁺⁺, Hg⁺⁺, Mg⁺⁺ (Blättchen), Ca⁺⁺ (Blättchen), Sr⁺⁺ (allmählich kryst. Blättchen), Zn⁺⁺, Cd⁺⁺, Al⁺⁺⁺. Mit Ba⁺⁺ entsteht keine Fällung; die Löslichkeit scheint in Richtung Ca⁺⁺ → Sr⁺⁺ → Ba⁺⁺-Salz stark zuzunehmen. Das Kaliumsalz ist in Wasser löslich und läßt sich mit Kalilauge nicht so gut wie das Natriumsalz mit Na-Ionen ausfällen. Silbernitrat gibt in schwach salpetersaurer Lösung eine Trübung, die allmählich, schneller beim Erwärmen, dunkler grau wird und dann zu schwarzem Silber führt. Silbernitrat in neutraler Lösung läßt einen weißen, käsigen Niederschlag entstehen, der beim Erwärmen ebenfalls zu Silber reduziert wird. Von den Fällungen mit Ni⁺⁺ und Co⁺⁺ wird letztere beim Kochen mit der Mutterlauge krystallinisch (Blättchen).

Die freie Säure

scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes bei Zusatz von verd. Essigsäure als Öl (nach vorangehender milchiger Trübung) oder als teigige Masse ab und erstarrt nach einigen Stdn. bei 15—20° krystallin-pulverig. Mit Äther kann man die Säure der wäßrigen Emulsion entziehen; sie hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers als Öl, daß allmählich (Verreiben mit wenig Äther) krystallinisch erstarrt (Unterkühlung!). Auch beim Umkrystalli-

¹¹⁾ vergl. Darstellung der entsprechenden Monophenyl-hydrazino-essigsäure; M. Busch, B. 36, 3880 [1903].

sieren durch Auftropfen der alkohol. Lösung der Säure auf Eis kommt sie öfters ölig, sonst als weißes Krystallpulver, heraus.

Die bis zur Gewichts-Konstanz über konz. H_2SO_4 im Vakuum getrocknete Säure enthält noch $\frac{1}{2}$ —1 Mol. H_2O ; sie ist einbasisch bei der Titration der alkohol. Lösung mit Natriumalkoholat-Lösung. Ber. + 1 H_2O 260; gef. Äquiv.-Gew. 258, 260. Sie wurde über P_2O_5 nach wochenlangem Liegen im Vakuum wasserfrei; sie schmilzt bei 87° trübe, und die Schmelze klärt sich bei etwa 96° .

Mikro-Beobachtung: Beim Erwärmen schmelzend, verwandelt sich das Krystallpulver in doppelbrechende, 4-seitig schiefwinklige Blättchen, die beim Abkühlen in der unterkühlten amorphen Schmelze nicht impfend wirken. Beim Reiben und Impfen mit dem ursprünglichen Präparat, beginnt die Schmelze langsam zu krystallisieren (Dimorphie?).

4.710 mg Sbst.: 12.005 mg CO_2 , 2.460 mg H_2O . — 4.743 mg Sbst.: 12.110 mg CO_2 , 2.470 mg H_2O . — 2.972 mg Sbst.: 0.302 ccm N (24° , 753 mm). — 2.682 mg Sbst.: 0.274 ccm N (24° , 753 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 69.4 H 5.8, N 11.5.
Gef. „ 69.5, 69.6, „ 5.8, 5.9, „ 11.6, 11.6.

Die Säure ist löslich in Wasser, Sodalösung und Natronlauge und gibt beim Erkalten der trüben Lösungen das oben beschriebene Na-Salz. Die aminischen Eigenschaften der Säure sind schwach; in kalter verd. Salzsäure ist sie teilweise löslich. Beim Einleiten von trockenem HCl in die kalte Lösung der Hydrazino-essigsäure in der 10—15-fachen Menge Chloroform scheidet sich allmählich das Monohydrochlorid in weißen Nadelchen aus.

0.1950 g Hydrochlorid: 0.1044 g AgCl.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$, HCl. Ber. Cl 12.7. Gef. Cl 13.2.

Die Säure wird von Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig leicht gelöst, weniger von Ligroin. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid dieselbe rotviolette Färbung wie das Na-Salz. Silbernitrat-Lösung wird in der Wärme reduziert. Beim Kochen mit verd. Salzsäure wird die Hydrazino-essigsäure tiefergehend zersetzt.

Konz. H_2SO_4 gibt bei 15 — 20° eine dunkel moosgrüne Lösung. Da diese Färbung unter dem Einfluß von Schwefelsäure verschiedener Konzentration denselben Gang nimmt, wie die tiefblaue Färbung des *asymm.* Diphenylhydrazins mit Schwefelsäure, so darf man annehmen, daß beide Färbungen auf derselben Zersetzungs-Reaktion beruhen¹²⁾, nur mit dem Unterschied, daß sich der blauen, vom Diphenylhydrazin stammenden Grundfarbe eine gelborange Komponente von der Hydrazino-essigsäure beimischt. Bei 40 ccm 96-proz. H_2SO_4 + 10 ccm H_2O werden die Färbungen heller; bei 38 + 12 treten sie verzögert ein; bei 36 + 14 nach 30 Min. blaßblau bis grün; bei 34 + 16 tritt nach 2—3 Stdn. keine Färbung mehr ein. Der in der Säure ungelöste Teil der Hydrazino-essigsäure färbt sich orangegelb. Die parallel hiermit angesetzte Versuchsreihe derselben Schwefelsäure verschiedener Konzentration mit kryst. Jodkalium zeigt, daß die oxydative Wirkung der Schwefelsäure hier noch bei 25 + 25 nach 1 Stde. sichtbar wird. Nicht oxydativ wirkende Säuren, wie Benzol-sulfonsäure und *p*-Toluol-sulfonsäure (mit wenig Wasser geschmolzen), gaben keine Färbung mit Diphenylhydrazin, doch wohl zum Teil deswegen, weil z. B. das Benzol-sulfonat des Diphenylhydrazins schwer löslich ist, auch in Wasser. Auffallenderweise

¹²⁾ Wieland u. Carl Müller, B. 46, 3296, 3307 [1913].

gab 60-proz. Überchlorsäure-Lösung ein weißes Salz, daß alsbald rot, dann nach $\frac{1}{2}$ Stde. blauviolett wird und in Wasser löslich ist.

Eine andersartige Farbreaktion tritt auf beim Schütteln der Lösung von Diphenyl-hydrazino-essigsäure in Eisessig mit einigen Körnchen Bleidioxyd (nicht H_2O_2). Die farblose Lösung der Hydrazino-essigsäure in Eisessig färbt sich sofort tiefrot, dann allmählich rotviolett, und diese Färbung ist bei etwa 20° ziemlich beständig, während die gelbliche Lösung des Diphenyl-hydrazins in Eisessig mit PbO_2 eine rotviolette Lösung¹³⁾ liefert, die rasch mißfarben bräunlich wird. Versuche zur Nitrosierung der Hydrazino-essigsäure ergaben Produkte, welche die Gruppe N.NO wahrscheinlich nicht enthielten.

Versuche, die Hydrazino-essigsäure mit KOH, konz. H_2SO_4 , Natriumacetat + Essigsäure-anhydrid u. a. in einen Heteroring nach Art des Indoxyls (\rightarrow Indigo) zu verwandeln, sind bisher mißlungen und führten zu verschiedenartigen Zersetzungskörpern. Erwähnenswert ist, daß die Abkömmlinge des Diphenyl-hydrazins nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Alkalien (kochende Kalilauge) bis zum Diphenylamin und Ammoniak abgebaut werden können.

N-Acetyl-*asymm.*-diphenyl-hydrazino-essigsäure

entsteht aus dem möglichst entwässerten Natriumsalz der Hydrazino-essigsäure (oder aus dieser selbst) beim $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid auf etwa 95°. Nach dem Vermischen mit kaltem Wasser erstarrt das abgeschiedene bräunliche Öl allmählich zu einem harzig-krystallinen Gemenge, das auf dem Tonteller einen hellgelben Rückstand hinterläßt. Dieser ließ sich umkrystallisieren durch Auftropfen der Lösung in wenig Eisessig auf Eis oder auch ohne besondere Vorsicht aus einer warmen Mischung von Wasser und wenig Alkohol: farblose, wasser-freie Nadeln; Schmp. unzersetzt 185° (korr. + 2°); bleibt nach dem Schmelzen leicht unterkühlt ölig.

Mikro-Beobachtung: Beim Erwärmen breitet sich die amorphe Schmelze auf dem Tragglass aus; Reste ungeschmolzener Krystalle wirken in der Wärme impfend (Tafeln); einzelne Tropfen bleiben bei 15—20° stundenlang unterkühlt neben den festen Krystallen amorph.

0.1175 g Sbst.: 0.2916 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.1208 g Sbst.: 0.2999 g CO_2 , 0.0604 g H_2O . — 0.1542 g Sbst.: 12.9 ccm N (20.5°, 747 mm). — 0.1531 g Sbst.: 13.2 ccm N (22°, 753 mm).

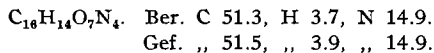
$C_{16}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 67.6, H 5.6, N 9.9. Äquiv.-Gew. 284.

Gef. „ 67.7, 67.7, „ 5.0, 5.6, „ 9.6, 9.8, Äquiv.-Gew. (titr.) 287, 282.

Die acetylierte Säure ist in Alkalien, ferner in organischen Lösungsmitteln leicht löslich (mit Ausnahme von Ligroin); in verd. Salzsäure auch in der Wärme unlöslich. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid keine charakteristische Färbung; die farblose Eisessig-Lösung wird mit PbO_2 tiefrot gefärbt (ziemlich beständig), während die Lösung des Acetyl-diphenyl-hydrazids sich mit PbO_2 blau, dann violett färbt (ebenfalls beständig). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist moosgrün und beginnt nach 1-tägigem Stehen beim Eintragen in kaltes Wasser unter Gasentwicklung zu schäumen unter Abscheidung hellgrüner Flocken. Salpetrige Säure schien auf die acetylierte Säure kaum einzuwirken, doch erhält man bei 15—20° aus einer gekühlten Mischung von 10 ccm konz. HNO_3 ($d = 1.4$) und 5 ccm Eisessig mit einer

¹³⁾ vergl. Wieland, B. 45, 495 [1912].

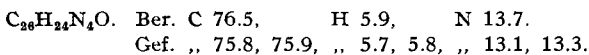
Lösung von 1 g acetylierter Säure in 15 ccm Eisessig (tropfenweise) eine tief grüne, dann bräunliche, endlich rote Lösung, aus der nach 1-stdg. Stehen ein gelber Nitrokörper bei Zusatz von Wasser gefällt wird; krystallisiert aus Weingeist + Wasser in Nadelchen; Schmp. gegen 210° unter Schäumen und Bräunung; er hat die Zusammensetzung einer Dinitro-acetyl-diphenylhydrazino-essigsäure.



Nebenprodukte der Einwirkung von Monohalogen-essigsäuren auf *asymm.* Diphenylhydrazin.

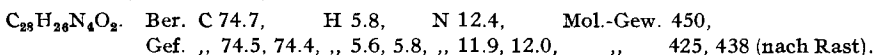
Bei den Versuchen zur Darstellung der Hydrazino-essigsäure mittels Monobrom-essigsäure und deren Äthylesters oder mit Monochlor-essigsäure in Gegenwart von Wasser, Soda- oder Natriumacetat-Lösung (z. B. Gemisch von 11 g Diphenylhydrazin-Hydrochlorid, 4.7 g Chlor-essigsäure, 2.8 g Soda, 250 ccm Wasser 7—8 Stdn. Kochen unter Rückfluß) bildet sich ein in Wasser unlösliches, braunes Produkt, das beim Verreiben mit Äther, der Diphenylhydrazin, Diphenylamin, Harz u. a. auflöst, einen grauen, bröckeligen Rückstand hinterläßt (0.5—1 g). Das Reaktionsprodukt ist in Alkalien unlöslich, scheint aber mit der Diphenylhydrazino-essigsäure in Beziehung zu stehen, denn man erhält es auch aus dieser Säure (0.2 g) durch 3—5-stdg. Kochen mit Diphenylhydrazin (1.0 g) und Wasser (50 ccm); es bildet sich nicht aus Diphenylhydrazin und Wasser ohne Hydrazino-essigsäure. Vermutlich ist es das Diphenylhydrazid der Diphenylhydrazino-essigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.NH.CH}_2\text{CO.NH.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Es läßt sich aus wenig heißem Pyridin unter Wasser-Zusatz umkrystallisieren; fast farblose, glänzende Nadeln; Schmp. etwa 214° nach vorangehendem Sintern unter Zersetzung und Bräunung; löslich in heißem Chloroform und Äthylenbromid, kaum löslich in Äther, Weingeist, Aceton, Benzol und Ligroin. Aus Chloroform-Lösung fällt mit trockenem HCl-Gas ein weißes Monohydrochlorid (gef. Cl 7.9, ber. 7.8) aus (Nadeln), das sich zur Reindarstellung des Hydrazids eignet. Eisessig-Lösung + PbO_2 → blauviolett (ziemlich beständig); mit konz. H_2SO_4 tief blaugrüne Färbung.

5.069 mg Sbst.: 14.08 mg CO_2 , 2.56 mg H_2O . — 3.602 mg Sbst.: 10.03 mg CO_2 , 1.85 mg H_2O . — 5.842 mg Sbst.: 0.683 ccm N (20.5°, 731 mm). — 4.596 mg Sbst.: 0.547 ccm N (20.5°, 731 mm).



Die Acetylverbindung des Hydrazids wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen des Hydrazids mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid erhalten; weiße Nadeln aus Eisessig + Wasser; Schmp. 229° (korr. + 4°). Die amorphe Schmelze erstarrt unterkühlt zu einem amorphen Lack, der beim Anwärmen krystallisiert. Eisessig-Lösung + PbO_2 → rot (ziemlich beständig); Lösung in konz. H_2SO_4 leuchtend hellgrün, dann nach 2 Tagen dunkelblau.

4.506 mg Sbst.: 12.41 mg CO_2 , 2.26 mg H_2O . — 4.938 mg Sbst.: 13.47 mg CO_2 , 2.56 mg H_2O . — 5.863 mg Sbst.: 0.625 ccm N (21.5°, 731 mm). — 6.723 mg Sbst.: 0.723 ccm N (21°, 731 mm).



Arbeitet man bei der Einwirkung von Diphenyl-hydrazin auf Monobrom-essigsäure mit einem Überschuß von letzterer Säure in alkohol. Lösung, oder läßt man brom-essigsäures Natrium auf das Natriumsalz der Diphenyl-hydrazino-essigsäure bei Gegenwart von wenig Wasser durch Erhitzen auf 90—100° einwirken, so entsteht α, α -Diphenyl-hydrazin- β, β -diessigsäure als im Wasser schwer lösliches Öl, das bisher nicht zum Erstarren kam. In Alkalien ist es löslich; mit überschüssiger Natronlauge entsteht kein Natriumsalz, wie bei der Hydrazin-monoessigsäure, sondern eine gelbe, ölige Emulsion. Die rotviolette Färbung mit Eisen(III)-chlorid wird sofort mißfarben (sie ist beständig bei der Mono-essigsäure). Eisessig + $PbO_2 \rightarrow$ tiefrote Lösung; konz. H_2SO_4 gibt eine dunkelgrüne Lösung, aus der man nach 2-tägigen Stehen violette Flocken mit kaltem Wasser abscheiden kann, wie bei der Mono-essigsäure; nach dem Filtrieren dunkelblaues Pulver; löslich in Eisessig mit rubinroter Farbe; teilweise löslich in Chloroform, Benzol und Äther mit blau-grüner Fluoreszenz.

Kuppelung von Abkömmlingen des *asymm.* Diphenyl-hydrazins mit Diazoniumsalzen.

Das β -Monoacetyl- α -monophenyl-hydrazin, $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$, haben wir vergeblich mit 1-Mononitrophenyl- und mit 1,3-Dinitrophenyl-diazoniumsalz-(4) in Eisessig-Lösung zu kuppeln versucht¹⁴⁾. Das Acetyl-diphenyl-hydrazin, $(C_6H_5)_2N.NH.CO.CH_3$, läßt sich dagegen mit dem in Eisessig gelösten *p*-Nitrophenyl-nitrosamin-natrium von Schraube und C. Schmidt¹⁵⁾ bei 0° bis -5° zu einem Abkömmling des wenig bekannten *p*-Hydrazino-azobenzols verbinden: $O_2N.C_6H_4.N : N.C_6H_4.N(C_6H_5).NH.CO.CH_3$. Auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Diazoniumsalz tritt hier und bei den später beschriebenen Kupplungs-Reaktionen mit Acetyl-diphenyl-hydrazino-essigsäure hauptsächlich nur eines der beiden Phenyle in Reaktion; man erkennt wohl die Bildung tiefer farbiger Nebenprodukte der Kuppelung, aber zu fassen sind sie nicht bei Anwendung der immerhin kleinen Mengen von Ausgangsstoffen. Mit nicht nitriertem Benzoldiazoniumsalz konnte weder in Wasser, noch in Eisessig-Lösung (trocknes Diazobenzolchlorid) eine Kupplung erzielt werden; nur eine Farbvertiefung der Mischung wurde sichtbar.

β -[*p*-Nitrobenzoloazo-phenyl]- β -phenyl- α -acetyl-hydrazin.

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.1 g Acetyl-diphenyl-hydrazin (Schmp. 186°) in 25 ccm Eisessig läßt man eine ebenfalls eiskalte Lösung von 1.9 g *p*-Nitrophenyl-nitrosamin-natrium in 30 ccm Eisessig tropfen, wobei sich die Mischung sofort dunkelrot färbt. Nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Stehen in der Kälte wird die Mischung allmählich mit Wasser versetzt, dann der ausgeschiedene, dunkel-orangerote Azokörper mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus Weingeist umkrystallisiert: dunkelrote Nadeln mit goldgelbem Oberflächenglanz; Schmp. 241° (korr. + 5°) unzersetzt; nicht kr.-fl.; erstarrt nach dem Erkalten der amorphen Schmelze zu einem amorphen

¹⁴⁾ Ausführung der Versuche nach K. H. Meyer, B. 47, 1741 [1914], 52, 1468 [1919].

¹⁵⁾ B. 27, 514 [1894].

Lack (vgl. das Verhalten des nicht mit Diazoniumsalz gekuppelten Acetyl-diphenyl-hydrazins).

0.1885 g Sbst.: 0.4416 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — 0.1057 g Sbst.: 0.2471 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 18.3 ccm N (27°, 752 mm). — 0.1418 g Sbst.: 23.1 ccm N (23°, 751 mm).

C₂₀H₁₇O₃N₅. Ber. C 64.0, H 4.5, N 18.7.
Gef. „, 63.9, 63.8, „, 4.8, 4.7, „, 18.6, 18.6.

Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform; wenig löslich in Äther und Ligroin; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren; konz. H₂SO₄ gibt blutrote, konz. Salzsäure dunkel violettrote Lösung.

β -[*p*-Nitrobenzolazo-phenyl]- β -phenyl- α -acetyl-hydrazin- α -essigsäure.

0.3 g α -Acetyl- β , β -diphenylhydrazino-essigsäure in 5 ccm Eisessig; hierzu 0.4 g *p*-Nitrophenyl-nitrosamin-natrium in 6 ccm Eisessig; gekühlt und vermischt wie oben. Die dunkelrote Lösung gibt nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Stehen eine schwarzrote Fällung bei Wasser-Zusatz. Das Azo-Produkt kommt aus Eisessig + Eis leicht ölig heraus, sonst dunkelrotes Krystallpulver; gibt beim Schmelzen und Erkalten einen amorphen Lack; zersetzt sich beim Überhitzen.

0.1257 g Sbst.: 0.2789 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 16.2 ccm N (24°, 753 mm).

C₂₂H₁₉O₆N₅. Ber. C 61.0, H 4.4, N 16.1.
Gef. „, 60.5, „, 4.4, „, 15.6.

Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig; in Sodalösung und Alkalilauge mit gelber Farbe; aus der alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure fällbar in roten Flocken; konz. H₂SO₄ gibt dunkel-blauviolette, konz. Salzsäure rotviolette Lösung.

Daß beim Diphenylamin, Triphenylamin¹⁶⁾ und *asymm.* Diphenylhydrazin das eine Phenyl eine Sonderstellung einnimmt, ist rein strukturgemäß nicht abzusehen. Vielleicht liegt der Zustand vor, dem man auch anderwärts begegnet, daß der vom Substituenten, hier dem Amin-Stickstoff, ausgehende bzw. übertragene Impuls auf die Benzolkerne ungleich verteilt wird, so daß er zunächst in einem Benzokern verdichtet erscheint. Triphenylamin läßt sich je nach der Konzentration und Temperatur der Salpetersäure 1-, 2- und 3-fach in *p*-Stellung zum Amin-Stickstoff nitrieren¹⁷⁾. Die Kuppelung mit Diazoniumsalz ist wegen dessen Zersetzlichkeit in solcher Weise nicht zu steigern und bleibt daher in der ersten Stufe stehen. Überdies dürfte ein Vergleich mit der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation mehrbasischer Säuren am Platze sein.

¹⁶⁾ C. Haeussermann, B. **39**, 2764 [1906]. Die Schmelze des monoklinen Triphenylamins zeigt keine besonderen Unterkühlungs-Erscheinungen.

¹⁷⁾ Beilstein-Handbuch.