

Über die Umwandlung von Schiff'schen Basen in Hydrazone, Semicarbazone und Oxime

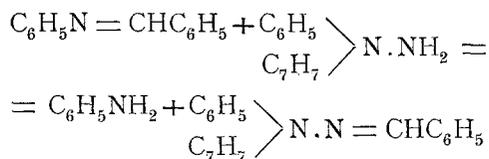
von

stud. phil. **Hans Ott.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Vor zwei Jahren unterzog Fulda¹ im hiesigen Laboratorium die Verdrängung der Oximidogruppe durch Phenylhydrazin, und umgekehrt die des Phenylhydrazinrestes durch die Oximidogruppe bei Anwendung eines Überschusses an salzsaurem Hydroxylamin, einem eingehenden Studium. Die Reaktion tritt nicht in allen Fällen ein und auch die Ausbeuten sind sehr verschieden, jedoch konnte ein Einfluß der Struktur der beteiligten Substanzen auf den Verlauf der Reaktion nicht festgestellt werden. Einige Ähnlichkeit mit dieser Verdrängung hat ein Vorgang, der von Ofner² ebenfalls im hiesigen Laboratorium beobachtet wurde: Benzalanilin reagiert mit einem Molekül Benzylphenylhydrazin nach der Gleichung:



indem dabei Benzalbenzylphenylhydrazon und Anilin entstehen.

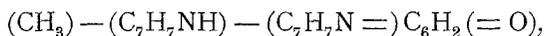
¹ Monatshefte 23, 907 (1902).

² Monatshefte 25, 597 (1904).

Die Reaktion verläuft fast momentan in beinahe theoretischer Ausbeute, sowohl wenn man Benzalanilin und Benzylphenylhydrazin in molekularem Verhältnis zusammenbringt, als auch bei der Vereinigung der kalten, alkoholischen Lösungen der beiden Bestandteile. Es wurde also der Anilinrest im Benzalanilin durch Benzylphenylhydrazin verdrängt.

Es ist eine schon längst bekannte Beobachtung, daß Schiff'sche Basen durch Mineralsäuren leicht in ihre Bestandteile zerlegt werden können. Auch Verdrängungen des Anilinrestes durch basische und saure Gruppen wurden öfter beschrieben. So fanden Auwers und Siegfeld,¹ daß im Benzilmonanil die Anilgruppe stets durch die Oximidogruppe verdrängt wurde, wenn man es oximieren wollte.

Benzildianil und -ditolil lieferten nach dreitägigem Stehen in der Kälte mit salzsaurem Hydroxylamin das Benziloximanil oder -tolil. Von einer solchen Verdrängung der Anilgruppe durch die Oximidogruppe berichtet auch Börnstein:² Ein Ersatz der Tolyimidgruppe durch die Oximidogruppe erfolgt beim *p*-Tolylamido-*p*-toluchinonmonotolyimid



wenn man die Imidbase mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung mit oder ohne Natriumcarbonat kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Knoevenagel³ ersetzt den Anilinrest in Schiff'schen Basen durch eine saure Gruppe, indem er auf Alkyliden-alkylamine Malonester oder Malonsäure in alkoholischer Lösung einwirken läßt; unter Rückbildung des Amins entsteht Alkylidenmalonester, beziehungsweise nach erfolgter Kohlensäureabspaltung eine einbasische Säure.

Ich wurde nun von Herrn Professor Goldschmiedt beauftragt zu untersuchen, ob die von Ofner, beim Benzalanilin beobachtete Verdrängung der Anilidogruppe eine allgemeine Reaktion ist; ferner ob bei ihrem eventuellen Ausbleiben sich ein Einfluß der Substitution in einem ihrer Bestandteile (Aldehyd,

¹ Berl. B. 25, 2598 (1892).

² Berl. B. 34, 4348 (1901).

³ Berl. B. 31, 2596 (1898).

arom. Base, Phenylhydrazin) auf den Verlauf der Reaktion nachweisen läßt.

Ein spezieller Fall einer solchen Verdrängung wurde in allerjüngster Zeit von F. Ullmann und Burkhard Frey¹ beobachtet: Wird Tetramethyldiaminbenzylidenanilin in einer Lösung von gleichen Volumteilen Eisessig und Alkohol mit Phenylhydrazin unter Rückfluß gekocht, so erhält man beim Verdünnen der erkalteten Lösung mit Wasser 4-Dimethylaminobenzal-phenylhydrazin in vorzüglicher Ausbeute. Wendet man statt des Phenylhydrazins salzsaures Hydroxylamin an, so entsteht 4-Dimethylaminobenzaloxim.

Aus den entsprechend substituierten Benzalanilinen erhielten ferner Ullmann und Frey 4-Diäthylaminobenzalphenylhydrazin, 4-Diäthylaminobenzaloxim, 4-Methyläthylaminobenzalphenylhydrazin und 6-Methylamino-1-methyl-3-benzalphenylhydrazin, immer in annähernd quantitativer Ausbeute. Da diese Beobachtungen sich ausschließlich auf die Anilinverbindungen der *p*-Alkylaminobenzaldehyde beziehen, so sah ich mich durch sie nicht veranlaßt, meine bereits zahlreich ausgeführten Versuche abzubrechen. Während Ullmann und Frey unter Zusatz von Eisessig und Kochen unter Rückfluß arbeiteten, wurden die im folgenden zu beschreibenden Versuche stets ohne Eisessig und ohne Erwärmen durchgeführt.

Zunächst wurde die Einwirkung von verschiedenen substituierten primären und sekundären Phenylhydrazinen, Semicarbazid und Hydroxylamin auf Benzalanilin untersucht und im Anschluß daran der Versuch auch auf andere Schiff'sche Basen ausgedehnt, die sich vom Benzalanilin durch Substituierung im Benzal- oder im Anilinrest ableiten. Wenn man zu einer gewogenen Menge einer Schiff'schen Base eine molekulare Menge Phenylhydrazin hinzufügt, so entsteht das Hydrazon unter Wärmeentwicklung, indem das Reaktionsprodukt häufig zu einer festen Masse erstarrt.

Manchmal wirkt das bei der Verdrängung abgespaltene Anilin insoweit störend, als das Hydrazon sich zwar sogleich bildet, aber im Anilin ganz oder teilweise gelöst bleibt. Diesem

¹ Berl. B. 37 (1), 856 (1904).

Übelstand wird durch die Anwendung von Alkohol bei der Darstellung größtenteils abgeholfen.

Löst man eine gewogene Menge der Schiff'schen Base in 96% Alkohol und versetzt die Lösung mit einer molekularen Menge Phenylhydrazin oder einer alkoholischen Lösung desselben, so entsteht das entsprechende Hydrazon sofort und in einem höheren Reinheitsgrade als ohne Anwendung von Alkohol. Die Ausbeute ist fast immer quantitativ zu nennen, das Hydrazon gewöhnlich ziemlich rein. Bei den folgenden Versuchen wurde immer in alkoholischer Lösung gearbeitet. Körper, deren Beschreibung sich in der Literatur noch nicht findet, wurden durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert und das Hydrazon in allen Fällen zum Vergleich auch direkt aus Aldehyd und Phenylhydrazin dargestellt.

Man erhält aus

I. Benzalanilin mit:

1. **Phenylhydrazin:** Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156°.¹

2. ***p*-Bromphenylhydrazin:** Benzal-*p*-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 127°.²

3. **Methylphenylhydrazin:** Benzalmethylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 104°.³

4. **Äthylphenylhydrazin:** Benzaläthylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 49°.⁴

5. **Diphenylhydrazinchlorhydrat** unter Zusatz von wässriger Natriumacetatlösung Benzaldiphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 122°.⁵

6. **Benzoylphenylhydrazin:** Benzalbenzoylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 114°.⁶

¹ E. Fischer, A. 190, 135 (1878).

² Bilz und Sieden, A. 324, 314 (1902).

³ Elbers, A. 227, 352 (1885).

⁴ Philipps, A. 252, 272 (1889).

⁵ E. Fischer, A. 190, 179 (1878).

⁶ Walther, Berl. B. 20, 1717 (1887).

7. **Salzsaurem Semicarbazid:** Benzalsemicarbazid unter Zusatz von wässriger Natriumacetatlösung. Schmelzpunkt 214° .¹

Beim Äthylphenylbenzalhydrazon erhöht das bei der Reaktion frei werdende Anilin die Löslichkeit dermaßen, daß die Kristallisation nur in einer starken Kältemischung bei -12° vor sich ging. Wurde die Epruvette mit der alkoholischen Lösung der Reaktionsprodukte nur eine Minute bei Zimmertemperatur belassen oder einen Augenblick in der Hand gehalten, so verschwanden die Kristalle, während sie bei Behandlung mit reinem Alkohol bestehen blieben.

In gleicher Weise wie beim Benzaldehyd läßt sich die Umsetzung auch mit den Anilinverbindungen anderer aromatischer Aldehyde durchführen. So gibt

II. *m*-Nitrobenzalanilin² mit:

1. ***p*-Bromphenylhydrazin:** *m*-Nitrobenzal-*p*-Bromphenylhydrazon. Es kristallisiert aus Alkohol, in dem es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in orangeroten, unter dem Mikroskop als prismatische Säulen erscheinenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 152° .

0.2120 g Substanz gaben bei $b = 739$ mm, $t = 18^{\circ}$, 24.8 cm² feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$
N.....	13.2	13.1

2. **Phenylbenzylhydrazin:** *m*-Nitrobenzalbenzylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 140° .³

3. **Salzsaurem Hydroxylamin** unter Zusatz von wässriger Natriumacetatlösung *m*-Nitrobenzaldoxim vom Schmelzpunkt 118° .⁴

¹ Thiele, A. 270, 34 (1892).

² Lazorenko, J. 1870, 760.

³ Minnuni G., 27 (2), 238.

⁴ Gabriel, Berl. B. 15, 3060 (1882).

III. *p*-Methoxybenzalanilin.

In seinen »Untersuchungen über Salicinderivate«¹ macht Hugo Schiff in einer Fußnote folgende Angabe über die Darstellung der Anilinverbindung des Anisaldehyds: »Anisaldehyd und Anilin mischen sich leicht und die Mischung bleibt eine Zeit unverändert. Allmählich tritt eine Trübung ein, öfters erst nach mehreren Stunden, es scheidet sich Wasser aus, welches sich an der Oberfläche in Tropfen sammelt. Die untere Schicht, vom überflüssigen Anilin befreit, bildet ein gelbes Öl, ohne Geruch und Geschmack, welches sich langsam bräunt und sich nach mehreren Wochen in goldgelbe, fettig anzufühlende Kristalle verwandelt. Letztere lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzin. — Öl und Kristalle zeigen dieselbe Zusammensetzung.« Es schien mir klar, daß Schiff kein reines Präparat in Händen gehabt haben konnte. Später hat Knoevenagel² die Substanz nach Schiff's Vorschrift dargestellt; er gibt den Schmelzpunkt der nicht analysierten Substanz mit 53° an; auch dieses Präparat kann, wie aus meinen Beobachtungen hervorgeht, nicht rein gewesen sein. Man gelangt jedoch leicht zu vollkommen reiner Substanz, wenn man Anisaldehyd in dem beiläufig fünffachen Volumen Alkohol löst und die Flüssigkeit mit der genau molekularen Menge Anilin versetzt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich bald kleine Prismen von weißer Farbe in vorzüglicher Ausbeute aus; aus dem alkoholischen Filtrat erhält man durch Fällen mit Wasser den Rest in Form von glänzenden Blättchen. Wird Anisaldehyd mit überschüssigem Anilin vermischt, so enthält man der Beschreibung Schiff's entsprechend, ein gelbes Öl; durch Kristalle von *p*-Methoxybenzalanilin angeregt, erstarrt es bald zu einer gelben, schon bei Handwärme schmelzenden Substanz, die mit den von Schiff erhaltenen Kristallen identisch ist. Sie läßt sich auch durch Anwendung von Alkohol leicht reinigen.

Die Kristalle zeigen, aus Ligroin umkristallisiert, den Schmelzpunkt 60 bis 62°, sind rein weiß, leicht löslich in heißem Ligroin und Alkohol, nicht in Wasser.

¹ A. 150, 195 (1869).

² Berl. B., 31, 2596 (1898).

0·2505 g Substanz ergaben bei $b = 733 \text{ mm}$, $t = 18^\circ$, $15\cdot1 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$
N	6·8	6·6

p-Methoxybenzalanilin gibt mit:

1. **Phenylhydrazin:** Anisaldehydphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 120° .¹

2. ***p*-Bromphenylhydrazin:** Anisaldehyd-*p*-Bromphenylhydrazon. Es besteht aus bräunlichen Blättchen, die aus Alkohol mit dem Schmelzpunkt 146 bis 147° kristallisieren.

0·1805 g Substanz ergaben bei $b = 733 \text{ mm}$, $t = 18^\circ$, $15\cdot1 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_2 \text{ Br}$
N	9·5	9·2

3. **Methylphenylhydrazin:** Anisaldehydmethylphenylhydrazon. Die entstehenden weißen Nadeln werden aus Ligroin umkristallisiert, indem es in der Wärme ebenso wie in Alkohol reichlich löslich ist. Der Schmelzpunkt beträgt 110 bis 112° .

0·1600 g Substanz ergaben bei $b = 733 \text{ mm}$, $t = 17^\circ$, $16\cdot9 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$
N	12·0	11·6

¹ Rudolph, A. 248, 103 (1889).

IV. *p*-Oxy-*m*-methoxy-benzalanilin.

Das bisher nicht bekannte Kondensationsprodukt des Vanillins mit Anilin entsteht in gleicher Weise wie das des Anisaldehyds. Man löst das Vanillin in wenig Alkohol, setzt die molekulare Menge Anilin zu und erwärmt ein wenig. Beim Erkalten scheidet sich das *p*-Oxy-*m*-methoxy-benzalanilin in schönen Kristallen ab, die anfangs intensiv gelb gefärbt sind. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und Nachwaschen mit Ligroin erhält man die Nadeln kaum gelblich gefärbt, vom Schmelzpunkt 152 bis 153°, in vortrefflicher Ausbeute. Die alkoholische Lösung ist intensiv, auch die wässrige Lösung ziemlich stark gelb gefärbt. Der Körper ist in warmem Alkohol sehr gut löslich, im Wasser wenig und in siedendem Ligroin fast unlöslich.

0·2307 g Substanz ergaben bei $b = 734 \text{ mm}$, $t = 18^\circ$, $13\cdot3 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
N.....	6·5	6·2

Daraus entsteht mit:

1. **Phenylhydrazin:** Vanillinphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 103°.¹

2. **Methylphenylhydrazin:** Vanillinmethylphenylhydrazon, welches aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten wird. Es ist in warmem Alkohol gut löslich.

0·1928 g Substanz ergaben bei $b = 734 \text{ mm}$, $t = 19^\circ$, 19 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$
N.....	11·1	10·9

¹ Tiemann Kees, Berl. B. 14, 1661 (1881).

3. **Äthylphenylhydrazin:** Vanillinäthylphenylhydrazon. Die Reaktion ist in konzentriert alkoholischer Lösung auszuführen, da das Hydrazon in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

Die Kristalle sind schwach gelblich gefärbt und schmelzen aus Ligroin umkristallisiert bei 83 bis 86°. Das noch nicht ganz gereinigte Produkt färbt sich an der Luft rasch braun.

0·1624 g Substanz gaben bei $b = 728 \text{ mm}$, $t = 20^\circ$, $15\cdot5 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2N_2$
N.....	10·6	10·4

4. **Diphenylhydrazinchlorhydrat** unter Zusatz von wässriger Natriumacetatlösung, Vanillindiphenylhydrazon in hexagonalen Blättchen. Diese sind mäßig löslich in Ligroin, aus Alkohol nochmals umkristallisiert, sind sie kaum gefärbt. Ihr Schmelzpunkt ist 125 bis 127°.

0·2312 g Substanz gaben bei $b = 734 \text{ mm}$, $t = 19^\circ$, $18\cdot6 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3N_2$
N.....	9·1	8·8

5. **Benzylphenylhydrazin:** Vanillinbenzylphenylhydrazon in Kristallen von weißer Farbe, die bei 172 bis 173° schmelzen. Es ist in Alkohol und Ligroin schwer, dagegen in Chloroform gut löslich und kann daraus durch Zusatz von verdünntem Alkohol gefällt werden.

0·1985 g Substanz ergaben bei $b = 749\cdot1 \text{ mm}$, $t = 22^\circ$, $15\cdot1 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2N_2$
N.....	8·7	8·4

6. **Benzoylphenylhydrazin**: das Benzoylphenylhydrazon des Vanillins, welches in weißen Nadeln kristallisiert; die in Ligroin schwer löslich sind, sehr gut löslich in Chloroform, aus dem sie durch Ligroinzusatz gefällt werden können. Es schmilzt bei 171 bis 173°; die noch nicht ganz gereinigte Substanz färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb.

0·2000 g Substanz ergaben bei 744 mm, $t = 22^\circ$, $14\cdot6\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_2$
N.....	8·3	8·1

7. **Salzsaurem Semicarbazid** unter Zusatz von wässriger Natriumacetatlösung: Vanillinsemicarbazid vom Schmelzpunkt 229°. Es ist schwer löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Äther, Ligroin, Benzol, Toluol, leicht löslich in Eisessig, aus dem es durch Wasserzusatz gefällt werden kann. Während eine geringe Menge Mineralsäure bereits genügt, um Schiff'sche Basen in ihre Bestandteile zu zerlegen, übt Essigsäure eine derartige Spaltung nicht aus.

0·1534 g Substanz ergaben bei $b = 746\text{ mm}$, $t = 24^\circ$, $28\cdot0\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$
N.....	20·6	20·1

V. Piperonilidenanilin.

Die Verbindung des Piperonals mit Anilin wurde von Lorenz zuerst beschrieben und besitzt den Schmelzpunkt von 65° .¹

Man erhält daraus:

1. Mit **Benzylphenylhydrazin** das Piperonalbenzylphenylhydrazon. Die Nadeln sind von weißer Farbe und

¹ Lorenz, Berl. B. 14, 793 (1881).

schmelzen bei 127 bis 130°. Es löst sich in Alkohol und Ligroin schwer, dagegen sehr leicht in Chloroform, aus dem es durch Zusatz von Ligroin oder Alkohol leicht gefällt werden kann.

0.2117 g Substanz ergaben bei $b = 733 \text{ mm}$, $t = 17^\circ$, 16.1 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$
N.....	8.6	8.5

2. **Salzsaurem Semicarbazid** unter Zusatz von wässriger Natriumacetatlösung: Piperönalsemicarbazid. Es kristallisiert in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 230 bis 233°, ist schwer löslich in Alkohol, Wasser, Ligroin, Chloroform, leicht löslich in Eisessig, daraus durch Verdünnen fällbar.

0.1724 g Substanz ergaben bei $b = 734 \text{ mm}$, $t = 18^\circ$, 31.5 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$
N.....	20.7	20.3

3. **Salzsaurem Hydroxylamin** unter Zusatz von wässriger Natriumacetatlösung lieferte das von Marcus beschriebene Piperonaloxim vom Schmelzpunkt 104°.¹

VI. Anilinoopiansäure.

Liebermann's Anilinoopiansäure², welche, da sie in Natriumcarbonat und kaltem Ammoniak unlöslich ist, als ein Derivat der Lactonform der Opiansäure aufgefaßt werden muß, reagiert auch mit Phenylhydrazin. Erwärmt man es eine Viertelstunde am Wasserbade in Benzollösung mit einer molekularen Menge Phenylhydrazin, so setzt es sich glatt in die reinweißen Prismen des Opianylphenylhydrazids (Phenylopiazon) vom

¹ Berl. B. 24, 3656 (1891).

² Berl. B. 19, 2284 (1886).

Schmelzpunkt 175° um, das zum Vergleich auch nach Liebermann's Vorschrift¹ direkt dargestellt worden ist.

Ein negatives Resultat ergab einzig und allein ein Versuch einer solchen Verdrängung bei der

VII. Anilbrenztraubensäure.

Sie wurde nach der Vorschrift von Böttinger² dargestellt und ganz rein weiß erhalten, nicht gelb, wie sie von Simon³ beschrieben wird. Wäscht man den so dargestellten Körper beim Absaugen von der Mutterlauge sogleich mit kaltem Äther nach und preßt ihn umgehend auf Ton ab, so erhält er sich auch wochenlang rein weiß, selbst beim Stehen an der Luft, während er sonst in kürzester Zeit gelb gefärbt erscheint. Diese Anilbrenztraubensäure hat den Schmelzpunkt von 122° , wie von Böttinger angegeben worden ist. Die Säure wurde, in Äther suspendiert, mit einer äquivalenten Menge Phenylhydrazin eine Viertelstunde erhitzt, ein zweites Mal mit einem Überschuß an Phenylhydrazin. Ein kleiner Teil verharzte, die übrige Anilbrenztraubensäure wurde unverändert zurückgewonnen. In alkoholischer Lösung war die Verharzung in höherem Maße eingetreten; bei Erhitzen mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel am Wasserbad konnte kein fester Körper isoliert werden. Die Annahme einer Umlagerung der Anilbrenztraubensäure in die tautomere Form, die α -Anilidoacrylsäure, dürfte eine Erklärung für das Ausbleiben der Reaktion im vorliegenden Falle bieten. Daß dieses nicht in der Ketonnatur der Brenztraubensäure beruhen kann, dafür liefert das Benzophenon ein Beispiel, da bei seiner Anilinverbindung die Verdrängung auch durchführbar ist.

VIII. Benzophenonanilid.

Das Benzophenonanilid vom Schmelzpunkt 110° wurde nach den Angaben von Graebe⁴ dargestellt und das Präparat

¹ Berl. B. 19, 764 (1886).

² A. 188, 336 (1887).

³ Bull. XIII, 337 (1895).

⁴ Berl. B. 32 (2), 1680 (1899).

aus Methylalkohol umkristallisiert, der sich dafür besser als Äthylalkohol eignet, weil die Verbindung sich in ersterem in der Kälte weniger löst. Nach viertelstündigem Erwärmen der alkoholischen Lösung von Benzophenonanilid und Phenylhydrazin wurde die Anilinverbindung unverändert wieder erhalten. Erwärmt man jedoch Benzophenonanilid mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel eine Stunde am Wasserbad, so erhält man nach dem Erkalten auf Zusatz von Alkohol ausschließlich Benzophenonphenylhydrazon¹ vom Schmelzpunkt 134° in Prismen von rein weißer Farbe in Übereinstimmung mit dem nach den Angaben Emil Fischer's dargestellten Präparat. Es findet daher diese Verdrängung auch bei Anilidoverbindungen statt, die sich von Ketonen ableiten. Die Schwierigkeit, sich solche Verbindungen zu verschaffen, war jedoch ein Hindernis für die weitere Prüfung.

IX. Anilinsubstituierte Benzalaniline.

1. **Benzal-*m*-nitranilin**² vom Schmelzpunkt 73° gibt mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156°.

2. **Benzal-*o*-toluidin**³ vom Siedepunkt 310° bei $b=744\text{ mm}$ gibt mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung eine fast theoretische Ausbeute an Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156°.

3. **Benzal-*m*-xyloidin** ergibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon.

4. **Benzal- β -Naphtylamin** vom Schmelzpunkt⁴ 102 bis 103° liefert mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon.

Bei der eingangs erwähnten Arbeit über die Substituierung der Oximidogruppe durch Phenylhydrazin beobachtete Fulda, daß eine Umkehrung des Vorganges bei Anwendung eines Überschusses an Hydroxylamin möglich sei.

¹ Berl. B. 17, 576 (1883).

² Lazorenko, J. 1870, 760.

³ Etard, Bull. 39, 530 (1888).

⁴ Claisen, A. 237, 273 (1887).

Eine ähnliche Rückbildung der Schiff'schen Base aus dem Hydrazon bei Anwendung einer größeren Anilinmenge findet nicht statt. Es wurde zu diesem Zwecke Benzalphenylhydrizon mit der dreifach molekularen Menge Anilin in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Das Hydrizon wurde sehr rein zurückerhalten. Dann wurde Benzalphenylhydrizon in der fünffachen molekularen Menge Anilin gelöst und am Wasserbad eine Stunde erhitzt und endlich Benzalphenylhydrizon mit der zehnfach molekularen Menge Anilin ohne weiteres Lösungsmittel eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. In beiden Fällen wurde nach dem Erkalten mit verdünntem Alkohol Benzalphenylhydrizon herausgefällt. Die Ausbeute war quantitativ und das Hydrizon von besonderer Reinheit. Ein gleicher Versuch der Verdrängung des Phenylhydrazinrestes durch Anilin wurde bei Opianylphenylhydrazid gemacht und ebenfalls ein negatives Resultat erhalten, gleichviel, ob das Hydrazid in alkoholischer Lösung oder direkt mit Anilin durch eine halbe Stunde erhitzt wurde.

Mit Rücksicht auf diese Reihe von Versuchen läßt sich somit sagen:

Schiff'sche Basen, gleichviel aus welchem Aldehyd und aromatischer Base sie entstanden sein mögen, spalten bei Einwirkung von Phenylhydrazin (Substitutionsprodukte, assymetrische sekundäre Phenylhydrazine) den Anilinrest schon bei gewöhnlicher Temperatur ab und bilden das entsprechende Hydrizon.

Die Reaktion ist auch bei Anilinverbindungen der Ketone durchführbar und verläuft stets in fast theoretischer Ausbeute. Umgekehrt ist die Verdrängung des Phenylhydrazinrestes durch Anilin auch bei Anwendung eines Überschusses von Anilin nicht möglich.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit in Rat und Tat in so reichem Maße angedeihen ließ, meinen aufrichtigsten und innigsten Dank zu sagen.
