

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

$C_{15}H_{15}O_3N_3$  (283.2) Ber. N 14.84 Gef. N 15.09.

#### E) Versuche mit Methylene-phenylhydrazin.

Für das aus Phenylhydrazin und Formaldehyd dargestellte Methylene-phenylhydrazin werden in der Literatur verschiedene Schmelzpunkte (zwischen 128 und 180°) angegeben<sup>12)</sup>. 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*-Methylene-*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*-Methylene-*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 Auscheidungen wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und ergaben Ausbeuten von 80–85%.

*N*-Methylene-*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*-Methylene-*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*-Methylene-*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. Widman<sup>1)</sup> 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.

<sup>12)</sup> 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°. <sup>1)</sup> B. **25**, 945 [1893].

Das von mir<sup>2)</sup> vorgeschlagene und mehrfach angewendete Darstellungsverfahren besteht in folgendem: Phenylhydrazin wird zunächst durch Einwirkung eines Aldehyds in Alkyliiden-phenylhydrazin übergeführt. Dieses wird in möglichst trockenem Pyridin unter Kühlung mit Benzoyl- oder Nitrobenzoylchlorid zu *N*-Alkyliiden-*N'*-benzoyl (oder *N'*-nitrobenzoyl)-*N'*-phenylhydrazin umgesetzt. Durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung wird die Alkyliidengruppe hydrolytisch abgespalten und das Hydrochlorid des *N'*-Benzoyl- oder *N'*-Nitrobenzoyl-*N'*-phenylhydrazins gewonnen.

Ein früher von A. Michaelis und Franz Schmidt<sup>3)</sup> angegebenes Darstellungsverfahren soll hier unberücksichtigt bleiben, da sich dabei nicht nur *N*-Benzoyl- oder Nitrobenzoyl-Derivate ergeben, sondern auch *N*- und *N,N'*-Derivate gebildet werden, so daß noch eine mühselige Trennung der verschiedenen Verbindungen notwendig ist. Außerdem ist die bei diesem Verfahren verwendete *N'*-Natrium-Verbindung des Phenylhydrazins bei Abwesenheit von Flüssigkeit selbstentzündlich.

Im Laufe der mit verschiedenen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen über Nitrobenzoylverbindungen und Vorgänge bei ihrer Reduktion<sup>4)</sup> wurden die beiden zuerst genannten Darstellungsverfahren vergleichsweise angewendet. Dabei haben sich bezüglich der Ausbeuten die in der Tafel zusammengestellten Werte ergeben.

Tafel. Ausbeuten bei der Darstellung von *N'*-Benzoyl-*N'*-phenylhydrazin und der drei isomeren *N'*-Nitrobenzoyl-*N'*-phenylhydrazine nach den Verfahren von

Säurerest	O. Widman		G. Lockemann	
	Schmp.	Ausbeute	Angew. Hydrazon	Ausbeute
Benzoyl-	69–70 <sup>o</sup>	20%	Aethyliden-	80%
2-Nitro-benzoyl-	99–100 <sup>o</sup>	80%	Aethyliden-	5%
3-Nitro-benzoyl-	128–129 <sup>o</sup>	50%	Aethyliden-	50%
4-Nitro-benzoyl-	141–142 <sup>o</sup>	30%	Aethyliden-	30%
			Isopropyliden-	60%

Bei den drei isomeren Nitrobenzoyl-phenylhydrazinen steigen und fallen also die Ausbeuten nach den beiden Verfahren gerade in umgekehrter Richtung.

Gelegentlich dieser Versuche wurden folgende bisher unbekannte Verbindungen dargestellt:

*N'*-[2-Nitro-benzoyl]-*N'*-phenylhydrazin: Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol vom Schmp. 99–100<sup>o</sup>.

$C_{13}H_{11}O_3N_3$  (257.2) Ber. C 60.68 H 4.32 N 16.34 Gef. C 60.56 H 4.36 N 16.45.

*N*-Acetyl-*N'*-[3-nitro-benzoyl]-*N'*-phenylhydrazin: Gelbliche Nadeln und Drusen aus 75-proz. Alkohol vom Schmp. 132–133<sup>o</sup>. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Äther.

$C_{15}H_{13}O_4N_3$  (299.2) Ber. C 60.19 H 4.39 N 14.04 Gef. C 60.11 H 4.41 N 14.18.

<sup>2)</sup> G. Lockemann, B. **43**, 2223 [1910].

<sup>3)</sup> B. **20**, 1713 [1887]; A. **252**, 310 [1889].

<sup>4)</sup> Mitteilungen I–VI: B. **75**, 1911 [1942]; **80**, 310, 479, 483 [1947]; **81**, 45 [1948]; **82**, 183 [1949].