

Beobachtungen über *aa*-Benzylphenylhydrazin

von

stud. phil. **Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Im zweiten Teile meiner Arbeit¹ »Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen«, in welchem ich die Darstellung des Benzylphenylglucosazons besprochen habe, wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich noch vor dem Ausfallen des Hydrazons bzw. Osazons stets Drusen gelblicher bis brauner Kristalle ausgeschieden haben. Diese Kristalle rührten von einer Substanz her, welche sich in dem käuflichen Benzylphenylhydrazin als Verunreinigung in Lösung befand und durch die Gegenwart von Alkohol zum Teile und zwar kristallinisch zur Ausscheidung gebracht wurde. Eine Probe des Benzylphenylhydrazins für sich, mit Alkohol versetzt, schied nämlich nach einigen Stunden eine nicht unerhebliche Menge schwachgelber, nadelförmiger Kristalle aus, die mit dieser Substanz identisch waren. Die Prüfung mehrerer anderer als chemisch rein von den Firmen Kahlbaum und Schuchardt bezogenen Benzylphenylhydrazin-Präparate hat gezeigt, daß diese Verunreinigung in allen untersuchten Proben enthalten war und zwar in der Höhe von 10 bis 20%. Das zu prüfende Präparat wurde in die berechnete Menge stark verdünnter Salzsäure eingetragen, wobei die Base als Chlorhydrat in Lösung ging, während eine braune zähe

¹ Monatshefte für Chemie, 25, Juni (1904).

Schmiere zurückblieb, die beim tüchtigen Durchschütteln fester wurde und sich durch Lösen in Äther vom Chlorhydrate der Base trennen ließ. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Äthers wurde die zurückgebliebene braunrote, ätherische Lösung mit ziemlich viel Alkohol versetzt und durchgeschüttelt, worauf sehr bald die Ausscheidung des Gelösten in noch gelblich gefärbten Kristallen begann. Nach ungefähr zwei Stunden wurden dieselben abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Die alkoholische Mutterlauge scheidet nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols weitere Mengen der Substanz aus, mitunter auch in Form eines braunen Öles, welches nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Mit Tierkohle aus heißem Alkohol umkristallisiert, nimmt die Substanz die Form weißer, seidenglänzender Nadeln an, welche bei 110 bis 111° schmelzen und den Schmelzpunkt bei nochmaligem Umkristallisieren nicht mehr ändern. Der Körper ist in Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe auf, hingegen verursachen Oxydationsmittel, wie PbO_2 oder CrO_3 , eine dunkelrotbraune Färbung der Lösung. Auch Eisessig nimmt die Substanz auf. Von verdünnter Salzsäure sowie von Kalilauge wird sie selbst beim Kochen nicht verändert. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten. Durch den positiven Ausfall der Reaktion von Lassaigne wurde Stickstoff nachgewiesen.

Die beobachteten Eigenschaften führten zu der Vermutung, daß es sich hier um das Benzylidenbenzylphenylhydrazon von der Formel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \rangle \text{N} - \text{N} = \text{C}_7\text{H}_6$ handeln könnte, welches bereits von Philipps¹ aus Benzylphenylhydrazin und Benzaldehyd erhalten und als ein bei 111° schmelzender Körper beschrieben worden ist. Zum Zwecke des Vergleiches wurde nun das Hydrazon synthetisch dargestellt und es hat sich auch in der Tat mit dem als Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins isolierten Produkte als vollkommen identisch

¹ Philipps, *Annalen*, 252, 289 (1889).

erwiesen. Der Mischungsschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung, sondern lag scharf bei 110 bis 111°. Nebenbei sei erwähnt, daß das Hydrazon in kaltem Alkohol nicht leicht löslich ist, wie dies Philipps irrthümlicherweise angibt, sondern ziemlich schwer.

0·2018 g Substanz gaben bei $b = 752 \text{ mm}$, $t = 17^\circ$; 18 *ccm* feuchten Stickstoffs:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$
N	10·2	9·8

Es lag wohl die Vermutung am nächsten, daß bei der Darstellung des Benzylphenylhydrazins aus Phenylhydrazin und Benzylchlorid letzteres durch Benzylidenchlorid verunreinigt gewesen sein mochte, was dann natürlich die Bildung des Hydrazons hätte zur Folge haben müssen. Ein Kontrollversuch hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Benzylchlorid, dem etwas Benzalchlorid zugefügt worden ist, sich aus dem Benzylphenylhydrazin das Hydrazon bildet. Doch mußte von dieser Annahme Abstand genommen werden, als sich gezeigt hatte, daß das Hydrazon auch entsteht, wenn bei der Darstellung des Benzylphenylhydrazins ein durch Fraktionierung vollkommen gereinigtes Benzylchlorid verwendet wird.

Um daher die Verhältnisse kennen zu lernen, unter denen diese Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins zu stande kommt, wurde eine größere Quantität der Base nach Minunni's Vorschrift¹ dargestellt. 2 Moleküle reinen Phenylhydrazins wurden mit einem Moleküle reinen Benzylchlorids unter Kühlung zusammengebracht und dann durch 4 Stunden im Ölbad auf 115 bis 120° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade wieder angewärmt und mit Wasser versetzt. Das als schweres Öl ungelöst gebliebene *aa*-Benzylphenylhydrazin wurde in Äther aufgenommen und aus diesem durch Schütteln mit verdünnter

¹ Minunni, *Gaz.*, 22 (2), 219.

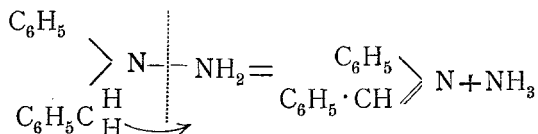
Salzsäure in Form seines Chlorhydrates abgeschieden. Der Äther, der jetzt nur die Verunreinigungen enthielt, wurde zum größten Teile abdestilliert und der Rückstand mit ziemlich viel Alkohol versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit das darin enthaltene Hydrazon krystallinisch ausschied. Nach Verarbeitung der Mutterlaugen konnte im ganzen über 15% an Hydrazon¹ konstatiert werden. Außerdem bildet sich das Hydrazon, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Base auf dem Wasserbade, insbesondere bei Gegenwart freier Salzsäure, ferner auch schon in der Kälte bei längerem Stehen des Salzes in salzsaurer Lösung.

Fällt man das Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins aus seiner Lösung mit konzentrierter Salzsäure aus, so scheidet es sich in schön weißen, langen Nadeln ab. Läßt man dieselben in diesem Zustande längere Zeit hindurch unter der Mutterlauge stehen, so kann man wahrnehmen, daß die Nadeln allmählich lichtbraun werden und zerfallen. Nach ungefähr 2 bis 3 Wochen findet sich dann an Stelle des Chlorhydrates nur Hydrazon vor. Daß sich letzteres auch durch Zersetzung der freien Base bildet, kann schon aus dem Umstande abgeleitet werden, daß dasselbe in allen käuflichen Präparaten in größerer Menge vorhanden war, von denen anzunehmen ist, daß sie mit Sorgfalt bereitet worden sind. Sicher ist dies der Fall bei einem vom Herrn Hofrat Professor Dr. Huppert in Prag in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Präparate, das er selbst, genau nach Vorschrift, vor fünf Jahren dargestellt hatte. Dieses Präparat enthielt, wohl weil es älter gewesen ist als die aus dem Handel bezogenen, die größte Quantität an dieser Verunreinigung und zwar zirka 45%. In diesem Präparate war sogar bereits ein Teil des Hydrazons in schönen Nadeln auskristallisiert, während die darüberstehende Base dunkelbraun gefärbt war.

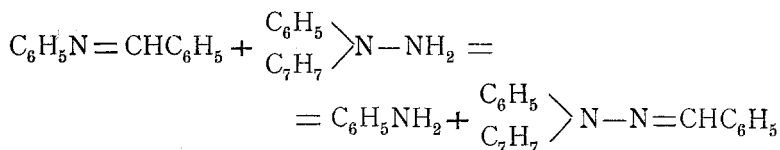
Ich habe mich nun bemüht festzustellen, in Folge welcher Umsetzung aus dem Benzylphenylhydrazin oder seinem chlor-

¹ Die nach der Theorie zu erwartende Menge Benzylphenylhydrazin = 100.

wasserstoffsauren Salze Benzylidenbenzylphenylhydrazon gebildet wird. Hierbei leitete mich folgender Gedankengang: Ein Molekül Benzylphenylhydrazin könnte sich nach der Gleichung



in Benzylidenanilin und Ammoniak zersetzen. Eine solche nur auf Wanderung eines Wasserstoffatoms beruhende Zersetzung kann wohl als möglich angesehen werden. Das entstandene Benzylidenanilin reagiert nun mit einem Molekül Benzylphenylhydrazin nach der Gleichung



indem sich Benzylidenbenzylphenylhydrazon und Anilin bildet. Eine solche Reaktion würde sich als Verdrängung des Anilinrestes im Benzylidenanilin durch Benzylphenylhydrazin ansehen lassen; sie könnte dem schon oft beobachteten Austausch der Oximidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest und von diesem gegen die Oximidogruppe an die Seite gestellt werden, Umsetzungen, die insbesondere vor zwei Jahren von Fulda¹ im hiesigen Laboratorium in großer Anzahl bewerkstelligt worden sind. Auch der von mir beobachtete Fall² der Verdrängung des Benzylphenylhydrazinrestes durch jenen des Phenylhydrazins in dem Benzylphenylglucosehydrazon gehört in die gleiche Kategorie von Vorgängen. Es war also zunächst festzustellen, ob Benzal-anilin in diesem Sinne mit Benzylphenylhydrazin reagiere.

Bringt man Benzylidenanilin und Benzylphenylhydrazin in ungefähr molekularen Mengenverhältnissen zusammen, so reagieren sie beinahe momentan und es entsteht in nahezu

¹ Fulda, Monatshefte für Chemie, 23, 907 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 25, Juni (1904).

theoretischer Ausbeute das Benzalbenzylphenylhydrazon. Diese Reaktion erfolgt in gleicher Weise auch dann, wenn man alkoholische Lösungen beider Bestandteile kalt zusammenbringt. Diese Beobachtung reicht natürlich nicht aus, um die Richtigkeit obiger Annahme behaupten zu können. Bei der großen Leichtigkeit, mit welcher sich Benzalanilin mit Benzylphenylhydrazin zu Hydrazon umsetzt, war es nicht zu erwarten, daß es gelingen könnte, ersteres in den unreinen Präparaten des Benzylphenylhydrazins nachzuweisen. Hingegen war es meine Aufgabe, die Gegenwart von Anilin und Ammoniak darzutun, um eine Bestätigung für meine Vermutung betreffend den Reaktionsverlauf zu finden. Um diese beiden Produkte nachzuweisen,¹ wurde das stark salzsaure Filtrat vom Chlorhydrate des Benzylphenylhydrazins, in dem sich diese leichter löslichen Bestandteile, nämlich Salmiak und salzsaures Anilin vorfinden sollten, zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Kalilauge alkalisch gemacht und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillate wurde zwar Ammoniak nachgewiesen, während der Nachweis von Anilin nicht sicher gelang.

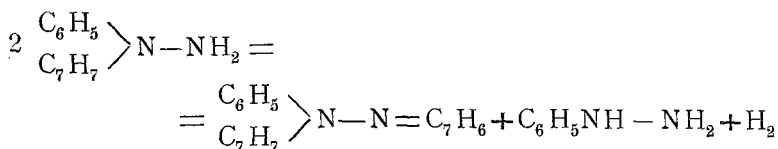
Hingegen konnte Phenylhydrazin in nicht unbeträchtlicher Menge mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wurde daher von einer weiteren Untersuchung auf Anilin Abstand genommen, da unter diesen Verhältnissen das etwaige Vorhandensein desselben nicht mehr als Beweis für die Richtigkeit der obigen Annahme hinsichtlich des Umsetzungsvorganges gelten kann. Bekanntlich liefert ja auch Phenylhydrazin bei der Zersetzung Anilin und Ammoniak.

Es galt nun festzustellen, ob das Phenylhydrazin in dem untersuchten Präparate von der Darstellung her etwa zurückgeblieben war, was ich für weniger wahrscheinlich hielt, da das Präparat mit Sorgfalt hergestellt worden ist, oder ob es sich aus dem Benzylphenylhydrazin neben dem Hydrazon auch Phenylhydrazin bildet.

¹ Hiebei wurde das bereits erwähnte Huppert'sche Präparat verwendet, aus dem vorher das Hydrazon abgeschieden worden ist.

Zu diesem Zweck wurde reines Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins (Smp. 167°) unter ziemlich konzentrierte Salzsäure der Umsetzung überlassen, das entstandene Hydrazon abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei tatsächlich eine große Menge salzsauren Phenylhydrazins (Smp. 240°) erhalten wurde.

Daraus war ersichtlich, daß sich die Umwandlung des Benzylphenylhydrazins in einem andern Sinne vollziehen müsse, als oben angenommen worden war. Die Umsetzung erfolgt daher in der Weise, daß sich neben dem Hydrazon noch Phenylhydrazin bildet. Es scheint demnach die Zersetzung im Sinne der nachstehenden Gleichung zu erfolgen:



Der hiebei auftretende Wasserstoff könnte auf jede der in der Gleichung vorkommenden Substanzen reduzierend einwirken, wobei die entsprechenden Reduktionsprodukte in geringer Menge entstehen würden.

Darstellung von reinem Benzylphenylhydrazin.

Meine Erfahrungen haben mich gelehrt, daß man nur frisch bereitetes oder, falls ein älteres Präparat vorliegt, neuerdings einem Reinigungsverfahren unterworfenen Benzylphenylhydrazin anwenden sollte. Um möglichst reines, hydrazonfreies Benzylphenylhydrazin zu erhalten, wird die nach Minunni dargestellte Base nochmals in der berechneten Menge stark verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert, das Chlorhydrat mit konzentrierter Salzsäure gefällt, abgesaugt, in etwas angesäuertem Wasser gelöst, mit Äther ausgeschüttelt und aus der wässerigen Lösung die Base mit überschüssiger Kalilauge frei gemacht. Diese wird sodann in Äther aufgenommen und die Lösung über festem Ätzkali getrocknet. Alle diese Operationen haben ohne langen Verzug zu geschehen. Die jetzt fast reine Base wird durch vollständiges Abdestillieren des Äthers als beinahe farbloses Öl gewonnen. Im Vakuum bei

einem Drucke von 38 *mm* läßt es sich bei 216 bis 218° vollständig unzersetzt destillieren.¹ Ein Tropfen desselben, mit Benzaldehyd zusammengebracht, lieferte sofort Benzylidenbenzylphenylhydrazon. In der Kältemischung wurde die destillierte Base zäher, ohne jedoch zu erstarren. Das »kristallinische Benzylphenylhydrazin«, welches Philipps² erhalten haben will, dürfte wohl etwas anderes gewesen sein. Ein Teil der reinen Base, bei Luftdruck erhitzt, begann bei 185° zu sieden, wobei jedoch starke Ammoniakentwicklung stattfand, während das Destillat ein wenig nach Benzaldehyd roch und nach einigen Tagen eine braunrote Färbung annahm. Der Rückstand im Fraktionierkölbchen wurde beim Erkalten fest und schmolz unscharf bei 137 bis 145°. Es war daher bei der Destillation unter Atmosphärendruck Zersetzung eingetreten. Liegen stark gelb gefärbte oder gar rotbraune Benzylphenylhydrazin-Präparate vor, so sind dieselben vor Gebrauch in der oben angegebenen Weise zu reinigen. Frei von Hydrazon ist das Präparat, wenn es sich in verdünnter Salzsäure klar löst, ohne daß eine gefärbte Schmiere zurückbleibt. Auch die Färbung der Base selbst ist ein wichtiges Kriterium für deren Reinheit.

Der Umstand, daß es bis jetzt nicht bekannt war, daß Benzylphenylhydrazin, oft sogar in hohem Grade, durch das Hydrazon verunreinigt ist, hat bereits zu Irrtümern Anlaß gegeben.

So erhielt Minunni³, als er das Semikarbazid des Benzylphenylhydrazins darzustellen versuchte, statt desselben eine Substanz, deren Konstitution er nicht ermitteln konnte, da er sie für ein Reaktionsprodukt des Benzylphenylhydrazins mit

¹ Bei der Analyse dieses Präparates gaben 0.1970 *g* Substanz bei $b = 741 \text{ mm}$, $t = 24^\circ$, 25 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$
N.....	14.23	14.1

² Philipps, *Annalen*, 252, 288.

³ Minunni, *Gaz.* 27 (2), 243.

Harnstoff gehalten hat. Er schreibt zwar dieser Substanz die empirische Formel $C_{39}H_{34}N_4$ zu, doch weisen die von ihm beschriebenen Eigenschaften darauf hin, daß er nichts anderes als das in Rede stehende Hydrazon vor sich hatte, welches entweder in dem angewendeten Benzylphenylhydrazin bereits enthalten war und nach dem Versetzen mit Alkohol sich ausgeschieden hatte oder auch beim Erhitzen des Benzylphenylhydrazins mit Harnstoff, jedoch ohne dessen Mitwirkung entstanden sein konnte. Ganz besonders maßgebend dafür, daß Minunni es mit dem Hydrazon zu tun hatte, ist die von ihm mitgeteilte Analyse seiner Substanz:

In 100 Teilen:

	Minunni fand	Berechnet für das Hydrazon $C_{20}H_{18}N_2$
C.....	83·82	83·91
H.....	6·1	6·29
N.....	10·08	9·8

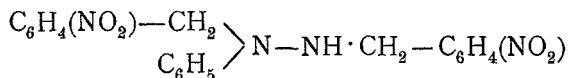
Nach den von mir angestellten Versuchen, wobei ich mit gereinigtem Benzylphenylhydrazin, sonst aber unter denselben Umständen wie Minunni gearbeitet habe, erhielt ich bei der Reaktion mit Harnstoff eine andere Substanz, welche bei 128° schmolz. Bei Steigerung der Temperatur trat auch nicht, wie bei Minunni, Verharzung ein, sondern es resultierte ein weißer Körper vom Schmelzpunkte 168° . Die Untersuchung dieser Substanzen ist im Gange und die Resultate derselben sollen demnächst veröffentlicht werden.

Auch Philipps¹ dürfte einem ähnlichen Irrtume verfallen sein. Bei der Darstellung des Diphenyldibenzyltetrazons erhielt er eine Substanz vom Schmelzpunkte 109° , die er für das erwartete Tetrazon hielt, die wohl aber wieder nichts anderes als das Hydrazon gewesen sein dürfte, da das Tetrazon nach Minunni² bei 143 bis 144° schmilzt, eine Angabe, die ich an einem von mir bereiteten Präparate bestätigt fand.

¹ Philipps, An. 252, 290.

² Minunni, Gaz., 22 (2) 224 (1892).

Vor etwa 12 Jahren haben Paal und Bodewig¹ bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin neben dem *aa-o*-Nitrobenzylphenylhydrazin auch einen Körper erhalten, den die beiden Forscher als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin auffaßten und ihm die Formel



zuschreiben.

Nach dem vorstehend Dargelegten ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß dieser Körper das um 2 Wasserstoffatome ärmere *o*-Nitrobenzyliden-*o*-nitrobenzylphenylhydrazon gewesen ist.

Die von den genannten Autoren ausgeführte Analyse des Körpers paßt viel besser für die Formel des Hydrazons als für die von jenen angenommene, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$	Berechnet für das Hydrazon $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$
C	63·87	63·49	63·8
H	4·57	4·76	4·3
N	15·03	14·82	14·9

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. Guido Goldschmiedt, unter dessen Leitung ich die Untersuchungen durchgeführt habe, seine ausgezeichnete Unterstützung in Rat und Tat in vollstem Maße angedeihen lassen, wofür ich ihm hiemit meinen innigsten Dank sage.

¹ Paal und Bodewig B., 25, 2902.