mit 2 CO-Gruppen besser kennen zu lernen, einen weiteren derartigen Körper darzustellen.

Wir gingen von der durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf β -Acetylphenylhydrazin erhaltenen Verbindung

aus, indem wir dieselbe reducirten und entacetyliren; auf die so erhaltene Substanz liessen wir Phosgen einwirken, wodurch in der That ein 7-Ring, in diesem Falle mit drei Stickstoffatomen gewonnen wurde:

Schon Busch hat die relative Unbeständigkeit seines 7-Ringes hervorgehoben; auch wir fanden, dass diese harnstoffartige Verbindung beim Kochen mit verdünnter Natronlauge theilweise zersetzt wird, unter Abspaltung von Phenylhydrazin.

Unsymmetrisches (α)-Phenylhydrazidoacetanilid; von Georg Heberlein.

Einwirkung von Chloracetanilid auf Phenylhydrazin.

Ein Molekül Chloracetanilid wird in einem Kölbchen in Alkohol gelöst, mit zwei Molekülen Phenylhydrazin versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Alkohol zum grössten Theile entfernt ist. Da durch Einwirkung der Luft das Product sich leicht bräunt, so wird das Abdampfen des Alkohols unter Anwendung eines Bunsenventils, oder, um Zeit zu gewinnen, mit Hülfe folgender Vorrichtung vorgenommen. Der Kolben

wird mit einem durchbohrten Kork versehen, in welchem ein kleines Trichterchen steckt. In dieses legt man eine kleine Gummikugel, welche ein ziemlich rasches Abdampfen gestattet, ohne jedoch die Luft Zutreten zu lassen. Das Reactionsproduct, das einen hellgelben Brei darstellt, wird durch Waschen mit zwanzigprocentiger Essigsäure und Wasser von überschüssigem Phenylhydrazin und salzsaurem Phenylhydrazin befreit und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren, das erste Mal unter Zusatz von etwas Thierkohle, erhält man dicke, weisse Nadeln vom Schmelzp. 122° in einer Ausbeute von 35 pC.

Unsymmetrisches Phenylhydrazidoacetanilid,

Es zeigte sich bald, dass die so erhaltene Verbindung vom Schmelzp. 122° nicht einheitlich war, sondern, wie aus der Condensation mit Aldehyden und Ketonen geschlossen werden musste, zu etwa 80 pC. aus dem gesuchten Phenylhydrazidoacetanilid und zu 20 pC. aus einer anderen, nicht mit Ketonen, Säurechloriden u. s. w. reagirenden Substanz bestand, die den Schmelzp. 135° besitzt. Diese letztere kann durch Waschen mit Aether, wenn auch schwer, entfernt werden. Das *reine Phenylhydrazidoacetanilid* wird zweckmässig durch Verseifen seiner *Acetylverbindung* oder durch *Reduction* des *Nitrosoanilidoacetanilids* gewonnen.

Es bildet lange, weisse Nadeln, ist in Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht, in Aether schwer löslich und schmilzt bei 149° . Fehling'sche Lösung und Silbernitrat reducirt es schon in der Kälte.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$	Gefunden
C	69,71	69,48
H	6,23	6,65
N	17,43	17,58

Zur Darstellung der Derivate konnte jedoch in allen Fällen die ursprüngliche Substanz vom Schmelzp. 122° benutzt werden, da der beigemengte Körper (*Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid?*) sich solchen Reactionen gegenüber als ganz indifferent erwies.

Aus den Condensationsproducten mit Aldehyden und Ketonen wurde durch Säuren die reine Verbindung vom Schmelzp. 149° abgeschieden.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Phenylhydrazidoacetanilid,

5 g Benzaldehyd werden zu einer heissen alkoholischen Lösung von 11,5 g der Phenylhydrazinverbindung gegeben, aufgekocht und erkalten gelassen. Das in Alkohol schwer lösliche Hydrazone scheidet sich als voluminöse Masse ab, die, aus viel Alkohol umkrystallisirt, in weissen Nadelchen erhalten wird. Schmelzp. 223° .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ON}_3$	
N	12,77	13,26

Nur circa 80 pC. des Hydrazins reagirten in dieser Weise. Aus der Mutterlauge wurde ein Körper isolirt, der den Schmelzpunkt 135° zeigte.

Einwirkung von Formaldehyd auf das Phenylhydrazidoacetanilid,

Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt, indem 5 g Hydrazinverbindung mit 1,5 g Formaldehyd in alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden. Das hierbei erhaltene Hydrazone, das sich fast momentan ausscheidet, ist in Alkohol, Benzol, Aether, Ligroin u. s. w. fast unlöslich und wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Man erhält so ein weisses, bei 220° unter Zersetzung schmelzendes Product.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{15}ON_3$	
N	16,60	16,88

Wird das Product nach und nach in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und eine Stunde stehen gelassen, so scheint eine weitere Condensation einzutreten.

Wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Productes konnte dasselbe nicht krystallisirt und daher auch nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden.

Einwirkung von Acetessigester auf das Phenylhydrazidoacetanilid,

Wird ein Molekül Phenylhydrazinverbindung mit einem Molekül Acetessigester, beide in heissem Alkohol gelöst, zusammengegeben, so scheiden sich nach kurzer Zeit weisse Flocken ab, die in Alkohol etwas leichter löslich sind, als die vorher beschriebenen Derivate des Benz- und Formaldehyds. Aus Alkohol erhält man feine Nadeln; Schmelzpunkt bei 147° .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{21}O_3N_3$	
N	11,89	12,11

Wird dieses Hydrazon mit verdünnter HCl erwärmt, so entweicht Acetessigester, und aus der salzsauren Lösung scheidet sich ein Körper vom Schmelzp. 149° ab, der mit Benzaldehyd ein bei 223° schmelzendes Hydrazon liefert, also das reine Phenylhydrazidoderivat vorstellt.

Das Acetessigestercondensationsproduct zeigt unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure eine weitere interessante Condensation. Löst man es nämlich in concentrirter H_2SO_4 unter Vermeidung von Erwärmung auf, lässt eine Stunde stehen und giesst auf Eis, so scheiden sich weisse Flocken ab, die,

wenn sie sogleich abfiltrirt werden, verharzen. Lässt man sie jedoch einen Tag in der Lösung stehen, so werden sie hart. In Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Eisessig, Xylol, Amylalkohol, Chloroform, Phenol, Nitrobenzol lösen sie sich nicht. In Anilin lösen sie sich, scheinen aber damit zu reagiren, da durch Alkohol keine Fällung mehr entsteht. Leicht dagegen löst sich die Verbindung in Alkalien und Alkalicarbonaten, in letzteren unter Kohlensäureentwicklung. Der Körper charakterisirt sich somit als eine ausgesprochene Säure. Ein genauer Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da bei 230° Zersetzung eintritt.

Zur Reinigung löst man das Rohproduct in Soda, kocht mit Thierkohle, filtrirt und fällt durch verdünnte Salzsäure aus. Wird das Product nochmals in Soda gelöst und in der Wärme vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, ohne zu schütteln, bis die Lösung eben sauer ist, so scheiden sich nach einiger Zeit feine, weisse Nadeln ab.

Eine Condensation könnte auf verschiedene Weise vor sich gehen, wie die zwei angeführten Formeln zeigen:

Im ersten Falle würde also Wasser, im zweiten Falle Anilin abgespalten. Das letztere wurde thatsächlich nachgewiesen durch Chlorkalk und die Ueberführung in Anilinschwarz, indem man die Lösung mit Natronlauge versetzte, kochte, und in die Dämpfe einen mit $K_2Cr_2O_7$ -Lösung befeuchteten Streifen Filtrirpapier hielt, wobei sich auf letzterem dieser Farbstoff bildete und deutlich Chinongeruch zu erkennen war.

Die stark sauren Eigenschaften des Körpers liessen ferner eine Verseifung der Gruppe $\text{—COOC}_2\text{H}_5$ vermuthen. In der That ist seine Zusammensetzung die eines Körpers mit ringförmiger Bindung folgender Constitution:

1-Phenyl-3-methyl-5-ketotetrahydropyridazin-4-carbonsäure.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$	Gefunden
C	62,07	61,82
H	5,17	5,35
N	12,07	12,12

Acetylrung des Phenylhydrazidoacetanilids,

10 g der Phenylhydrazinverbindung werden in Eisessig gelöst, hierzu 5 g Essigsäureanhydrid gefügt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten giesst man unter fleissigem Umrühren in Eiswasser, wobei sich weisse Flocken neben harzigen Klumpen ausscheiden. Die weissen Flocken lassen sich direct aus Alkohol umkrystallisiren, während sich der übrige Theil auf diese Weise nicht reinigen lässt. Wird er jedoch mit Aether übergossen und einige Zeit stehen gelassen, so gehen die Unreinigkeiten in den Aether über, der abgegossen wird, während ein trocknes Product zurückbleibt, das aus Alkohol, wie der erste Theil, in langen, feinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt und bei $169,5^{\circ}$ schmilzt.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$	Gefunden
C	67,84	67,93
H	6,01	6,30

Der nämliche Körper war schon von O. Widmann nach seiner allgemeinen Methode zur Darstellung asymmetrischer Hydrazine (siehe Einleitung) aus dem Acetylphenylhydrazin dargestellt worden.

Verseifung des Acetylphenylhydrazidoacetanilids.

Eine alkoholische Lösung der Acetylverbindung wird mit zwanzigprocentiger Schwefelsäure versetzt und drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, wobei Geruch nach Essigäther auftritt. Nach dem Erkalten scheidet sich wenig einer in Alkohol ziemlich schwer löslichen Verbindung aus, die gereinigt, den Schmelzp. 205° zeigt, also aus dem verseiften Acetylderivate durch weitere Zersetzung entstanden und mit dem später zu beschreibenden Verseifungsproducte des Phenylhydrazidoacetanilids identisch ist.

Aus der sauren, durch Wasser verdünnten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 149° ab. Dieser condensirt sich mit Benzaldehyd zu einem bei 223° schmelzenden Hydrazon, liefert auch das später zu beschreibende Nitrosamin, und stellt also das reine Phenylhydrazidoacetanilid vor.

Ogleich also dieser Körper sowohl aus der Acetessigester-Verbindung, als auch aus dem Acetylderivat ohne Schwierigkeit ganz rein gewonnen werden kann, ebenso wie durch Reduction des später zu beschreibenden Nitrosamins, so wurde doch noch versucht, die Verbindung vom Schmelzp. 122° , das ursprüngliche Reactionsproduct von Phenylhydrazin mit Chloracetanilid, durch Lösen in Benzol und Einleiten von Salzsäuregas zu reinigen. Die aus dem ausgeschiedenen salzsauren Salz gewonnene Base war aber nach dieser Operation von ihrer Beimengung noch nicht befreit.

Wurde das Product vom Schmelzp. 122° durch Aether gereinigt, so schied sich beim Abdampfen des Aethers ein Körper vom Schmelzp. 135° aus, mit dem der auch aus den Mutterlaugen bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf das Hydrazin

erhaltene identisch ist. Er ist wahrscheinlich das Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid:

wie denn auch Reissert⁹⁾ gezeigt hat, dass bei der Einwirkung von Chloressigester auf Phenylhydrazin neben dem Phenylhydrazinessigsäureäther auch etwas Phenylhydrazinglyoxylsäureäther gebildet wird.

Eine genauere Untersuchung dieser Substanz war wegen der sehr geringen Menge derselben leider ausgeschlossen.

*Einwirkung von salpetriger Säure auf das
Phenylhydrazidoacetanilid.*

Lässt man salpetrige Säure im Ueberschusse auf Phenylhydrazidoacetanilid einwirken, so bildet sich ein Körper, der leicht aus Alkohol in prächtigen, langen, schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten wird und den Schmelzp. 144° besitzt. Der Körper zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und stellt somit wahrscheinlich das Nitrosamin des Anilidoacetanilids,

dar, da auch die Analyse für diese Verbindung stimmende Zahlen lieferte.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$	Gefunden
C	65,88	65,99
H	5,10	5,25
N	16,47	16,65

Bei der Darstellung des Nitrosokörpers wird am besten folgendermassen verfahren:

5 g Phenylhydrazinderivat werden in sechzigprocentiger Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung langsam mit einer wässrigen Lösung von 4,5 g NaNO_2 versetzt. Man verdünnt dann mit Eiswasser und lässt einige Stunden stehen, bis das

⁹⁾ loc. cit. Vergl. Einleitung.

anfänglich ölige Product erstarrt ist, und krystallisirt einige Male aus verdünntem Alkohol um, das erste Mal unter Zusatz von Thierkohle.

Reduction der Nitrosoverbindung.

6 g Nitrosokörper werden in Alkohol gelöst und mit 12 g fünfzigprocentiger Essigsäure versetzt. Man giesst nach und nach, unter Vermeidung von Erwärmung, in 20 g Alkohol, worin 10 g Zinkstaub suspendirt sind. Schliesslich wird aufgekocht und heiss filtrirt. Auf Zusatz von Wasser krystallisirt ein weisser Körper aus, der den Schmelzp. 149° zeigt und das reine *Phenylhydrazidoacetanilid* ist.

Constitutionsbeweis für das Nitrosoderivat und das Phenylhydrazidoacetanilid.

Ein Nitrosamin von obiger Constitutionsformel müsste sich auch aus dem Anilidoacetanilid direct erhalten lassen.

Das Anilidoacetanilid wurde von Wischin¹⁰⁾ und Wilm dargestellt und auch später von Paul J. Meyer¹¹⁾ als Nebenproduct erhalten bei der Darstellung von Anilidoacetamid durch Einwirkung von Chloracetamid auf Anilin. Am besten stellt man jedoch den Körper dar, indem man genau verfährt, wie bei der Synthese des Phenylhydrazidoacetanilids und nur das Phenylhydrazin durch Anilin ersetzt. Der Schmelzp. $111-112^{\circ}$, sowie eine Stickstoffbestimmung bestätigten, dass sich der gewünschte Körper gebildet hatte.

	Berechnet	Gefunden
N	12,39	12,70

Wird nun dieses Anilidoacetanilid in Eisessig gelöst und mit einem Molekül NaNO_2 versetzt, so scheidet sich auf Wasserzusatz ein Körper ab, der umkrystallisirt, den Schmelzp. 144° zeigt, die Liebermann'sche Nitrosoaction giebt und sich ferner in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure

¹⁰⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 74.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1157.

zum Hydrazin vom Schmelzp. 149° reduciren lässt, sich also als identisch mit dem vorigen Nitrosokörper erweist.

Diese Reaction zeigt einerseits die Richtigkeit der oben für den Nitrosokörper aufgestellten Constitutionsformel, ist aber namentlich auch der sicherste Beweis für die unsymmetrische Constitution des daraus entstehenden Hydrazins vom Schmelzpunkt 149° , die allerdings nach den Ergebnissen der früher ausgeführten Reactionen nicht mehr in Frage gestellt werden konnte.

Einwirkung von Natronlauge auf das Phenylhydrazidoacetanilid.

Der Körper wird in Alkohol gelöst, mit wässriger Natronlauge versetzt und circa drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Hierbei scheidet sich Na_2CO_3 ab. Nachdem eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag mehr giebt, wird viel Wasser zugefügt, von den Unreinigkeiten abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der hierbei sich abscheidende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der so gereinigte Körper bildet silberglänzende Schüppchen, schmilzt bei 205° und ist in Alkohol schwer, in Alkalien und Alkalicarbonaten aber leicht löslich. Löst man ihn in der oben erforderlichen Menge Ammoniak auf und fügt Silbernitrat hinzu, so scheidet sich das schwerlösliche Silbersalz in weissen Flocken aus.

Beim Verseifen wird Anilin abgespalten. Dieses kann aus der sauren Mutterlauge durch Uebersättigen mit Natronlauge und Uebertreiben mit Wasserdampf und Eindampfen mit Salzsäure als salzsaures Anilin gewonnen werden. Aus 8 g der Phenylhydrazinverbindung wurden 4,3 g Anilinchlorhydrat erhalten, entsprechend einem Molekül aus einem Molekül Hydrazin.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$	
Cl	4,3	4,3

Es wird also quantitativ ein Molekül Anilin abgespalten.

In analoger Weise, aber weniger leicht, zersetzte sich das Hydrazin auch beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Selbst nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich nur wenig des Zersetzungsproductes, während die Hauptmenge aus der sauren Lösung durch Ammoniak unverändert wieder ausgefällt werden kann.

Wie sich die Bildung dieses neuen Körpers vollzieht, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Jedenfalls reagiren unter Abspaltung von Anilin zwei Moleküle des Hydrazins mit einander. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{16}H_{14}N_5O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	68,57	68,80
H	5,00	4,83
N	15,06	15,06

Wurde das Phenylhydrazidoacetanilid in absolutem Alkohol gelöst, mit einem Molekül Natriumalkoholat versetzt und auf dem Wasserbade gekocht, so schied sich ein Körper vom Schmelzpunkt 273^0 aus, der in Alkalien und Säuren unlöslich ist und wahrscheinlich mit dem von Abenius¹²⁾ dargestellten Diphenyldiazihexahydropiazin (Diphenyldiketopiperazin)

identisch ist.

Einwirkung von Phosgen auf das Phenylhydrazidoacetanilid.

Bildung von Diphenyldiketotetrahydrotriazin¹³⁾.

Phenylhydrazidoacetanilid wird in Chloroformlösung mit gasförmigem Phosgen unter Kühlung behandelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein schmieriger Rückstand, dem mit Wasser salzsaures Phenylhydrazidoacetanilid entzogen wird. Was nun übrig bleibt, ist eine feste, weisse Sub-

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1665.

¹³⁾ Mit Herrn Roesler bearbeitet.

stanz, die in allen organischen Solventien unlöslich ist und zur Reinigung mit Alkohol mehrere Mal ausgekocht wird.

Uebrigens stellte es sich später heraus, dass man vorteilhafter die Einwirkung von Phosgen in Eisessiglösung sich vollziehen lässt und dann mit Wasser fällt.

Das so erhaltene *Triazin*, das nach der Gleichung

entsteht, ist ein weisser, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 257—258°; in Säuren ist er nicht, in Alkalien nur sehr schwer löslich.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$	Gefunden
C	67,41	67,07
H	4,68	5,22
N	15,73	15,99

II. Unsymmetrisches Phenylhydrazidoacetamid; von Georg Heberlein und Armand Roesler.

Chloracetamid.

Chloracetamid wurde entweder nach R. Scholl¹⁴⁾ oder auf folgende Weise dargestellt:

100 g Chloressigäther werden in einem Kolben in eine Kältemischung gestellt, dann mit dem doppelten Volumen kaltesättigten Ammoniaks überschichtet, der Kolben mit einem Korke gut verschlossen und 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein Krystallbrei abgesetzt, der rasch ab-

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2417.