anilin und Phenylhydrazin, letzteres jedoch nur in geringer Menge.

Die Einwirkung von Kaliumamid auf Aethylphenylhydrazin verläuft demnach auch in einer complicirten Weise, jedenfalls nicht nach der oben angeführten einfachen Umsetzungsgleichung, da keine Spur von Aethylamin nachzuweisen war.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich jedenfalls mit Sicherheit, dafs in den secundären unsymmetrischen Hydrazinen die Wasserstoffatome der Amidogruppe nicht mehr durch Alkalimetalle ersetzt werden können. Vielmehr zeigt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dafs vermitteltst Kalium die secundären unsymmetrischen Hydrazine direct in primäre zurückgeführt werden können.

3. Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden auf Natriumphenylhydrazin;

von *Franz Schmidt**).

Während die Halogenderivate der Alkohole, wie vorhin gezeigt, glatt mit dem Natriumphenylhydrazin reagiren, ist die Einwirkung von Säurechloriden und Anhydriden eine complicirtere. Die Säureradicalc treten so leicht in die Amidogruppe des Hydrazins ein, dafs stets auch die symmetrischen oder β -Verbindungen entstehen und etwa gebildete α -Derivate ganz oder fast ganz in $\alpha\beta$ -Derivate, die also zwei Säureradicalc enthalten, übergeführt werden. In der That gelang es mir allein das Benzoyl in die α -Stellung einzuführen, während von dem

*) Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers. Jena (Aachen) 1888.

α -Acetyl- und Butyrylphenylhydrazin nur Derivate erhalten werden konnten.

1) *Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Natriumphenylhydrazin.*

Essigsäureanhydrid wirkte auf feingepulvertes, in Aether oder Ligroin suspendirtes Natriumphenylhydrazin heftig ein. Nach mehrstündigem Stehen war die Reaction beendet und es schied sich eine dickliche Masse aus, welche nach dem Auswaschen mit Aether ein weißes Pulver darstellte. Das Filtrat lieferte, nach dem Abdestilliren des Aethers, eine geringe Menge zähen Harzes, das offenbar von etwas überschüssigem Natriumphenylhydrazin herrührte. Der trockene Filtrerrückstand wurde mit Chloroform wiederholt ausgekocht. Es blieb Natriumacetat zurück, und aus der Chloroformlösung krystallisirte in seideglänzenden Blättchen und Nadeln bei $128,5^{\circ}$ schmelzendes β -Acetylphenylhydrazin. Die Reaction war also wahrscheinlich in zwei Phasen verlaufen :

Ein α -Acetylphenylhydrazin wird so auch nicht in Spuren gebildet.

Acetylchlorid reagirt bei starker Abkühlung nicht mit in wasserfreiem Aether oder Ligroin vertheiltem Natrium- resp. Kaliumphenylhydrazin; unter Ligroin geht die Einwirkung überhaupt langsamer von statten. Versetzt man dagegen die unter Aether, Benzol oder Ligroin befindliche, fein gepulverte Substanz bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetylchlorid, so

*) Auch durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Essigester zu gleichen Moleculen im zugeschmolzenen Rohr entsteht β -Acetylphenylhydrazin, indem gleichzeitig viel Hydrazin in Anilin, Ammoniak und Stickstoff zerfällt.

erfolgt unter lebhafter Wärmeentwicklung Reaction, wobei neben den Chloriden der betreffenden Alkalimetalle, das von E. Fischer dargestellte β -Acetylphenylhydrazin und α , β -Acetylphenylhydrazin gebildet werden.

Zum näheren Studium der Reaction wurden aus 60 g Phenylhydrazin und 8 g Natrium dargestelltes Natriumphenylhydrazin mit 350 g trockenem Aether in einen $\frac{3}{4}$ Liter Rundkolben gebracht, gut gekühlt und die berechnete Menge Acetylchlorid mit 50 g Aether verdünnt durch einen Scheidetrichter allmählich hinzugefügt. Nach beendeter Reaction wurde noch kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, alsdann Wasser hinzugefügt, der Aether abgehoben und die wässrige Lösung noch öfters mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen lieferten nach dem Abdestilliren des Aethers einen rothbraunen, öligen, brenzlich riechenden Rückstand, aus dem sich beim Stehen etwas β - und $\alpha\beta$ -Acetylphenylhydrazin ausschied und in dem etwa gebildetes α -Aethylphenylhydrazin gelöst sein mußte. Es konnte jedoch in keiner Weise daraus isolirt werden; auf Zusatz von Salzsäure schied sich nur salzsaures Phenylhydrazin aus, das kein anderes salzsaures Salz enthielt. Wäre α -Acetylphenylhydrazin gebildet, so würde dies, nach Analogie des unten beschriebenen α -Benzoylphenylhydrazins, als salzsaures Salz wahrscheinlich mit abgetrennt worden sein.

Die erhaltene wässrige Lösung enthielt β - und $\alpha\beta$ -Acetylphenylhydrazin. Um diese zu isoliren, wurde die Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der nur die beiden Acetylphenylhydrazine aufnimmt. Zur Trennung derselben versetzt man den öligen Rückstand mit dem doppelten Volum Aether und reibt den unlöslichen Rückstand mit einem Glasstab. Er erstarrt dann krystallinisch und liefert nach dem Auskochen mit Aether

und wiederholtem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol reines

Diacetyl- oder $\alpha\beta$ -Acetylphenylhydrazin,

$C_6H_5N(CO \cdot CH_3)NH(CO \cdot CH_3)$, das früher noch nicht bekannt war. Emil Fischer vermuthete dasselbe in dem öligen Product, welches man durch Kochen von β -Acetylphenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhält, isolirte dasselbe aber nicht. Es bildet sich hierbei das $\alpha\beta$ -Acetylphenylhydrazin in der That, vorausgesetzt, dafs man das Kochen der beiden Agentien nur ganz kurze Zeit andauern läfst, oder besser das Gemisch nur wenige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser versetzt und den Rückstand nach dem Eindampfen erst mit Aether behandelt und dann aus einem Alkohol-Benzolgemisch umkrystallisirt. Man kann das $\alpha\beta$ -Acetylphenylhydrazin auf diese Weise ganz leicht in grofsen Mengen und schön krystallisirt erhalten. — Läfst man dagegen das Gemisch von β -Acetylphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid längere Zeit kochen, so entstehen ölige Producte, die auch bei monatelangem Stehen nicht fest werden.

Das $\alpha\beta$ -Acetylphenylhydrazin bildet dicke farblose, tafel- oder nadelförmige Krystalle, die bei 107 bis 108° schmelzen, in Alkohol, Chloroform und siedendem Wasser sehr leicht, in Aether sehr schwer löslich sind; es reducirt Fehling's Lösung nur langsam in der Kälte, vollkommen beim Erhitzen. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Verbindung reducirt, gelbes Quecksilberoxyd in Chloroformlösung nicht verändert.

0,3586 g lieferten 0,822 CO₂ und 0,2120 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	62,5	62,51
H	6,25	6,56.

Da es nicht gelang, das α -Acetylphenylhydrazin zu isoliren, so versuchte ich aus dem Benzylidenphenylhydrazon und dem Acetonphenylhydrazin, die den α -Wasserstoff noch enthalten,

durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid Derivate dieser Verbindung zu erhalten.

Acetylbenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_5N(COCH_3).N:CHC_6H_5$. — Diese Verbindung bildet sich langsam und neben anderen harzigen Producten bei tagelangem Kochen von Benzylidenphenylhydrazon mit Essigsäureanhydrid, wird aber vortheilhafter durch Erhitzen beider Substanzen im Verhältnifs von 1 : 2 Gewichtstheilen im zugeschmolzenen Rohr auf 190 bis 200° während einer Stunde erhalten. Das Reactionsproduct, eine bernsteingelbe Flüssigkeit, gießt man dann in Wasser, zersetzt durch Erhitzen das überschüssige Essigsäureanhydrid und läßt erkalten, wobei die gesuchte Verbindung theils als krystallinischer Kuchen, theils in feinen, aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Nadeln erhalten wird.

Das Product wird mit der Pumpe abgesaugt und, um es zu reinigen, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Zu dem Filtrat setzt man soviel heißes Wasser, dafs eine entstehende Trübung eben noch verschwindet. Das Acetylbenzylidenphenylhydrazon scheidet sich dann allmählich in farblosen, an beiden Seiten zugespitzten Nadeln aus, die mit etwas warmem Wasser abgewaschen und auf Thonplatten getrocknet werden. Die Reaction verläuft auf diese Weise fast quantitativ.

Das Acetylbenzylidenphenylhydrazon schmilzt bei 122°, ist sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Aether, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab :

0,1601 g lieferten 0,4434 CO_2 und 0,089 H_2O .

0,1702 g „ 17,9 cbem N bei 14,3° und 737 mm B.

	Berechnet	Gefunden
C	75,63	75,52
H	5,88	6,17
N	11,76	12,17.

Das Acetylbenzylidenphenylhydrazon wirkt auf Fehling's Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung nicht ein.

Da die acetylierte Benzylidenverbindung ein leicht in größerer Menge zu beschaffender Körper war, so versuchte ich den Benzylidenrest abzuspalten und so zu der freien α -Acetylbase zu gelangen. Alle dahinzielenden Versuche unter Anwendung der verschiedensten Säuren, Basen und Salze gaben jedoch nicht das gewünschte Resultat: entweder waren die angewandten Substanzen ohne Wirkung oder es entstanden harzartige Producte.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Acetonphenylhydrazon. — Diese Versuche wurden ausgeführt, weil aus einem eventuell entstehenden Acetylacetonphenylhydrazin sich der Acetonrest voraussichtlich leicht abspalten würde. Obgleich dieselben nicht zu dem gewünschten Resultate führten, lehrten sie doch einige noch unbekannte Umsetzungen des Acetonphenylhydrazins kennen. Dieses, das von E. Fischer zuerst dargestellt und später von H. Reisenegger*) genauer untersucht wurde, erstarrt, wie ich gefunden habe, wenn man es in einer Kältemischung abkühlt und mit einem Glasstab reibt, zu warzenförmig vereinigten Nadeln, die bei $+ 16^{\circ}$ schmelzen.

Bringt man zu der reinen Acetonverbindung Acetylchlorid, so findet eine äußerst heftige Reaction statt und es hinterbleibt eine schmierige Harzmasse, aus der sich auf keine Weise ein handliches Product isoliren läßt.

Läßt man dagegen das Säurechlorid auf eine ätherische Lösung des Acetonphenylhydrazons einwirken, so geht die Reaction ohne merkliche Erwärmung vor sich und es scheiden sich an der Wand des Gefäßes zu Rosetten vereinigte Krystallblättchen von lebhaftem Glanz aus, während sich auf

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 662.

dem Boden eine ölige harzige Masse in wechselnder Menge ansammelt. Dieselben Krystalle bildeten sich, wenn man statt Acetylchlorid ein anderes Säurechlorid anwandte, ja sogar auch auf Zusatz von wenig Salzsäure, und ergaben sich als salzsaures Acetonphenylhydrazon. Schon H. R e i s e n e g g e r *) erwähnt, daß sich das Acetonphenylhydrazon in verdünnten Säuren klar löse, vermochte aber nicht die Salze zu isoliren. Dieselben lassen sich in folgender Weise leicht in beliebiger Menge erhalten :

Salzsaures Acetonphenylhydrazon, $C_6H_5NHN:C(CH_3)_2.HCl$.

— Man löst etwas Acetonphenylhydrazon in absolutem Alkohol, fügt einige Tropfen concentrirte Salzsäure hinzu und versetzt mit dem drei- bis vierfachen Volumen trockenen Aethers. Die Ausscheidung des Salzes beginnt sofort und ist in wenigen Minuten beendet. Man saugt ab, wäscht mit Aether nach und krystallisirt aus Alkohol unter Aetherzusatz um. Das Salz bildet schöne perlmutterglänzende Blättchen, die an der Luft allmählich, im Vacuum schneller in ihre Componenten zerfallen und bei 142° schmelzen. In Alkohol ist das salzsaure Acetonphenylhydrazon sehr leicht löslich, unlöslich in Aether und Ligroin. Von Wasser wird es äußerst begierig aufgenommen und zerfällt damit in Salzsäure und Acetonphenylhydrazon. Bei gelindem Erwärmen reducirt es Fehling's Lösung sofort.

0,2020 g über Schwefelsäure kurze Zeit getrocknete Substanz lieferten 0,4348 CO_2 und 0,1320 H_2O .

0,1192 g lieferten 0,092 AgCl.

0,2815 g „ 0,218 „

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	58,54	58,69	—
H	7,05	7,26	—
Cl	19,24	19,15	19,22.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 662.

Bromwasserstoffsäures Acetonphenylhydrazon,
 $C_6H_5NH \cdot NC(CH_3)_2HBr$, entsteht, analog der vorigen Verbindung, durch Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure zu der alkoholischen Acetonphenylhydrazonlösung und Fällen mit Aether. Das Hydrobromat bildet feine weißliche Nadelchen, die bei 132° unter Zersetzung schmelzen. Es zersetzt sich ebenfalls sofort mit Wasser und reducirt wie das Hydrochlorat Fehling's Lösung nur bei gelindem Erwärmen.

0,3357 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,2755 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	34,93	35,02.

Außer dem salzsauren Acetonphenylhydrazon ließen sich krystallisirbare Producte durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Acetonphenylhydrazon nicht erhalten.

Bringt man Essigsäureanhydrid zu Acetonphenylhydrazon, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne merkliche Wärmeentwicklung Umsetzung statt, in dem Sinne, daß sich Aceton abspaltet und je nach der Art der Einwirkung ein ein- oder zweifach acetylirtes Phenylhydrazin entsteht: in keinem Falle konnte ein Acetylacetonphenylhydrazon erhalten werden.

Läßt man gleiche Molecüle Acetonphenylhydrazon und Essigsäureanhydrid mit Aceton auf einer flachen Schale abdunsten, so scheidet sich allmählich eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung aus, die nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol dem Schmelzpunkt und der Analyse nach sich als β -Acetylphenylhydrazin ergab. Da die Reaction langsam und in offenem Gefäße vor sich ging, so verläuft sie wahrscheinlich unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O nach der Gleichung:

Bringt man dagegen etwas mehr als 2 Mol. Essigsäureanhydrid mit 1 Mol. Acetonphenylhydrazon zusammen, erwärmt

kurze Zeit im Wasserbade und versetzt dann mit Aether, so scheidet sich Diacetylphenylhydrazin aus. Da hier die Reaction rasch und auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit verläuft, so konnte die Diacetylverbindung nach der Gleichung :

entstehen und daher mit der $\alpha\beta$ -Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COCH}_3)\text{NH}(\text{COCH}_3)$ isomer sein. Schmelzpunkt- und Löslichkeitsbestimmungen der in verschiedener Weise dargestellten Diacetphenylhydrazine ergab jedoch völlige Identität beider, so dafs wahrscheinlich eine moleculare Umlagerung in die stabilste Atomgruppierung stattfindet.

2) *Einwirkung von n-Butyrylchlorid auf Natriumphenylhydrazin.*

Das Chlorid der Normal-Buttersäure wirkt fast ebenso energisch wie Acetylchlorid auf Natriumphenylhydrazin ein, indem wesentlich (das früher noch nicht bekannte) β -Butyrylphenylhydrazin entsteht, neben jedoch sehr geringen Mengen der α -Verbindung. Die Ausführung der Reaction erfolgte in ganz derselben Weise wie bei dem Acetylchlorid angegeben. Beim Behandeln der Einwirkungsproducte mit Wasser und Aether gehen die Butyrylverbindungen in den Aether über und der wässrige Theil hinterläßt nach dem Verdampfen nur Chlornatrium.

Die ätherische Lösung lieferte nach dem Abdestilliren des Aethers einen dicken Syrup, der durch Reiben mit dem Glasstab zum Theil krystallinisch erstarrte. Nachdem die Masse einen Tag gestanden hatte, wurde dieselbe abgesaugt und aus Wasser mehrere Male umkrystallisirt. Ich erhielt so ein weifses, schuppiges, perlmutterglänzendes Product, welches bei 113 bis 114° schmolz und sich als β -Butyrylphenylhydrazin ergab. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether,

Alkohol, Chloroform und heifsem Wasser, sehr schwer in Ligroin und besitzt keine basischen Eigenschaften.

0,2191 g über Chlorcalcium getrocknet lieferten 0,5406 CO₂ und 0,1578 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	67,41	67,28
H	7,86	8,00.

Das β -Butyrylphenylhydrazin reducirt Fehling's Lösung schon in der Kälte.

Die von dem festen Product abgesaugte ölige Flüssigkeit löste sich in verdünnter Salzsäure klar auf, ein festes krystallisiertes Salz liefs sich jedoch nicht erhalten. Aus dem Verhalten gegen Phenylsenföl (mit dem die α -Butyrylverbindung entsprechend der α -Benzoylverbindung einen wohlcharakterisirten Harnstoff bilden mufste) geht hervor, dafs diese Lösung α -Butyrylphenylhydrazin enthält, wenn auch die Isolirung desselben nicht gelang.

Ein Theil des Oeles wurde mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflufskühler gekocht: es schied sich ein Harnstoff aus, der sich in heifsem Alkohol ziemlich leicht löste und daraus umkrystallisirt weifse Nadelchen bildete, vom Schmelzpunkt 156°.

0,1126 g lieferten 0,2695 CO₂ und 0,0648 H₂O.

Diese Zahlen stimmen auf Butyrylphenylsulfosemicarbazid C₆H₅N(CO. CH₂. CH₂. CH₃)NH. CS. NHC₆H₅.

	Berechnet	Gefunden
C	65,17	65,26
H	6,39	6,39.

Diese Analyse ist natürlich kein sicherer Beweis, macht aber die Bildung der α -Verbindung wahrscheinlich; eine weitere Untersuchung konnte wegen der äufserst geringen Ausbeute leider nicht ausgeführt werden.

Butyrylbenzylidenphenylhydrazon,
C₆H₅N(CO. C₃H₇)N : CH. C₆H₅. — Diese Verbindung läfst sich

analog der Acetylverbindung leicht durch Einwirkung von Normal-Buttersäureanhydrid auf Benzylidenphenylhydrazon erhalten.

6 g Benzylidenphenylhydrazon wurden mit 8 g nach Linnemann's Vorschrift dargestelltem Buttersäureanhydrid und dem gleichen Volumen an trockenem Aether in ein Rohr eingeschmolzen und das Gemisch eine Stunde lang auf 270 bis 275° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde wie früher weiter behandelt. Es scheidet sich ebenfalls ein bald erstarrendes gelbliches Oel ab und eine Menge glänzender, verfilzter, weißer Krystallnadeln.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt zeigten dieselben den Schmelzpunkt 113,5°.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab :

0,210 g lieferten 0,590 CO₂ und 0,1302 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	76,69	76,61
H	6,76	6,88.

Das Butyrylbenzylidenphenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser. Beim Reiben wird dasselbe electrisch. Auf ammoniakalische Silberlösung, sowie auf Fehling's Lösung ist die Verbindung ohne Einwirkung.

3) *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin ; Darstellung des α -Benzoylphenylhydrazins.*

Während bei der Einwirkung der vorerwähnten Säurechloride auf Natriumphenylhydrazin ein α -Substitutionsproduct nicht oder nur in Spuren erhalten wird, läßt sich vermittelt Benzoylchlorids ein solches Derivat unter Einhaltung bestimmter Bedingungen leicht, wenn auch mit schlechter Ausbeute erhalten.

Auf in einer Kältemischung befindliches, unter Aether oder Ligoïn suspendirtes Natriumphenylhydrazin wirkt Benzoylchlorid nur sehr langsam ein, besonders bei Anwendung von Ligoïn als Verdünnungsmittel. Bringt man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur die Agentien zusammen, so erwärmt sich das Gemisch sofort bis zum Sieden des Verdünnungsmittels: es scheidet sich Chlornatrium ab und nur die von E. Fischer*) entdeckten β - und $\alpha\beta$ -Benzoylverbindungen des Phenylhydrazins werden gebildet. Zu dem α -Benzoylphenylhydrazin gelangt man nur, wenn man die Reaction in den richtigen Grenzen verlaufen läßt, d. h. zu starke Abkühlung und Wärmeentwicklung vermeidet; es treten dann die drei Benzoylverbindungen nebeneinander auf.

Zur Darstellung der genannten Verbindung ist es deshalb nothwendig folgende Methode anzuwenden, die in mehreren (für die Ausbeute sehr wesentlichen) Einzelheiten von der früher**) gegebenen Vorschrift abweicht. Das aus 60 g Phenylhydrazin unter Anwendung von 8 g Natrium dargestellte Natriumphenylhydrazin wird unter trockenem Benzol möglichst fein zerrieben, in einen $1\frac{1}{2}$ -Liter-Rundkolben gespült und mit trockenem Benzol auf das Volumen von ca. 500 cbcm aufgefüllt. Das Ganze wird in gestoßenes Eis gestellt. Wenn das Benzol fest zu werden beginnt, schüttelt man den Kolben an der Luft um, bis dasselbe wieder flüssig geworden ist und fügt unter stetem Umschwenken ca. 2 cbcm des mit 60 g Benzol verdünnten Benzoylchlorids hinzu. (Man verwendet zweckmäfsig 44 bis 45 g Benzoylchlorid statt der auf 8 g Natrium berechneten 48,8 g) Die Einwirkung beginnt fast augenblicklich, indem sich die Flüssigkeit gelbroth färbt. Die Färbung rührt wahrscheinlich von Natriumphenyl-

*) Diese Annalen **190**, 125 und 129.

) A. Michaelis und Frz. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 43, 1713.

hydrazin her, das sich in dem Flüssigkeitsgemisch in geringer Menge löst. Nach dem Abkühlen bis zum beginnenden Festwerden des Benzols und Wiederauftauen desselben setzt man von neuem etwas Benzoylchlorid hinzu und fährt so fort, indem man die Pausen immer mehr verlängert und die Quantität des jedesmal hinzugesetzten Benzoylchlorids allmählich verringert. Neben Chlornatrium scheidet sich alsdann eine größere Menge des Gemisches von β -Benzoylphenylhydrazin und der $\alpha\beta$ -Verbindung aus, wobei sich die Flüssigkeit immer heller färbt und schließlich, wenn alles Benzoylchlorid zugegeben worden ist, fast farblos wird. Jeder Ueberschufs oder jedes zu schnelle Hinzufügen von Benzoylchlorid bringt eine lebhaft grüne Farbe hervor, welche aber, sobald das Benzoylchlorid nicht im Ueberschufs vorhanden ist, allmählich wieder verschwindet. Wenn die Reaction beendet ist und eine dem Kolbeninhalt entnommene Probe beim Verdunsten des Benzols nicht mehr nach Benzoylchlorid riecht, destillirt man das Benzol aus dem Dampfbad möglichst vollständig ab und zieht den fast farblosen, gallertartigen Rückstand mit aldehydfreiem, über Chlorcalcium getrockneten Aether aus. Es hinterbleibt dann ein weißes Pulver, das neben Chlornatrium das Gemisch der oben erwähnten, in Aether noch schwerer als in Benzol löslichen Substanzen enthält. Dieses durch Auskochen mit Alkohol u. s. w. von Chlornatrium befreite Gemisch schmilzt bei 152° , während die Einzelverbindungen bei 168 bzw. 178° schmelzen, und läßt sich durch fractionirte Krystallisation nicht trennen. (Ein künstlich hergestelltes Gemisch der beiden Benzoylverbindungen zeigte denselben Schmelzpunkt.)

Der ätherische, röthlich gefärbte Auszug enthält die neue Verbindung. Man läßt denselben einige Tage stehen, wobei in Aether gelöstes β - und $\alpha\beta$ -Benzoylphenylhydrazin zum größten Theil auskrystallisirt. Von dem Filtrat wird, um die gesuchte α -Verbindung zu isoliren, der Aether bis auf ca.

400 ccm abdestillirt und in die Flüssigkeit während mehrerer Stunden ein Strom getrockneter salzsäurefreier Kohlensäure geleitet, wodurch vorhandenes Phenylhydrazin als phenylcarbazinsäures Phenylhydrazin gefällt wird, während das gesuchte α -Benzoylphenylhydrazin in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltriren und Nachwaschen mit wenig Aether wird das Filtrat durch Destillation vom Aether befreit und, um die letzten Spuren Aether und Benzol zu vertreiben, in einer Schale auf dem Wasserbad kurze Zeit erhitzt. Der Filtrückstand wird zur Rückgewinnung des Phenylhydrazins durch Kochen mit Wasser zersetzt und das Phenylhydrazin mit Aether ausgeschüttelt.

Der Rückstand in der Schale besteht aus einem mehr oder weniger rothen dicken Oel, welches die gesuchte α -Benzoylverbindung enthält und aus welchem die letztere in Form ihres salzsauren oder besser schwefelsauren Salzes isolirt werden kann. Zu diesem Zweck wird das ölige Product mit etwas Wasser übergossen und dann allmählich ein Ueberschuß von mit zwei Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, wodurch bei stetem Umrühren die ganze Masse fast fest wird. Nach einigem Stehen wird das abgeschiedene schwefelsaure Salz mit der Pumpe abgesogen, mit Alkohol einmal und mit Aether 4 bis 5 mal unter fleißigem Aufrühren ausgewaschen und aus möglichst wenig siedendem Wasser unter geringem Schwefelsäurezusatz umkrystallisirt. Es bleibt hierbei ein pulvriger und, wenn vorher nicht genügend ausgewaschen wurde, harziger Rückstand, der aus einem Gemisch von β -Benzoylphenylhydrazin und der $\alpha\beta$ -Verbindung besteht und welcher, falls er von harziger oder schmieriger Beschaffenheit ist, leicht erhebliche Mengen der gesuchten α -Benzoylverbindung auf's hartnäckigste zurückhält.

Das Sulfat des α -Benzoylphenylhydrazins krystallisirt beim Erkalten des Filtrats in feinen langen Nadeln, die con-

centrisch gruppirt und zu kugeligen voluminösen Massen vereinigt sind, und wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser von überschüssiger Schwefelsäure und etwa anhaftender Phenylhydrazinlösung befreit. Die Mutterlauge liefert bei vorsichtigem Eindampfen noch mehr der Verbindung, die dann gewöhnlich in Form von hirsekorngroßen harten Kügelchen auftritt, während Spuren von Phenylhydrazin, der größeren Löslichkeit des Sulfats halber, in Lösung bleiben. Das noch feuchte Sulfat wird behufs Abscheidung der freien Base mit wenig Wasser zu einem Brei verrieben und concentrirte Natriumcarbonatlösung im Ueberschufs hinzugefügt. Das α -Benzoylphenylhydrazin scheidet sich sofort ab und schmilzt beim Erwärmen zu einem fast farblosen Oel zusammen. Zweckmäfsig erhitzt man die ganze Flüssigkeit einen Augenblick zum Sieden, bis die Kohlensäureentwicklung vollkommen aufgehört hat : man vermeidet so, dafs die Base noch unzersetztes Sulfat zurückhält.

Das ausgeschiedene α -Benzoylphenylhydrazin erstarrt beim Abkühlen und aus der überstehenden Flüssigkeit scheidet sich noch etwas derselben Verbindung in feinen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem, heifsem Alkohol erhält man die Base in schön glänzenden farblosen Nadeln.

Es wurden noch verschiedene andere Wege eingeschlagen, um die Darstellung des neuen Körpers zu erleichtern und die Ausbeute zu verbessern, besonders auch, um die grofsen Aetherverluste zu mindern, welche die obige Darstellungsmethode naturgemäfs mit sich bringt, jedoch ohne wesentlichen Erfolg.

Der Versuch, das vom Benzol befreite Gemisch der gesuchten Base mit den anderen bekannten Benzoylverbindungen mittelst siedenden Wassers und Schwefelsäure zu trennen, scheiterte daran, dafs die ganze Masse zu einer öligen harzigen Flüssigkeit zusammenschmolz, aus der das Lösungsmittel nur wenig aufnahm. Beim Kochen verharzte zudem der gröfste Theil der gesuchten Base in kurzer Zeit.

Auch der Versuch mißlang, das Phenylhydrazin aus der vom Aether und Benzol durch Destillation befreiten Base mittelst Dampfstrom abzutreiben, da die Base auch dann fast vollständig verharzte.

Dagegen werden ungefähr dieselben Resultate erhalten wie oben, wenn man in die durch Kohlensäure vom Phenylhydrazin befreite Aetherlösung trockenes Salzsäuregas im Ueberschuß einleitet: es fällt das Hydrochlorat der Base alsdann in feinen hellrothen Blättchen aus, die, nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether, einmal umkrystallisirt werden, um beigemischtes β - und $\alpha\beta$ -Benzoylphenylhydrazin zu entfernen und in obengenannter Weise in die freie Base übergeführt werden können.

Die in beiden Fällen erzielte Ausbeute läßt manches zu wünschen übrig: bei Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln erhält man aus 60 g Phenylhydrazin und 44 bis 45 g Benzoylchlorid 9 bis 10 g chemisch reines α -Benzoylphenylhydrazin.

Das α -Benzoylphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ ist schon früher *) beschrieben, so dafs hier nur Folgendes in kurzer Wiedergabe und unter Hinzufügung einiger Einzelheiten und Analysen angegeben sein möge. Die Verbindung ist im Gegensatz zu dem β -Benzoylphenylhydrazin eine Base, die leicht wohlcharakterisirte Salze bildet und mit Ketonen und Aldehyden sich leicht condensirt. Sie schmilzt bei 70° , ist in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser schwer, in heifsem, woraus sie in Form langer, dünner, farbloser Nadeln krystallisirt, leichter löslich.

- I. 0,2498 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,6734 CO_2 und 0,1244 H_2O .
- II. 0,1987 g lieferten 0,5348 CO_2 und 0,1005 H_2O .
- III. 0,1862 g „ 21,7 cbcm N bei $15,4^\circ$ und 739,0 mm B.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1718.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	73,58	73,51	73,39
H	5,66	5,53	5,58.
N	13,21	13,46	—

Das α -Benzoylphenylhydrazin ist eine schwache Base; das salzsaure Salz desselben wird schon beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung der freien Base, theilweise zersetzt. — Fehling's Lösung wird von der Verbindung in der Kälte kaum, in der Wärme unter Abscheidung von rothem Kupferoxydul reducirt. Ammoniakalische Silberlösung wird auch bei längerem Kochen durch die Base nicht verändert und auf gelbes Quecksilberoxyd ist dieselbe in der Kälte wie beim Erhitzen ohne Einwirkung. Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt zerfällt sie glatt in Benzoësäure und Phenylhydrazin, gemäß der Gleichung: $C_6H_5N.(COC_6H_5)NH_2 + HCl + H_2O = C_6H_5CO.OH + C_6H_5NH.NH_2, HCl$.

Dieselbe Zersetzung tritt auch theilweise bei längerem Digeriren der Base mit concentrirter Salzsäure ein.

Von den *Salzen* des α -Benzoylphenylhydrazins sind besonders das salzsaure $C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2, HCl$ und das schwefelsaure $[C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2]_2H_2SO_4$ bemerkenswerth, da dieselben in Wasser, namentlich säurehaltigem schwer löslich sind. Das bromwasserstoffsäure und namentlich das salpetersaure Salz sind dagegen in Wasser leicht löslich. Andererseits bildet das Hydrazin auch mit starken Basen Salze; so scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz $C_6H_5N(CO.C_6H_5)NHNa$ auf Zusatz von Natronlauge zu der Lösung des salzsauren Salzes aus und ist in dem Fällungsmittel schwer löslich. Es wird schon durch Wasser zersetzt. Mit Aceton entsteht das bei 115,5° schmelzende Acetonbenzoylphenylhydrazon $C_6H_5N(COC_6H_5)NC(CH_3)_2$, mit Acetophenon die entsprechende Verbindung

$C_6H_5N(COC_6H_5)NC \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ (Schmelzpunkt 124°), mit Bittermandelöl

in alkoholischer Lösung das Benzylidenbenzoylphenylhydrazon $C_6H_5N(COC_6H_5)NHC_6H_5$ (Schmelzpunkt 122°). Kaliumcyanat setzt sich mit salzsaurem Benzoylphenylhydrazin zu dem Phenylbenzoylsemicarbazid $C_6H_5N(CO \cdot C_6H_5)NH \cdot CO \cdot NH_2$ (Schmelzpunkt 202 bis 203°) um, Phenylsenföl bildet mit der Base Diphenylbenzoylsulfosemicarbazid $C_6H_5N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Schmelzpunkt 310°). Essigsäureanhydrid führt das Hydrazid in α -Benzoyl- β -Acetylphenylhydrazin über (Schmelzpunkt 152 bis 153°), eine Verbindung, welche auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β -Acetylphenylhydrazin in ätherischer Lösung erhalten wird. Salpetrige Säure wirkt auf das α -Benzoylphenylhydrazin verschieden ein, je nachdem man eine stark saure oder neutrale Lösung eines Salzes der Base anwendet. Auf die saure Lösung erfolgt die Einwirkung unter Bildung von Benzoylanilin und Stickoxydul :

$$C_6H_5N(COC_6H_5)NH_2 + NO \cdot OH = C_6H_5NH \cdot COC_6H_5 + N_2O + H_2O,$$

auf die neutrale unter Bildung von Benzoësäure und Diazobenzolimid :

$$C_6H_5N(CO \cdot C_6H_5)NH_2 + NO \cdot OH = C_6H_5N_3 + C_6H_5CO \cdot OH + H_2O.$$

Versuche das α -Benzoylphenylhydrazin auf andere Weise darzustellen blieben erfolglos. Noch mag erwähnt werden, daß durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumbenzylidenphenylhydrazon Benzylidenbenzoylphenylhydrazon nicht erhalten wird, während die Darstellung der entsprechenden Acetyl- und Butyrylverbindung, wie oben angegeben, so leicht gelang. Als einziges krystallisiertes Product wurde bei der genannten Einwirkung eine geringe Menge eines bei 206° schmelzenden Körpers erhalten, dessen Analyse zeigte, daß derselbe mit Benzylidenphenylhydrazon isomer war. Vielleicht hat derselbe die Constitution $C_6H_5N : NCH_2C_6H_5$ und entsteht bei Gegenwart von Kalium durch Umlagerung des Benzylidenphenylhydrazon ohne Mitwirkung des Benzoylchlorids.