

Aus den Intensitäten der Raman-Linien kann auf ungefähr folgende Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen geschlossen werden, in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Brechungsindizes und Dichten:

1. Fraktion: 70%	2-Methyl-buten-(1),	20%	Spiropentan,	10%	Methyleucyclobutan
2. Fraktion: 10%	"	50%	"	40%	"
3. Fraktion:	"	5%	"	95%	"

Daraus ergibt sich ungefähr folgende Gesamtausbeute: 15% 2-Methyl-buten-(1), 35% Spiropentan und 50% Methyleucyclobutan in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Murray und Stevenson²⁾ und Slaboy³⁾. Da die Linienzahl für Spiropentan zu niedrig ist, so nehmen wir an, daß sämtliche dieser schwachen Linien zum Spektrum gehören, dem also folgende Linien angehören: 305(0), 433(0), 590(2), 613(0), 776(0), 798(0) (diese beiden Linien sind u. U. identisch), 873(6), 1032(7), 1150(0), 1392(2), 1426(2), 2836(0), 2881(00), 2988(4), 3066(3).

31. Georg Lockemann und Johannes Kalikowsky †: Über Nitrobenzoylverbindungen und Vorgänge bei ihrer Reduktion, VI. Mittel: Versuche mit Propyliden-, Isopropyliden-, Äthyliden- und Methylene-phenylhydrazin*).

[Aus der Chemischen Abteilung des Robert-Koch-Instituts, Berlin.]
(Eingegangen am 20. September 1948.)

Es wurden vom *N*-Propyliden und von *N*-Isopropyliden-*N'*-phenylhydrazin *N'*-Benzoyl- und *N'*-Nitrobenzoyl-Derivate nach dem „Pyridinverfahren“ und nach dem „Kondensationsverfahren“ (aus *N'*-Benzoyl- und *N'*-Nitrobenzoyl-*N'*-phenylhydrazin und Propylaldehyd oder Aceton) hergestellt. Während die Nitrogruppe in *o*-Stellung die Kondensation des Benzoyls mit dem am Benzolring haftenden Stickstoff-Atom der Hydrazonmolekel hindert, wirkt sie in *m*- oder *p*-Stellung darauf fördernd. Obwohl das Isopropyliden-phenylhydrazin gegen Säure beständiger ist als das Propyliden-phenylhydrazin, wird die Isopropylidengruppe unter der Einwirkung von Benzoyl- oder Nitrobenzoylchlorid leichter hydrolytisch abgespalten, was stereochemisch zu erklären ist. Durch Reduktion wird aus dem *N*-Propyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*-phenylhydrazin das zu erwartende 4-Propylamino-benzanilid gewonnen, aus der entsprechenden Isopropylidenverbindung jedoch nur 4-Amino-benzanilid.

Vom Äthyliden-phenylhydrazin wurde das *N'*-2-Nitro-benzoyl-Derivat nach dem „Pyridin-“ und dem „Kondensationsverfahren“ dargestellt. Methylene-phenylhydrazin bildete mit Benzoyl- oder Nitrobenzoylchlorid nur amorphe Polymerisationsprodukte; nach dem Kondensationsverfahren konnten die normalen Verbindungen gewonnen werden.

Die in den früheren 5 Mitteilungen¹⁾ beschriebenen Versuche zur Gewinnung von *N'*-Benzoyl- und *N'*-Nitrobenzoyl-Derivaten der *N'*-Phenylhydrazone wurden mit Propyliden- und Isopropyliden-phenylhydrazin fortgesetzt und auf Äthyliden- und Methylene-phenylhydrazin ausgedehnt; es wurden zweierlei Verfahren angewendet:

a) Das früher beschriebene „Pyridinverfahren“²⁾ (allmählicher Zusatz des Säurechlorids zu der eisgekühlten Lösung des Hydrazons in trockenem

*) Unvollendete Dissertation von Joh. Kalikowsky, der krankheitshalber seine Versuche wiederholt längere Zeit unterbrechen mußte und schließlich vor Vollendung seiner Arbeit dem schweren Leiden (Tbc) im Jahre 1926 erlag.

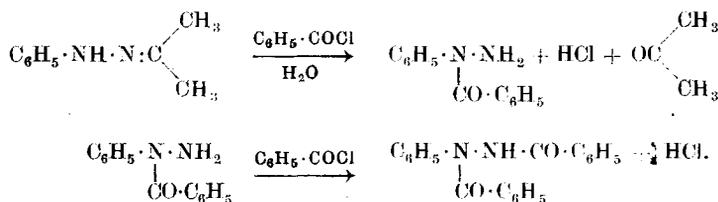
¹⁾ I. Mittel.: B. 75, 1911 [1942]; II. Mittel.: B. 80, 310 [1947]; III. Mittel.: B. 80, 479 [1947]; IV. Mittel.: B. 80, 485 [1948]; V. Mittel.: B. 81, 45 [1948].

²⁾ G. Lockemann u. O. Liesche, A. 342, 39 [1905].

Pyridin), b) das „Kondensationsverfahren“ (Umsetzung der *N'*-Benzoyl- oder *N'*-Nitrobenzoyl-Derivate des *N'*-Phenyl-hydrazins in alkoholischer Lösung mit dem entsprechenden Aldehyd oder Keton). Die Ausbeuten waren bei dem Kondensationsverfahren durchweg besser.

Von den drei isomeren *N'*-Nitrobenzoyl-Derivaten machten nur die 2-Nitrobenzoyl-Derivate bei der Darstellung besondere Schwierigkeiten, was als stereochemische Hemmung durch die in *ortho*-Stellung befindliche Nitrogruppe zu erklären ist. Von dem *N*-Propyliden- und dem *N*-Isopropyliden-*N'*-phenyl-hydrazin konnten weder nach dem Pyridin- noch nach dem Kondensationsverfahren *N'*-2-Nitrobenzoyl-Derivate gewonnen werden, während sich die 3-Nitro- und die 4-Nitrobenzoyl-Verbindungen nach beiden Verfahren ohne besondere Schwierigkeiten darstellen ließen. Die Nitrogruppe wirkt in *meta*- oder *para*-Stellung sogar fördernd auf den Eintritt der Benzoylgruppe in die Phenylhydrazin-Molekel. So ist es beim Isopropyliden-phenylhydrazin nach dem Pyridinverfahren nicht gelungen, den einfachen Benzoylrest an den am Benzolring haftenden Stickstoff zu binden; dagegen gelang die Darstellung von *N'*-3-Nitro- und *N'*-4-Nitrobenzoyl-Verbindungen ohne weiteres.

Da bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isopropyliden-phenylhydrazin in Pyridinlösung nur – unter hydrolytischer Abspaltung von Aceton – Dibenzoyl-phenylhydrazin zu erhalten war, während sich von dem *N*-Propyliden-*N'*-phenylhydrazin das *N'*-Benzoyl-Derivat mit 35% Ausbeute gewinnen ließ, wurde in besonderen Versuchen die Widerstandsfähigkeit der beiden isomeren Hydrazone gegenüber Säuren geprüft. Es zeigte sich, daß das Isopropyliden-phenylhydrazin das widerstandsfähigere ist. Die Abspaltung des Acetons von dem Hydrazin-Stickstoff kann also nicht durch die bei der Umsetzung des Benzoylchlorids freierwerdende Salzsäure verursacht sein. Es ist vielmehr anzunehmen, daß das dom an den Benzolring gebundenen Stickstoffatom zustrebende Benzoyl die den Zutritt versperrenden beiden Methylgruppen des Isopropylidenrestes samt dem die beiden verbindenden Kohlenstoff zur Seite drängt und unter Beteiligung von immer spurenweise vorhandenem Wasser einerseits Aceton, andererseits freies Phenylhydrazin entstehen läßt, worauf dann die freie NH_2 -Gruppe sogleich mit einer weiteren Molekel Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzoyl-phenylhydrazin reagiert.



Bei den Reduktionsversuchen, die aus äußeren Gründen nur mit den 4-Nitrobenzoyl-Derivaten der beiden isomeren Phenylhydrazone ausgeführt wurden, ergab sich, daß aus dem *N*-Propyliden-*N'*-[4-nitrobenzoyl]-phenylhydrazin das auf Grund der bei ähnlichen Reduktionsversuchen gemachten Beobachtungen zu erwartende 4-Propylamino-benzanilid (mit einer Ausbeute von 10%) hervorging, daß aber die isomere Isopropylidenverbindung nur freies 4-Amino-benzanilid lieferte, die abgespaltene Aceton-Molekel also nicht als Isopropylgruppe an den Amino-Stickstoff gebunden wurde.

Bei früheren Versuchen³⁾ war es nicht gelungen, von dem *N*-Äthyliden-*N'*-phenyl-hydrazin das *N'*-[2-Nitro-benzoyl]-Derivat nach dem Pyridinverfahren darzustellen. Wie beim Benzyliden-phenylhydrazin⁴⁾ gelang es aber jetzt unter Anwendung erhöhter Temperatur auch das *N*-Äthyliden-*N'*-[2-nitro-benzoyl]-phenyl-hydrazin zu erhalten, allerdings nur mit der sehr geringen Ausbeute von 5%. Nach dem Kondensationsverfahren dagegen ließ sich dieselbe Verbindung mit 90% Ausbeute gewinnen.

N-Methylen-*N'*-phenyl-hydrazin ergab bei der Behandlung mit Benzoyl- oder Nitrobenzoylchlorid in Pyridinlösung amorphe, hochschmelzende Produkte, die auf weitgehende Polymerisation schließen ließen. Nach dem Kondensationsverfahren ließen sich jedoch die normalen *N'*-Benzoyl- und isomeren *N'*-Nitrobenzoyl-Derivate gewinnen, deren Reduktion leider nicht mehr zur Ausführung kam.

Beschreibung der Versuche.

A) Versuche mit Propyliden-phenylhydrazin.

Das Propyliden-phenylhydrazin wurde aus Propylaldehyd und Phenylhydrazin nach dem von G. Lockemann und O. Liesche⁵⁾ für die Darstellung von Äthyliden-phenylhydrazin angegebenen Verfahren als farbloses Öl gewonnen, das bei 138°/14 Torr siedete. Nach E. Fischer⁶⁾ siedet es unter 180 Torr gegen 205°.

1.) Darstellung von *N*-Propyliden-*N'*-benzoyl-*N'*-phenyl-hydrazin. a) Pyridinverfahren: 4 g frisch dargestelltes Propyliden-phenylhydrazin wurden in 15 ccm sorgfältig getrocknetem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung und ständigem Schütteln mit 6 ccm Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Nach 1/2-stdg. Stehenlassen wurde das Gemisch in Wasser gegossen; das abgeschiedene Öl erstarrte nach mehrmaligem Durchkneten mit Wasser krystallinisch. Aus 70-proz. Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 84–85°; Ausb. etwa 35%.

$C_{16}H_{16}ON_2$ (252.2) Ber. C 76.15 H 6.40 N 11.11 Gef. C 76.10 H 6.46 N 11.15.

Aus dem beim Behandeln des Krystallbreis mit Äther gewonnenen Lösung des anhaftenden Öls konnten noch geringe Mengen von Dibenzoyl-phenylhydrazin (Schmp. 173°) gewonnen werden.

b) Kondensationsverfahren: 2 g *N'*-Benzoyl-*N'*-phenyl-hydrazin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1 ccm Propylaldehyd versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde der Alkohol abgeblasen und das zurückgebliebene Öl mit Wasser bis zum Erstarren gewaschen. Aus 70-proz. Alkohol Krystalle vom Schmp. 84–85°; Ausb. etwa 90%.

$C_{16}H_{16}ON_2$ (252.2) Ber. N 11.11 Gef. N 11.31.

2.) Darstellung von *N*-Propyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin. a) Pyridinverfahren: Die Verbindung wurde aus 10 g Propyliden-phenylhydrazin in 18 ccm trockenem Pyridin und 15 g 4-Nitro-benzoylchlorid in 100 ccm trockenem Äther in der gleichen Weise, wie unter 1. a) beschrieben, dargestellt, wobei anfangs sich eine gewisse Menge von 4-Nitro-benzoesäure-anhydrid ausschied. Aus Alkohol gelbliche Krystalle vom Schmp. 146–146.5°; Ausb. etwa 50%.

$C_{18}H_{15}O_3N_3$ (297.2) Ber. C 64.63 H 5.08 N 14.14 Gef. C 64.55 H 5.10 N 14.23.

b) Kondensationsverfahren: 1 g *N'*-[4-Nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin in 10 ccm Alkohol gelöst, wurde mit 0.5 ccm Propylaldehyd erhitzt. Aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 145–146°; Ausb. etwa 95%.

$C_{18}H_{15}O_3N_3$ (297.2) Ber. N 14.14 Gef. N 14.30.

3.) Darstellung von *N*-Propyliden-*N'*-[3-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin: Die Darstellung geschah in der gleichen Weise wie unter 2) beschrieben. Aus Alkohol hellgelbe Tafelchen vom Schmp. 103–104°; Ausbeute nach dem Pyridinverfahren etwa 80%, nach dem Kondensationsverfahren etwa 95%.

$C_{18}H_{15}O_3N_3$ (297.2) Ber. C 64.63 H 5.08 N 14.14 Gef. C 64.51 H 5.17 N 14.31.

³⁾ G. Lockemann, B. 43, 2224 [1910].

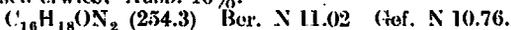
⁴⁾ G. Lockemann u. H. Rein, B. 80, 485 [1947].

⁵⁾ A. 342, 25 [1905].

⁶⁾ A. 236, 261 [1886].

4.) Versuche zur Darstellung von *N*-Propyliden-*N'*-[2-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin: Die nach beiden Verfahren angestellten Versuche verliefen trotz der verschiedensten Abänderungen der Versuchsbedingungen, sowohl in der Kälte wie in der Wärme, völlig ergebnislos. Es wurden immer nur ölige Produkte erhalten, aus denen sich keine krystallinischen Verbindungen gewinnen ließen.

5.) Reduktion von *N*-Propyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin: Bei Anwendung von Zinkstaub und Schwefelsäure konnte ein Reduktionsprodukt gewonnen werden, das nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläthor den Schmp. 149-150° zeigte und sich mit dem früher⁷⁾ dargestellten 4-Propylamino-benzanilid identisch erwies; Ausb. 10%.

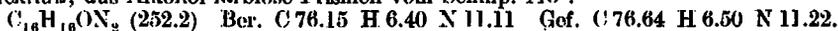


Mit dem *N*-Propyliden-*N'*-[3-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin wurden keine Reduktionsversuche ausgeführt.

B) Versuche mit Isopropyliden-phenylhydrazin.

Das Isopropyliden-phenylhydrazin wurde aus Aceton und Phenylhydrazin von H. Reisenegger⁸⁾ als farbloses Öl gewonnen, das bei 165°/91 Torr bzw. 147°/15 Torr siedet. Es ist bereits von E. Fischer⁹⁾ sowie von A. Michaelis und Fr. Schmidt¹⁰⁾ erhalten worden.

1.) Darstellung von *N*-Isopropyliden-*N'*-benzoyl-*N'*-phenyl-hydrazin: Darstellungsversuche nach dem Pyridinverfahren führten nicht zum Ziel; es wurde stets unter Abspaltung von Aceton *N,N'*-Dibenzoyl-phenylhydrazin erhalten. Jedoch gelang nach dem Kondensationsverfahren die Darstellung aus *N'*-Benzoyl-*N'*-phenyl-hydrazin und Aceton in alkoholischer Lösung bei 2-stdg. Erwärmen unter Rückfluß; aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 115°.



2.) Darstellung von *N*-Isopropyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin. a) Pyridinverfahren: Bei Anwendung von 5 g Isopropyliden-phenyl-hydrazin in 12 cem trockenem Pyridin und 7 g 4-Nitro-benzoylchlorid in 35 cem Äther unter Eiskühlung. Aus Alkohol citronengelbe Nadeln vom Schmp. 150-150.5°; Ausb. etwa 40%.



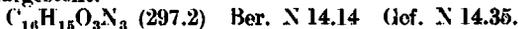
b) Kondensationsverfahren: Aus 2 g *N'*-[4-Nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin in 15 cem Alkohol und 1 cem Aceton bei 7-stdg. Erhitzen unter Rückfluß in 80% Ausbeute.



3.) Darstellung von *N*-Isopropyliden-*N'*-[3-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin. a) Pyridinverfahren: Die Darstellung geschah aus Isopropyliden-phenyl-hydrazin und 3-Nitro-benzoylchlorid in derselben Weise, wie bei 2,a) beschrieben; doch war eine besonders gute Kühlung (mit Eis-Kochsalz-Mischung) und sehr langsames Zusetzen erforderlich. Das als braune, schmierige Masse gewonnene Reaktionsprodukt wurde durch Kochen mit Tierkohle in 75-proz. Methanol gereinigt und gab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 75-proz. Methylalkohol hellgelbe Krystalle vom Schmp. 122-123°; Ausb. 20%.



b) Kondensationsverfahren: Die Verbindung wurde in analoger Weise wie unter 2,b) beschrieben dargestellt.



4.) Versuche zur Darstellung von *N*-Isopropyliden-*N'*-[2-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin: Weder nach dem Pyridin- noch nach dem Kondensationsverfahren ließ sich trotz mehrfacher Abänderungen die Darstellung ermöglichen. Es wurden stets nur dunkle, schmierige Produkte erhalten, aus denen auf keine Weise Krystalle zu gewinnen waren.

5.) Reduktionsversuche mit *N*-Isopropyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin: Bei den Reduktionsversuchen, sowohl mit Zinkstaub und Schwefelsäure oder Essigsäure wie auch mit Zinn und Salzsäure, wurde als Reduktionsprodukt immer nur 4-Amino-benzanilid erhalten; das zu erwartende Isopropylamino-benzanilid konnte in keinem Falle gewonnen werden. Auch wollte es trotz mehrfacher Abänderungen

⁷⁾ G. Lockemann u. W. Neumann, B. 80, 313 [1947].

⁸⁾ B. 16, 662 [1883].

⁹⁾ A. 236, 126 [1886].

¹⁰⁾ A. 252, 305 [1889].

der Versuchsbedingungen nicht gelingen, diese Verbindung nach dem Reduktions-Tropfverfahren¹¹⁾ aus 4-Nitro- oder 4-Amino-benzanilid und Aceton darzustellen.

C. Prüfung der Säurebeständigkeit von Propyliden- und Isopropyliden-phenylhydrazin.

Zur Prüfung der Haftfestigkeit der Propyliden- und der Isopropylidengruppe am Amino-Stickstoff des Phenylhydrazins wurde folgendermaßen verfahren: Alkoholische Lösungen der beiden isomeren Hydrazone von gleichem Gehalt wurden in einzelnen Proben von je 10 ccm mit je 10 ccm verd. Schwefelsäure bestimmten Gehalts versetzt, und zwar eine Versuchsreihe mit 0.1 n, eine andere mit 1.0 n H₂SO₄, so daß in den Mischungen jeweils 0.05 n und 0.5 n Säure vorhanden waren. Nach bestimmten Einwirkungszeiten (zwischen 1 Min. und 12 Stdn.) wurde die freie Säure mit Natronlauge und Methylorange als Indicator zurücktitriert. Aus den so ermittelten Werten ließ sich ohne weiteres berechnen, wieviel von dem gelösten Hydrazon unter der Einwirkung der Säure hydrolytisch in freies Phenylhydrazin einerseits und in Propylaldehyd und Aceton andererseits gespalten war. Die Ergebnisse sind in der Tafel zusammengestellt.

Tafel. Hydrolytische Spaltung von Propyliden- und Isopropyliden-phenylhydrazin in alkohol. Lösung unter der Einwirkung von 0.05 und 0.5 n H₂SO₄ bei Zimmertemperatur.

Einwirkungszeit	i. Lösg. von 0.05 n H ₂ SO ₄		i. Lösg. von 0.5 n H ₂ SO ₄	
	Propyliden-phenylhydrazin	Isopropyliden-phenylhydrazin	Propyliden-phenylhydrazin	Isopropyliden-phenylhydrazin
1 Min.	27.0 %	22.1 %	51.8 %	51.3 %
10 "	47.0 %	36.8 %	69.0 %	59.9 %
1 Stde.	54.4 %	49.2 %	86.3 %	71.3 %
3 Stdn.	71.7 %	70.8 %	99.2 %	79.8 %
12 "	71.7 %	70.8 %	99.2 %	85.5 %

Wie aus der Tafel hervorgeht, werden beide isomeren Hydrazone bereits innerhalb einer Minute in erheblichem Maße unter der Einwirkung von Säure hydrolytisch gespalten. Die Spaltung erfolgt aber beim Isopropyliden-phenylhydrazin immer langsamer als beim Propyliden-phenylhydrazin. Während das Propyliden-phenylhydrazin unter der Wirkung von 0.5 n H₂SO₄ bereits nach 3 Stdn. völlig zerlegt ist (99.2%), ist das Isopropyliden-phenylhydrazin in dieser Zeit erst bis zu 79.8% und auch nach 12 Stdn. nur bis 85.5% zerfallen. Somit kann die leichtere Bildung von *N'*-Benzoyl-Derivaten der unzersetzten Hydrazine nach dem Pyridinverfahren beim Propyliden-phenylhydrazin nicht auf eine größere Beständigkeit der aus dem Benzoylchlorid sich bildenden Salzsäure gegenüber zurückgeführt werden. Diese Erscheinung läßt sich wohl nur stereochemisch deuten.

D) Versuche mit Äthyliden-phenylhydrazin.

Darstellung von *N*-Äthyliden-*N'*-[2-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin. a) Pyridinverfahren: Zu einer auf dem Wasserbade erhitzten Lösung von 2 g Äthyliden-phenylhydrazin in 10 ccm trockenem Pyridium wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eine auf 80° erhitze Lösung von 3.5 g 2-Nitro-benzoylchlorid in 30 ccm über Natrium getrocknetem Toluol tropfenweise zugesetzt. Dabei schieden sich gewisse Mengen von 2-Nitro-benzoesäure-anhydrid an der Glaswandung aus. Nach Beendigung des Zusetzens wurde noch 1/4 Stde. auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das braune, ölige Reaktionsprodukt wiederholt mit Eiswasser gewaschen und in Äther gelöst. Nach wiederholter weiterer Behandlung mit Wasser sowie Äther und Tierkohle wurden schließlich hellgelbe Krystalle erhalten, die, wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Wasser kristallisiert, bei 110-111° schmolzen; sehr geringe Ausb., etwa 5%.

C₁₅H₁₃O₃N₃ (283.2) Ber. C 63.59 H 4.62 N 14.84 Gef. C 63.42 H 4.71 N 15.01.

b) Kondensationsverfahren: Eine Lösung von 2 g *N'*-[2-Nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin in 20 ccm Alkohol wurde mit 0.5 ccm Acetaldehyd versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trü-

¹¹⁾ G. Lockemann, B 75, 1911 [1942]; 80, 310 [1947].

bung versetzt; die ausgeschiedenen öligen Tropfen erstarrten allmählich krystallinisch. Aus Alkohol unter Zusatz von Wasser gelbliche Krystalle vom Schmp. 110–111°; Ausb. etwa 90%.

$C_{16}H_{13}O_3N_3$ (283.2) Ber. N 14.84 Gef. N 15.09.

E) Versuche mit Metylen-phenylhydrazin.

Für das aus Phenylhydrazin und Formaldehyd dargestellte Metylen-phenylhydrazin werden in der Literatur verschiedene Schmelzpunkte (zwischen 128 und 180°) angegeben¹²⁾. Dieses wechselnde Verhalten ist durch die verschiedene Polymerisierungsmöglichkeit der Formaldehydverbindungen zu erklären. Beim Behandeln mit Benzoyl- oder Nitrobenzoylchlorid in trockenem Pyridin wurden amorphe, hochschmelzende Produkte erhalten, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren und deren Verhalten auf eine weitgehende Polymerisation hindeuten. Jedoch ließen sich nach dem Kondensationsverfahren normale Benzoyl- und Nitrobenzoylverbindungen herstellen.

1.) Darstellung von *N*-Metylen-*N'*-benzoyl-*N'*-phenyl-hydrazin: 2 g *N'*-Benzoyl-*N'*-phenyl-hydrazin, in 10 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 1 ccm 40-proz. Formalin versetzt, ergaben nach 1-stdg. Stehen mit Wasser bis zur Trübung versetzt einen krystallinischen Niederschlag. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 135–136°; Ausb. 90%.

$C_{14}H_{12}ON_2$ (224.2) Ber. C 74.97 H 5.40 N 12.50 Gef. C 74.87 H 5.45 N 12.66.

2.) Darstellung der drei isomeren *N'*-Nitro-benzoyl-Derivate des *N*-Metylen-*N'*-phenyl-hydrazins: Sie erfolgt aus den drei isomeren *N'*-Nitrobenzoyl-phenyl-hydrazinen und Formaldehyd in der gleichen Weise wie unter 1.) beschrieben. Die krystallinischen Ausscheidungen wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und ergaben Ausbeuten von 80–85%.

N-Metylen-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin: Gelbliche Nadeln vom Schmp. 173° (sinternd bei 169°).

$C_{14}H_{11}O_3N_3$ (269.2) Ber. C 62.44 H 4.12 N 15.61 Gef. C 62.13 H 4.27 N 15.75.

N-Metylen-*N'*-[3-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin: Gelbliche Nadeln vom Schmp. 122–123°.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$ (269.2) Ber. C 62.44 H 4.12 N 15.61 Gef. C 62.32 H 4.18 N 15.61.

N-Metylen-*N'*-[2-nitro-benzoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin: Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol vom Schmp. 131–132°.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$ (269.2) Ber. C 62.44 H 4.12 N 15.61 Gef. C 62.13 H 4.20 N 15.56.

32. Georg Lockemann: Über die verschiedene Art der Darstellung von *N'*-Benzoyl- und *N'*-Nitrobenzoyl-Derivaten des *N'*-Phenyl-hydrazins.

[Aus der Chemischen Abteilung des Robert-Koch-Instituts, Berlin.]

(Eingegangen am 20. September 1948.)

Die nach dem Verfahren von O. Widman einerseits und nach dem Verfahren von G. Lockemann andererseits zur Darstellung von *N'*-Benzoyl- und *N'*-Nitrobenzoyl-*N'*-phenyl-hydrazinen erhaltenen Ausbeuten werden verglichen.

Um die Benzoylgruppe oder eine der drei isomeren Nitrobenzoylgruppen unter Anwendung der Säurechloride so in die Phenylhydrazin-Molekel einzuführen, daß sie nur von dem am Benzolkern haftenden Stickstoffatom gebunden werden, ist es notwendig, die freie Aminogruppe des Hydrazins zu schützen. Das kann auf zweierlei Weise geschehen:

O. Widman¹⁾ acetyliert zunächst die freie Aminogruppe und führt das *N*-Acetyl-*N'*-phenyl-hydrazin durch Erhitzen in Benzollösung mit dem Benzoylchlorid in *N*-Acetyl-*N'*-benzoyl- (oder nitrobenzoyl)-*N'*-phenyl-hydrazin über. Durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wird die Acetylgruppe hydrolytisch abgespalten und das gewünschte *N'*-Benzoyl- oder Nitrobenzoyl-*N'*-phenyl-hydrazin gewonnen.

¹²⁾ Walker, Journ. chem. Soc. London, **68**, 1282 [1895]; Schmp. 160–180°; H. u. A. Euler, B. **39**, 50 Anm. 1.; Schmp. 128°, 168.5°; K. Hess, B **48**, 2068 [1916]; Schmp. 156.5°. ¹⁾ B. **25**, 945 [1893].