

Über die Einwirkung von Benzylchlorid, *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid auf Phenyl- hydrazin und *p*-Bromphenylhydrazin

von

stud. phil. **Otto Flaschner.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1905.)

Bei der Einwirkung von Alkyl- oder Alkarylhalogenen¹ oder deren Substitutionsprodukten auf Phenylhydrazine ist die Möglichkeit zur Bildung symmetrischer und asymmetrischer Phenylhydrazine gegeben. Nach den bisherigen Erfahrungen wurden bei solchen Reaktionen der Hauptmenge nach immer letztere erhalten. Neben diesem Produkte der Hauptreaktion werden jedoch gewöhnlich auch andere beobachtet, welche Nebenreaktionen ihre Entstehung verdanken. E. Fischer² hat beispielsweise bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin die Bildung von Diäthylphenylazoniumbromid, asymmetrischem und symmetrischem Äthylphenylhydrazin beobachtet. Derselbe Forscher³ erhält bei der Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin als Hauptprodukt das symmetrische Allylphenylhydrazin, während die Anwesenheit der sekundären asymmetrischen Base nicht mit Sicherheit bestätigt wird. A. Michaelis und C. Claessen⁴ haben jedoch diese Anschauung widerlegt und nachgewiesen, daß bei obiger Einwirkung der Hauptmenge nach das asymmetrische Hydrazin

¹ Nomenklatur im Sinne Vorländer's, J. pr. Ch., 59, 248.

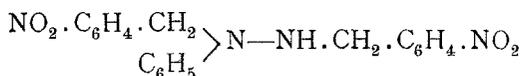
² Annalen, 199, 325 (1879).

³ Annalen, 239, 196 (1887).

⁴ Berl. Ber., 22, 2238 (1889).

gebildet wird. Nach A. Reissert und W. Kayser¹ entsteht bei der Einwirkung von Chloressigsäureester auf Phenylhydrazin der asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäureester. Paal und Bodewig² haben bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin als Hauptprodukt das asymmetrische *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin in einer Ausbeute von 50 bis 60% erhalten, als Nebenprodukte:

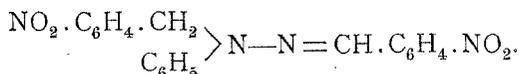
1. einen bei 128° schmelzenden Körper (20 bis 30%), dem sie als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin die Formel



zuschreiben, und

2. einen bei 154° schmelzenden Körper in einer Ausbeute von 5%, dem sie als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ erteilen und der nach Ansicht der Autoren durch einen nebenbei verlaufenden Oxydationsprozeß aus dem symmetrischen Nitrobenzylphenylhydrazin entstanden sein soll.

Vor kurzer Zeit hat nun R. Ofner³ im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht, daß käufliches Benzylphenylhydrazin stets Benzylidenbenzylphenylhydrazon enthält. Er hat festgestellt, daß dieses Hydrazon bei der Darstellung der sekundären Base stets in erheblichen Mengen gebildet wird und daß es auch durch spontane Umsetzung von Benzylphenylhydrazin unter gleichzeitiger Bildung von Phenylhydrazin entsteht. Aus diesem Anlasse hat Ofner die Vermutung ausgesprochen, daß der von Paal und Bodewig als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin aufgefaßte Körper das um 2 Wasserstoffatome ärmere *o*-Nitrobenzyliden-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazon sei:



¹ Berl. Ber., 24, 1519 (1891).

² Berl. Ber., 25, 2896 (1892).

³ Monatshefte für Chemie, 25, 593 (1904).

Zugleich macht er darauf aufmerksam, daß die Analyse des Körpers für diese Formel besser stimme, als für die von Paal und Bodewig angenommene.

Herr Prof. Goldschmiedt hat mir nun die Aufgabe gestellt, die Entscheidung zwischen diesen Ansichten zu treffen, die Bildung analoger Körper in anderen Reihen zu prüfen und womöglich eine Erklärung der Bildung dieser Nebenprodukte zu ermitteln.

Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin.

Nach der wenig abgeänderten Vorschrift von Paal und Bodewig¹ wurden 2 Moleküle Phenylhydrazin mit dem fünf-fachen Volumen absoluten Alkohols gemischt, 1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid eingetragen und am Rückflußkühler 4 Stunden erhitzt. Nach ungefähr einer Viertelstunde macht sich der Eintritt der Reaktion durch immer reichlichere Abscheidung perlmutterglänzender Blättchen von salzsaurem Phenylhydrazin bemerkbar, während sich die Flüssigkeit tief dunkel färbt. Nach beendeter Reaktion gießt man das Reaktionsgemisch in heißes Wasser, dem man Essigsäure und Natriumacetat zugesetzt hat. Die Reaktionsprodukte fallen größtenteils als dunkles Öl zu Boden, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt; ein kleiner Anteil bleibt in der wässerigen Lösung suspendiert und wird derselben durch Äther entzogen. Die wässerige Lösung enthält nur noch essigsaures Phenylhydrazin. Der Kristallkuchen wird in Äther gelöst, die Lösung mit der erst-erhaltenen vereinigt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann trockene Salzsäure eingeleitet, wodurch nur das gebildete

as.-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin zufolge seiner basischen Eigenschaften als Chlorhydrat in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlages zur Ausscheidung gebracht wird. Der Niederschlag wird auf breiter Saugplatte rasch abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen. Die mit Alkalien frei gemachte Base hatte die von Paal und Bodewig beobachteten Eigenschaften. Das rot gefärbte ätherische Filtrat,

¹ Berl. Ber., I. c.

welches die zwei oben als Nebenprodukte bezeichneten Körper enthält, wird zur Entfernung der Salzsäure öfters mit wenig Wasser ausgeschüttelt und sodann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Hierauf wird filtriert und der Äther zum größten Teile abdestilliert. Beim Erkalten kristallisiert zunächst in kleinen kompakten Warzen in sehr schlechter Ausbeute ein dunkelroter Körper aus. Er wies, nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, die Eigenschaften des von Paal und Bodewig als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol bezeichneten Körpers vom Schmelzpunkt 154° auf, dem jedoch, wie sich später gezeigt hat, eine andere Konstitution zukommt. Von größtem Interesse war für mich der bei längerem Stehen in reichlichen Mengen aus dem ätherischen Filtrate auskristallisierende rote Körper, welcher nach oftmaligem Umkristallisieren aus Eisessig auf den konstanten Schmelzpunkt zirka 126° gebracht wurde.¹ Dieser nunmehr vollkommen reine Körper, welcher die Farbe des roten Quecksilberjodids besitzt, hatte die von Paal und Bodewig dem vermeintlichen Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin zugeschriebenen Eigenschaften. Die Frage, ob nun dieser Körper entsprechend der von Ofner ausgesprochenen Vermutung ein Hydrazon sei, konnte leicht entschieden werden: 2·5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 4·2 g *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin wurden in zirka 100 g Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Es scheidet sich ein dunkles Öl ab, welches beim Erkalten zu einem Kristallklumpen erstarrt. Dieser wird aus Alkohol oder besser aus Eisessig umkristallisiert. Rote Kristalle, welche bei zirka 126° schmelzen und in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften vollkommen mit dem von Paal und Bodewig als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin bezeichneten Körper übereinstimmen. Zur Identifizierung wurden drei Schmelzpunktsröhrchen gleichzeitig in demselben Bade erhitzt, von denen das eine das synthetisch dargestellte Hydrazon, das zweite den irrtümlich als Bis-*o*-Nitrobenzylphenyl-

¹ Bei diesen leicht zersetzlichen Substanzen wurde die Schmelzpunktsbestimmung in der Weise ausgeführt, daß das Bad auf eine zirka 20° unter dem vermutlichen Schmelzpunkt liegende Temperatur vorgewärmt wurde, ehe das Schmelzpunktsröhrchen eingetragen wurde. Die in der Klammer beigefügten Zahlen stellen die korrigierten Schmelzpunkte (Faden im Bade) vor.

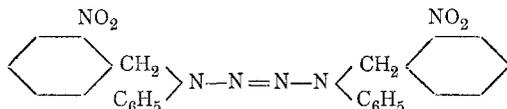
hydrazin bezeichneten Körper, das dritte ein Gemenge beider enthält. Alle drei schmolzen bei 126°. Der Körper ist daher *o*-Nitrobenzylphenyl-*o*-Nitrobenzalhydrazon:



Die Hydrazonbildung war also in diesem Falle mit derselben Sicherheit nachgewiesen wie im zitierten Falle Ofner's.

Oxydation des sekundären Hydrazins mit Eisenchlorid.

Di-*o*-Nitrobenzylidiphényltetrazon. Aus dem von Paal und Bodewig entdeckten *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin versuchte ich das Tetrazon darzustellen. Es standen zwei Oxydationsmittel, nämlich Eisenchlorid und Quecksilberoxyd zur Verfügung. Zunächst wurden nach der Vorschrift E. Fischer's¹ 2 g der sekundären Base in eine Lösung von 3 g Eisenchlorid in 200 g Wasser unter Kühlung und Schütteln allmählich eingetragen, sodann das Ganze eine Stunde unter zeitweisem Schütteln gekühlt. Die am Boden des Gefäßes liegende Base verschwindet, während die Lösung, die sich grün färbt, rotgelbe Flocken abscheidet. Diese werden nun von der Flüssigkeit getrennt und mehrmals mit heißem Benzol ausgezogen, das hierbei eine dunkelrote Farbe annimmt. Beim Einengen der Benzollösung kristallisiert das Tetrazon aus, dem folgende Konstitution zukommt:



Gelbe flache Prismen vom Zersetzungspunkt 170 bis 171° (korr. 174 bis 175°), welche aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert werden können, schwer löslich in Alkohol und Äther. Ausbeute 50 bis 60% der Theorie.

I. 0·1491 g Substanz ergaben bei 739·5 mm, $t = 21\cdot2^\circ$ 23·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

II. 0·1687 g Substanz ergaben 0·4013 g CO_2 und 0·0704 g H_2O .

¹ Annalen, 190, 182 (1878).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{22}N_6O_4$
	I	II	
C.....	—	64·88	64·73
H.....	—	4·64	4·56
N.....	17·4	—	17·4

Oxydation des sekundären Hydrazins mit Quecksilberoxyd.

Die Darstellung des Tetrazons wurde auch mit Quecksilberoxyd¹ versucht.² Eine gewogene Menge der sekundären Base wird in Benzol gelöst, abgekühlt und unter beständiger Kühlung gelbes Quecksilberoxyd so lange unter Umrühren in kleinen Portionen eingetragen, bis keine Schwärzung des Quecksilberoxyds mehr eintritt. Hierauf wird von den Quecksilberverbindungen abfiltriert und der Rückstand öfters mit heißem Benzol nachgewaschen. Die dunkelrot gefärbten Filtrate werden vereinigt und eingeengt. Bei längerem Stehen kristallisiert ein Körper aus, der vom oben beschriebenen Tetrazon gänzlich verschieden ist:³ Dunkelrote Prismen, welche in Äther und Alkohol löslich sind und aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert, den Schmelzpunkt 154° besitzen.

Die Erscheinung hat ihr vollkommenes Analogon in einem Körper, welchen Michaelis und Claessen⁴ und später Michaelis und Luxembourg⁵ bei der Einwirkung von

¹ Dieses bereitet man zweckmäßig frisch, indem man eine Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt, das gelbe Quecksilberoxyd absitzen läßt, öfters mit Wasser dekantiert, mit Alkohol schüttelt und zur Trockene absaugt.

² E. Fischer, *Annalen*, 190, 167 (1878).

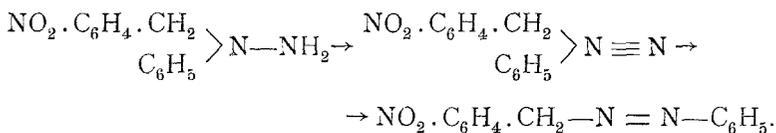
³ Es sei erwähnt, daß auch mit Quecksilberoxyd Tetrazonbildung gelang. Die Base wurde in Chloroform gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Quecksilberoxyd wenige Minuten unter Kühlung geschüttelt. Die Flüssigkeit wird abfiltriert, abgedampft und mit Alkohol aufgenommen. Es scheidet sich Tetrazon ab. Die Annahme, daß das Tetrazon das primäre Einwirkungsprodukt des Quecksilberoxyds auf die Base sei, wäre deshalb doch nicht zutreffend, weil in Chloroform gelöstes Tetrazon von Quecksilberoxyd nicht angegriffen wird; die beiden Reaktionen verlaufen demnach nebeneinander.

⁴ Berl. Ber., 22, 2235 (1889).

⁵ Berl. Ber., 26, 2174 (1893).

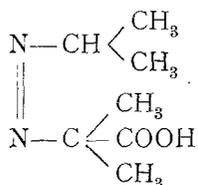
Quecksilberoxyd auf asymmetrisches Allylphenylhydrazin beobachtet haben. Während die Oxydation mit Eisenchlorid zum Tetrazon führte, erhielten sie durch Einwirken von Quecksilberoxyd ein gelbes Öl, dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde, von dem jedoch angenommen wird, daß es entweder ein Pyrazolderivat oder mit noch größerer Wahrscheinlichkeit die Azoverbindung $C_6H_5-N=N-C_3H_5$ sei, welche durch Umlagerung aus einer labilen Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix} > N \equiv N$ entstanden sein dürfte.

Diese Erklärungsweise, auf meinen Fall angewendet, würde zu folgendem Reaktionsverlauf führen:



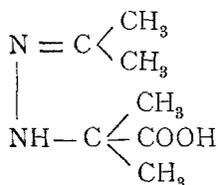
Letzterer Körper aber, als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol anzusprechen, müßte mit dem von Paal und Bodewig und auch von mir bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin gefundenen Nebenprodukt identisch sein. Eine Vergleichung der Eigenschaften beider Körper, sowie der Mischungsschmelzpunkt ergaben zweifellos ihre Identität. Weitere Untersuchungen ergaben jedoch, daß die Auffassung des Körpers als Azoverbindung unrichtig ist.

Thiele und Heuser¹ haben aus der Unbeständigkeit der Azoverbindung



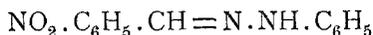
und ihrer sofortigen Umlagerung in die Acetonverbindung der Hydrazinisobuttersäure:

¹ Annalen, 290, 9 (1895).



und auf Grund anderer beobachteter ähnlicher Fälle¹ die Behauptung aufgestellt, daß der »Atomkomplex —N=N—CH— nicht existenzfähig sei, sondern sich sofort in die Hydrazonform —NH—N=C umwandle«. Hiedurch veranlaßt, hat E. Fischer² das von ihm dargestellte Azophenyläthyl³ einer neuerlichen Untersuchung unterzogen und gefunden, daß diese Verbindung und somit der Atomkomplex —N=N—CH tatsächlich stabil sei, jedoch durch kalte, konzentrierte Mineralsäuren in das Hydrazon überführt werde.

Nun könnte der von mir mit Quecksilberoxyd aus *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin dargestellte Körper, welcher, wie bereits erörtert, mit dem von Paal und Bodewig als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol angesprochenen identisch ist, nach dem von Thiele und Heuser entwickelten Reaktionsschema den Atomkomplex N=N—CH enthalten; es erschien aber durchaus möglich, daß dieser durch Umlagerung der doppelten Bindung zum *o*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon



geführt habe. Dieses Hydrazon schmilzt nach übereinstimmenden Beobachtungen⁴ bei 153°, welche Temperatur dem von Paal und Bodewig angegebenen und von mir bei der mit Quecksilberoxyd erhaltenen Verbindung beobachteten Schmelzpunkt 154° bedenklich nahe liegt. Eine Vergleichung aller drei Körper ergab, auch die Mischungsschmelzpunkte zeigten keine Depression, vollkommene Identität. Der oben angegebene

¹ Elbers, *Annalen*, 227, 354 (1885). — v. Miller und Plöchl, *Berl. Ber.*, 25, 2067 (1892).

² *Berl. Ber.*, 29, 793 (1896).

³ *Annalen*, 199, 328 (1879).

⁴ Beilstein, IV, 751.

Reaktionsverlauf bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd führt somit von der intermediär angenommenen Azoverbindung zum Hydrazon weiter.

Eine weitere Bestätigung des ohnehin unanfechtbaren Beweises, daß der in Rede stehende Körper *o*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon ist, ergibt sich aus dessen Reduktion, die schon von Paal und Bodewig ausgeführt worden ist. Sie gelangten dabei zu einem zwischen 218 bis 220° schmelzenden weißen Körper, dessen »empirische Formel zwar der des *o*-Amidobenzylazobenzols entspricht, der jedoch jedenfalls nicht damit identisch ist, denn eine derartige Verbindung müßte voraussichtlich gefärbt sein«. Wenn jedoch, wie im Vorstehenden bewiesen worden ist, der von Paal und Bodewig gefundene Körper *o*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon ist, so ist anzunehmen, daß dessen Reduktion zum *o*-Amidobenzylidenphenylhydrazon geführt habe, das nicht gefärbt sein muß. Dieses Hydrazon ist bereits von Elias und Friedländer¹ synthetisch dargestellt worden; der von den Genannten beobachtete Schmelzpunkt 222° wurde von Gabriel und Leupold² auf 217·5 bis 220° berichtigt, während das Reduktionsprodukt von Paal und Bodewig sich bei 218 bis 220° verflüssigte, so daß nicht bezweifelt werden kann, daß die genannten Forscher *o*-Amidobenzylphenylhydrazon in Händen hatten.

Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin.

Analoge Resultate wie bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid ergaben sich auch bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin. Nach vierstündigem Kochen, wobei sich salzsaures Phenylhydrazin ausscheidet, wurde die alkoholische Reaktionsmasse in essigsäures Wasser gegossen. Das dunkelrote Öl, das sich ausscheidet, erstarrt leicht zu Kristallen. Zunächst wird die überstehende Flüssigkeit nach dem Erkalten ausgeäthert; auch der dunkelrote Kristallkuchen wird mit Äther behandelt, in welchem sich ein ihn dunkelrot färbender Körper löst, während ein gelber Rückstand

¹ Berl. Ber., 25, 1753 (1892).

² Berl. Ber., 31, 2186 (1898).

übrig bleibt, der sich nur mäßig in Äther löst. Dieser Rückstand erwies sich, wie später gezeigt wird, als freie sekundäre Base. Die ätherischen Lösungen werden vereinigt und mit geglühtem Natriumsulfat entwässert. Beim Einleiten von trockener Salzsäure fällt das

Chlorhydrat des *as-p*-Nitrobenzylphenylhydrazins in voluminösen Flocken aus. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man weiße, durchsichtige, quadratische Prismen, welche sich bei 194° (korr. 198°) zersetzen. Es ist nur in warmem Wasser, unter teilweiser Hydrolyse, mäßig löslich.

0·3270 g Substanz ergaben 0·1691 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_3O_2Cl$
Cl.	12·8	12·7

Aus dem Chlorhydrat wird die freie Base durch verdünnte Kalilauge in der Kälte zunächst als weiche Masse abgeschieden; sie erstarrt bald in Kristallklumpen, die, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 92° (korr. 95°) liefern. Der oben erwähnte Rückstand, aus Alkohol umkristallisiert, erwies sich einem Mischungsschmelzpunkt zufolge als freie Base, welche im angewandten Äther nur teilweise löslich war. Die Analyse der Substanz lieferte die dem

p-Nitrobenzylphenylhydrazin entsprechenden Prozentzahlen. Die Ausbeute ergab in einem kontrollierten Falle 72·5% der theoretischen Menge.

I. 0·1876 g der Substanz ergaben bei $b = 736\cdot6$, $t = 20^{\circ}$ $29\cdot8\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

II. 0·1921 g Substanz ergaben 0·4523 g CO_2 und 0·0906 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_3$
	I	II	
C	—	64·21	64·19
H	—	5·23	5·35
N	17·6	—	17·3

Die rot gefärbte ätherische Lösung wird nunmehr zur Entfernung von Salzsäure oftmals mit wenig Wasser geschüttelt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und hierauf drei Viertel des Äthers abdestilliert. Bei längerem Stehen in der Kälte kristallisiert aus dem Destillationsrückstand ein gelber Körper in Warzen aus, welcher, aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, unscharf bei 128° (korr. 132°) schmolz. Besonders bei langsamem Auskristallisieren aus heißem Eisessig wurden wohlausgebildete, nadelförmige Kristalle erhalten. Es war in Analogie zur ersten Versuchsreihe zu erwarten, daß dieser Körper das

p-Nitrobenzylphenyl-*p*-Nitrobenzylidenhydrazon sei.

0.1519 g Substanz ergaben bei $b = 740$ mm, $t = 20^{\circ}$ 20.45 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N_4$
N	14.99	14.89

Die Ausbeute an diesem Hydrazon betrug 5% der theoretischen Menge, welche aus der angewandten Menge *p*-Nitrobenzylchlorid erhalten werden könnte.

Zur Identifizierung wurde die synthetische Darstellung dieses Hydrazons versucht: Ein Molekül des oben beschriebenen *p*-Nitrobenzylphenylhydrazins und ein Molekül *p*-Nitrobenzaldehyd werden in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde rückfließend erhitzt. Das Hydrazon scheidet sich bald aus, da es in Alkohol nur mäßig löslich ist. Aus Eisessig umkristallisiert, stimmen diese gelben Kristalle, ihrem Aussehen und Schmelzpunkte nach, mit obigem Körper überein. Der Mischungsschmelzpunkt ergab die Identität beider. Aus der dunkelrot gefärbten ätherischen Flüssigkeit, aus welcher bereits Base und Hydrazon abgeschieden waren, scheidet sich bei längerem Stehen und teilweisem Verdunsten des Äthers ein dunkelroter Körper ab, welcher, aus Alkohol oder besser heißem Eisessig umkristallisiert, Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 155° (korr. 159 bis

160°) darstellte. Ausbeute 4% der Theorie. In Anlehnung an Paal und Bodewig's Interpretation hielt ich den Körper anfangs für *p*-Nitrophenylmethanazobenzol. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte eine diesem Körper zukommende empirische Zusammensetzung.

0·1557 g Substanz ergaben bei $b = 750 \text{ mm}$, $t = 22^\circ$ $24\cdot4 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$
N	17·5	17·4

Nach den Erfahrungen, welche ich jedoch dann beim angeblichen *o*-Nitrophenylmethanazobenzol machte, denen zufolge der vermutliche Azokörper sich als das diesem isomere Hydrazon darstellte, wurde auch in diesem Falle ein Vergleich mit dem synthetischen *p*-Nitrobenzylidenphenylhydrazon angestellt. Der Mischungsschmelzpunkt 154 bis 155° (korr. 159 bis 160°) zeigte keine Depression; somit war die Identität beider Körper nachgewiesen.

Einwirkung von Benzylchlorid auf *p*-Bromphenylhydrazin.

p-Bromphenylhydrazin und Benzylchlorid wurden in den üblichen Mengenverhältnissen in absolut alkoholischer Lösung 4 bis 5 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Erst nach längerer Zeit schieden sich wenige schüppchenförmige Kristalle ab, infolge der größeren Löslichkeit des salzsauren Bromphenylhydrazins in warmem Alkohol. Das Reaktionsgemenge wurde wieder in heißes Wasser eingetragen, welchem Natriumacetat und Essigsäure zugesetzt waren. Es scheidet sich ein hellbraunes Öl ab, welches auch nach dem Abkühlen nicht erstarrt. Die Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, welcher das Öl leicht aufnimmt. Die wässrige Flüssigkeit enthält salzsaures Bromphenylhydrazin. Die ätherische Lösung wird mit geblühtem Natriumsulfat getrocknet, hierauf trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach fünf Minuten fällt ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, welcher vom Äther geschieden wird. Er ist in

Alkohol außerordentlich leicht löslich. Das Umkristallisieren gelingt, wenn man eine konzentrierte Lösung des Körpers in wenig heißem, absolutem Alkohol herstellt und rasch in eine größere Menge trockenen Äthers unter Umrühren einträgt. Man erhält nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation blendendweiße Nadeln, das

Chlorhydrat des *as.-p*-Bromphenylbenzylhydrazins, welche sich bei 178° (korr. 182°) zersetzen. Die Ausbeute beträgt 65% der theoretischen Menge.

0·2844 g Substanz ergaben 0·3016 g AgCl + AgBr. Hievon ergaben 0·2626 g des Niederschlages beim Erhitzen im Chlorstrom eine Gewichtsabnahme von 0·0351 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2BrCl$
Cl	11·43	11·32
Br	25·64	25·52

5 g dieses Chlorhydrates wurden in wenig heißem Alkohol gelöst und in 100 cm^3 einprozentiger Kalilauge eingetragen. Es scheidet sich ein Öl ab, welches in der Kälte nach 24 Stunden zu einem kristallinischen Kuchen erstarrt. Derselbe wird aus warmem Alkohol umkristallisiert, woraus sich prachtvolle Drusen durchsichtiger, weißer Kristallnadeln (4·2 g) vom Schmelzpunkte 37° abscheiden. Die Analyse ergab den dem *as.-p*-Bromphenylbenzylhydrazin zukommenden Stickstoffgehalt.

0·1447 g Substanz ergaben bei $b = 743$ mm, $t = 19^{\circ}$ $13\cdot5$ cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Br$
N	10·48	10·11

Die vom Chlorhydrat geschiedene ätherische Lösung wird mehrmals mit wenig Wasser geschüttelt, der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein schmutzigbrauner, schmieriger Rückstand,

welcher, mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, grünlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 127° (korr. 134°) gab, welche nach den bisherigen Ergebnissen als das

p-Bromphenylbenzylbenzylidenhydrazon anzusprechen waren. Ausbeute 10 bis 15% der theoretischen Menge an Hydrazon. Zur Identifizierung wurde das Präparat wieder aus den Komponenten dargestellt: 1.35 g *p*-Bromphenylbenzylhydrazin und 0.5 g Benzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Es scheiden sich beim Erkalten grünlichgelbe Kristallblättchen vom Aussehen der oben beschriebenen aus. Der Mischungsschmelzpunkt beider lag scharf bei 127° .

0.1787 g Substanz ergaben bei $b = 745 \text{ mm}$, $t = 19^{\circ}$ 12.4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br}$
N	7.82	7.67

Das *p*-Bromphenylbenzaldehydhydrazon, dessen Bildung nach Analogie der im vorstehenden beschriebenen Versuche zu erwarten gewesen wäre, konnte nicht nachgewiesen werden.

Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf *p*-Bromphenylhydrazin.

o-Nitrobenzylchlorid und *p*-Bromphenylhydrazin (1 Mol. : 2 Mol.) werden in alkoholischer Lösung nach gegebener Vorschrift aufeinander einwirken gelassen. Nach einer Stunde scheiden sich blättchenförmige Kristalle von salzsaurem *p*-Bromphenylhydrazin ab. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich ein dunkelrotes Öl aus, das beim Erkalten erstarrt. Die wässrige Flüssigkeit wird ausgeäthert, der Kristallkuchen zerrieben und mit Äther überschichtet. Ein roter Körper geht in Lösung, während ein schwerer löslicher, gelber Rückstand zurückbleibt. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung fällt ein voluminöser Niederschlag, welcher abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Aus Alkohol

umkristallisiert, erhält man weiße Nadeln vom unscharfen Zersetzungspunkt 190° . Es liegt das

Chlorhydrat des *o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazins vor.

0·3903 g Substanz ergaben 0·3623 g AgCl+AgBr. Hievon ergaben 0·2929 g des Niederschlages beim Erhitzen im Chlorstrom eine Gewichtsabnahme von 0·0391 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_3BrCl$
Cl	10·02	9·9
Br	22·07	22·32

Das Chlorhydrat wird mit verdünnter Kalilauge zersetzt, die sich abscheidenden Flocken abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Zitronengelbe monokline Kristalle vom Schmelzpunkte 118° (korr. 123°), welche mit dem vorhin erwähnten Rückstande identisch sind, der in der angewandten Menge Äther nur mäßig löslich war. Nach der Analyse ist die Substanz as. - *o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin. Ausbeute 67% der theoretischen Menge.

0·1805 g Substanz ergaben bei $b = 739$ mm, $t = 20\cdot5^{\circ}$ $21\cdot9$ cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3O_2Br$
N	13·51	13·04

Die vom Chlorhydrat befreite ätherische Lösung wird mehrmals mit Wasser zur Entfernung der Salzsäure ausgeschüttelt, getrocknet und der Äther zum größten Teile abdestilliert. Es fällt ein dunkelroter Körper aus. Derselbe bildet, aus heißem Eisessig und Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Nadeln, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 178 bis 182° (korr. 184 bis 189°) unter Zersetzung schmelzen. Nach den bisherigen Erfahrungen müßte der Körper für

o-Nitrobenzyliden-*p*-Bromphenylhydrazon gehalten werden. Das zur Vergleichung synthetisch aus *o*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Bromphenylhydrazin dargestellte Hydrazon stimmte in seinen Eigenschaften mit dem als Nebenprodukt gefundenen Körper überein, sein Schmelzpunkt und der Mischungsschmelzpunkt beider liegt innerhalb der angegebenen Grenzen, so daß bei gleichzeitigem Erhitzen in demselben Bade gleichzeitig die Erscheinung der Zersetzung eintritt. Die Ausbeute des Nebenproduktes beträgt zirka 15% der theoretisch möglichen Menge.

0.1386 g Substanz ergaben bei $b = 736 \text{ mm}$, $t = 18^\circ$ 16.6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{Br}$
N.....	13.39	13.12

Das zu erwartende

p-Bromphenyl-*o*-Nitrobenzyl-*o*-Nitrobenzaldehydrazon konnte nicht isoliert werden, sei es, daß es sich überhaupt nicht bildet, sei es, daß die gebildete Menge zu unbedeutend ist. Dagegen gelang es leicht, es synthetisch darzustellen: 1 g *o*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin und $\frac{1}{2}$ g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Es fällt in der Kälte ein gelbroter Körper aus, der, aus Alkohol oder heißem Eisessig umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 162° (korr. 167°) bildet.

0.1602 g Substanz ergaben bei $b = 744 \text{ mm}$, $t = 19^\circ$ 17.7 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}$
N.....	12.43	12.31

Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf *p*-Bromphenylhydrazin.

1 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid läßt man auf 2 Mol. *p*-Bromphenylhydrazin in alkoholischer Lösung einwirken. Beim Ausäthern der in Wasser eingetragenen Reaktionsprodukte bleibt das

a.s.-*p*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin als in Äther fast unlöslich zurück. Es ist in Alkohol schwer löslich und läßt sich aus Benzol umkristallisieren. Gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 140° (korr. 144°). Ausbeute 65% der Theorie.

0.1915 g Substanz ergaben bei $b = 745.5 \text{ mm}$, $t = 19^\circ$ 22.6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{Br}$
N	13.30	13.04

Aus der ätherischen Lösung fällt beim Einleiten von Salzsäuregas eine geringe Menge des Chlorhydrates des sekundären Hydrazins, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol weiße, schimmernde Blättchen vom Zersetzungspunkte 217° darstellte. Die geringe Menge erlaubte keine quantitative Bestimmung.

Die ätherische Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt und der Äther teilweise abdestilliert. Es scheidet sich eine äußerst geringe Menge rotgelber Kristalle ab, welche aus Eisessig umkristallisiert und mit dem synthetisch aus *p*-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenylhydrazin und *p*-Nitrobenzaldehyd dargestellten

p-Nitrobenzyl-*p*-Bromphenyl-*p*-Nitrobenzylidenhydrazon identifiziert wurden. Aus Eisessig kristallisieren ziegelrote Prismen aus vom Schmelzpunkte 177° (korr. 182 bis 183°).

0.1396 g Substanz ergaben bei $b = 748.5 \text{ mm}$, $t = 19.5^\circ$ 15.4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_4O_4Br$
N	12·47	12·31

Nach dem vollständigen Verdunsten der vom Hydrazon befreiten ätherischen Lösung bleibt ein dunkelroter Rückstand, welcher bei längerem Stehen kristallinisch wurde. Aus heißem Eisessig kristallisiert er in drusenförmigen Gebilden, welche aus scharlachroten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkte zirka 150° (korr. 156°) bestehen. Da der Körper für

p-Nitrobenzyliden-*p*-Bromphenylhydrazon gehalten wurde, stellte ich dieses synthetisch aus *p*-Bromphenylhydrazin und *p*-Nitrobenzaldehyd in üblicher Weise dar: Rote, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 148 bis 150° (korr. 154 bis 156°), welche, aus Eisessig umkristallisiert, sich mit dem als Nebenprodukt erhaltenen Körper als identisch erwiesen. Der Mischungsschmelzpunkt zeigte keine Depression. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukte beträgt 10% der Theorie.

0·1530 g Substanz ergaben bei $b = 745 \text{ mm}$, $t = 18^\circ$ $17\cdot8 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$
N	13·16	13·12

Zusammenfassung.

Die bei der Einwirkung aromatischer Alkyle auf primäre Phenylhydrazine erhaltenen Reaktionsprodukte sind in nebenstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Das Hauptprodukt dieser Einwirkungen ist demnach, wie auch in anderen Fällen, stets die asymmetrische, sekundäre Base. Als Nebenprodukt treten zwei Hydrazone auf. Das erste ist das Hydrazon des dem angewendeten Benzylchlorid, respektive substituierten Benzylchlorid, entsprechenden Benzaldehyds mit dem angewandten Phenylhydrazin; dieses Hydrazon ist von Paal und Bodewig als *o*-Nitrophenylmethanazobenzol

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Benzylchlorid und Phenylhydrazin.	<i>o</i> -Nitrobenzylchlorid und Phenylhydrazin	<i>p</i> -Nitrobenzylchlorid und Phenylhydrazin.	Benzylchlorid und <i>p</i> -Bromphenylhydrazin.	<i>o</i> -Nitrobenzylchlorid und <i>p</i> -Bromphenylhydrazin.	<i>p</i> -Nitrobenzylchlorid und <i>p</i> -Bromphenylhydrazin.
as.-Benzylphenylhydrazin. Ausbeute: 70 0/0.	as.- <i>o</i> -Nitrobenzylphenylhydrazin. Ausbeute 50 bis 60 0/0.	as.- <i>p</i> -Nitrobenzylphenylhydrazin. Ausbeute: 70 bis 75 0/0.	as.-Benzyl- <i>p</i> -Bromphenylhydrazin. Ausbeute: 65 0/0.	as.- <i>o</i> -Nitrobenzyl- <i>p</i> -Bromphenylhydrazin. Ausbeute: 67 0/0.	as.- <i>p</i> -Nitrobenzyl- <i>p</i> -Bromphenylhydrazin. Ausbeute: 65 0/0.
---	<i>o</i> -Nitrobenzylphenylhydrazon. Ausbeute: 5 0/0.	<i>p</i> -Nitrobenzylphenylhydrazon. Ausbeute: 4 0/0.	---	<i>o</i> -Nitrobenzyl- <i>p</i> -Bromphenylhydrazon. Ausbeute: 15 0/0.	<i>p</i> -Nitrobenzyl- <i>p</i> -Bromphenylhydrazon. Ausbeute: 10 0/0.
Benzylidenbenzylphenylhydrazon. Ausbeute: 15 0/0.	<i>o</i> -Nitrobenzylphenyl- <i>o</i> -Nitrobenzaldehydhydrazon. Ausbeute: 20 bis 30 0/0.	<i>p</i> -Nitrobenzylphenyl- <i>p</i> -Nitrobenzaldehydhydrazon. Ausbeute: 5 0/0.	<i>p</i> -Bromphenylbenzylbenzaldehydhydrazon. Ausbeute: 10 bis 15 0/0.	---	<i>p</i> -Nitrobenzylphenyl- <i>p</i> -Nitrobenzaldehydhydrazon. Ausbeute: gering.

1 Minunni, Gaz. 22 (2), 219; Ofner, Monatshefte für Chemie, 25, 595 (1904).

interpretiert worden. Das zweite ist das Hydrazon desselben Aldehyds mit dem entstehenden asymmetrischen sekundären Hydrazin; dieses alkylierte Hydrazon haben Paal und Bodewig als ein Dialkylderivat des Phenylhydrazins aufgefaßt und Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin genannt.

Das erstgenannte Hydrazon dürfte einem der im folgenden dargelegten Reaktionsfolgen, vielleicht auch beiden nebeneinander seine Entstehung verdanken:

1. Neben dem asymmetrischen bildet sich auch das symmetrische sekundäre Hydrazin, welches, wie schon Paal und Bodewig annahmen, durch einen nebenbei verlaufenden Oxydationsprozeß zu einer Azoverbindung oxydiert werden dürfte. Diese infolge des Atomkomplexes $—N=N—CH_2—$ labile Verbindung lagert sich jedenfalls in das entsprechende $—NH—N=CH—$ Hydrazon um, dessen Anwesenheit in vier der untersuchten sechs Fälle konstatiert wurde. Die Fälle, in welchen dieses Hydrazon nicht nachgewiesen werden konnte, sind jene, in welchen keine Nitroverbindungen zur Anwendung gekommen sind, während bei den übrigen Nitrosubstanzen an der Reaktion beteiligt gewesen sind; es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe hier eine wesentliche Rolle spielt.

2. Andererseits wurde gezeigt, daß das asymmetrische, sekundäre Hydrazin unter dem oxydierenden Einfluß von Quecksilberoxyd sich ebenfalls in dasselbe Hydrazon umwandelt, wobei die intermediäre Bildung eines Diazoniumkörpers, der sich in die Azoverbindung und dann weiter in das Hydrazon umlagert, in diesem wie auch in früher beobachteten Fällen als sehr wahrscheinlich angenommen wird.

Für die Entstehungsweise des zweitgenannten alkylierten Hydrazons bieten Beobachtungen von R. Ofner¹ und Votoček und Vondraček² einen Anhaltspunkt. Der erstere hat gefunden, daß Phenylhydrazin im stande ist, im Glukosemethylphenylhydrazon den sekundären Methylphenylhydrazinrest zu verdrängen. Die letzteren beiden haben neben ähnlichen Beob-

¹ Berl. Ber., 37, 3363 (1904).

² Berl. Ber., 37, 3848 (1904).

Es sei mir gestattet, meinem höchverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei meinen Untersuchungen im vollsten Maße zu teil werden ließ, meinen innigsten Dank auszusprechen. Desgleichen fühle ich mich verpflichtet, einer verehrlichen »Gesellschaft zur Förderung deutscher Kunst, Wissenschaft und Literatur in Böhmen« für die zur Ausführung vorliegender Arbeit verliehene Subvention meinen Dank zu sagen.
