Mittheilungen aus dem chemischen Institute der
Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

III. Abhandlung.

25. Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide;

von

O. Trachmann.¹⁾

Allgemeines.

Die Darstellung von Ortho-Meta- und Paranitrobenzhydrazid erfolgt zweckmässig in der Weisse, dass zu den bezüglichen Nitrobenzoësäureestern etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat hinzugefügt, und die Mischung am Rückflusskühler 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Reaction tritt nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Auch kann man die Componenten in alkoholischer Lösung kochen; doch ist die erstere Methode, welche ast quantitative Resultate liefert, vorzuziehen.

Die Nitrobenzhydrazide, $C_6H_4(NO_2)CONHNH_2$, sind gut krystallisirende Körper. Sie sind ziemlich löslich in Alkohol und Wasser, etwas weniger als Benzhydrazid. In Aether, Chloroform, Benzol etc. sind sie kaum löslich. Sie reduciren Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Erhitzt man die Nitrobenzhydrazide anhaltend mit Säuren oder Alkalien, so zerfallen sie in ihre Componenten. Im letzteren Falle tritt Braunfärbung ein, wahrscheinlich in Folge von Salzbildung.

Der Imidwasserstoff wird leicht durch Alkalimetall ersetzt. Zweckmässig gelangt man durch Einwirkung berechneter Mengen Natriumalkoholat zu den krystallinischen Natrium-

¹⁾ Vergl. O. Trachmann, Ueber Mononitrobenzoylhydrazine, Dissertation, Kiel 1893. Druck von Carl Böckel.

salzen der Nitrobenzhydrazide. Auch mit Mineralsäuren verbinden sie sich, indessen zu weniger beständigen Körpern, als das Benzhydrazid selbst. So dissociiren die salzsauren Salze z. B. schon an der Luft. Das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid oder Salpetrigesäure wurde noch nicht untersucht.

Wie Benzhydrazid vereinigen sich die Nitrobenzhydrazide mit Aldehyden und Ketonen unter Austritt von Wasser zu wohl charakterisirten Verbindungen, welche in Wasser ganz unlöslich sind, von Alkohol, Chloroform oder Benzol aber aufgenommen werden.

Genauer untersucht wurden namentlich die Condensationsprodukte mit Benzaldehyd und mit Aceton. Durch Säuren und Alkalien werden dieselben wieder in ihre Componenten zerlegt. Aus kalter, alkalischer Lösung werden sie durch Säuren unzersetzt wieder abgeschieden.

Die Nitrobenzhydrazide verbinden sich mit Acetessigester zu Nitrobenzhydrazinacetessigestern von der Zusammensetzung:

Die drei isomeren Nitrobenzhydrazine des Acetessigesters sind gut krystallisirende Körper, die in Alkohol leicht, in Aether nur sehr wenig löslich, in Wasser unlöslich sind. Sie werden durch Säuren in ihre Componenten zerlegt.

Versuche, aus diesen Hydrazinen, wie beim Phenylhydrazinacetessigester, durch Alkoholabspaltung zu Pyrazolonderivaten zu gelangen, hatten nicht den erwünschten Erfolg. Durch allmähliches Erhitzen der Hydrazine über ihren Schmelzpunkt trat eine heftige Reaction unter Aufschäumen ein. Doch verlief sie in der Weise, dass der Acetessigester, ohne an der eigentlichen Reaction theilzunehmen, Zersetzung erlitt. Es entstehen hierbei Di-Nitrobenzoylhydrazine, und Stickstoff entweicht. (XXI.)¹⁾

Zu Di-Nitrobenzoylhydrazinen gelangt man ebenfalls, wenn zu dem in Alkalien gelösten Condensationsprodukt aus Acet-

¹⁾ Die römischen Zahlen beziehen sich auf die Abhandlung I. Dies. Journ. [2] 50, 275.

essigester Säuren im Ueberschuss gesetzt werden. Hierbei entfärbt sich die braune alkalische Lösung und scheidet beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Acetonabspaltung einen weissen Körper aus, der sich durch den Schmelzpunkt als Di-Nitrobenzoylhydrazin erweist.

Dass dieser letztere Körper kein Pyrazolonderivat ist, ergab die Analyse, wie das Ausbleiben der charakteristischen Violettfröbung durch Eisenchlorid. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wurde der Körper glatt in Hydrazin selbst und Nitrobenzoösäure gespalten, wodurch seine Constitution als Di-Nitrobenzoylhydrazin bewiesen ist.

Die Di-Nitrobenzoylhydrazine sind durch einen hohen Schmelzpunkt, über 240° , charakterisirt. In Wasser und Aether sind sie nicht, in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Am besten krystallisirt man sie aus kochendem Eisessig um.

Die Di-Nitrobenzoylhydrazine verhalten sich wie ziemlich starke, einbasische Säuren. Ihre Alkalisalze lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. Die alkalische Lösung ist selbst beim Kochen beständig. Verdünnt man die Salzlösung stark mit Wasser, so tritt Dissociation ein.

Die Alkalisalze, welche in Wasser löslich sind, lösen sich in überschüssiger Natronlauge leicht auf, ein Zeichen, dass auch das Wasserstoffatom der zweiten Imidgruppe noch saure Reaction besitzt. Salpetrige Säure oder Essigsäureanhydrid greifen die Di-Nitrobenzoylhydrazine nicht an. Concentrirte Schwefelsäure löst die Körper in der Kälte unzersetzt auf, durch Erwärmen tritt allmählich Spaltung in zwei Moleküle Nitrobenzoösäure und ein Molekül Hydrazinsalz ein.

Darstellung und Eigenschaften der Mono-Nitrobenzhydrazide.

Aequimolekulare Mengen von Nitrobenzoösäureester und Hydrazinhydrat, letzteres in kleinem Ueberschuss, werden am Rückflusskühler 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt.

Orthonitrobenzoösäuremethylester ist eine bei 275° siedende, gelbe, erdbeerartig riechende Flüssigkeit, während die entsprechenden Meta- und Paraverbindungen, wie schon bekannt, feste Körper sind.

Die Orthoverbindung wurde letzteren analog erhalten durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in Methylalkohol, welcher Orthonitrobenzoesäure suspendirt enthielt. Sobald Sättigung eingetreten war, wurde der überschüssige Alkohol abdestillirt. Es blieb ein dickes Oel zurück, das, nachdem es mit Aether aufgenommen und durch kohlsaures Natron von der überschüssigen Säure, mit Chlorcalcium vom Wasser befreit war, durch Destillation gereinigt wurde.

Der Methylester der Metanitrobenzoesäure ist geruchlos; der erdbeerartige Geruch, welcher ihm zugeschrieben wird, beruht auf Beimengung von Orthoester.

Orthonitrobenzhydrazid,

Mischt man Orthonitrobenzoesäuremethylester mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat, so entsteht eine trübe Flüssigkeit, die sich bald in zwei Schichten trennt, nach längerem Erhitzen aber auf dem Wasserbade am Rückflusskühler klar wird. Nach 3 Stunden lässt man erkalten, worauf bei kräftigem Schütteln die Flüssigkeit plötzlich erstarrt. Es empfiehlt sich, den Krystallbrei auf Thontellern auszubreiten und nach dem Trocknen aus Wasser umzukrystallisiren.

Man erhält Orthonitrobenzhydrazid aus conc. Lösungen namentlich bei sehr langsamer Krystallisation, in grossen, langen, wohlausgebildeten, gelb bis braun gefärbten Säulen. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens behielt der Körper einen an den Orthoester erinnernden Geruch, so dass letzterer ihm eigenthümlich zu sein scheint. Das Hydrazid löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol etc., schmilzt bei 123° und reducirt Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung sehr schnell. Verdünnte Mineralsäuren spalten es bei anhaltendem Kochen in seine Componenten, während Alkalien es braun lösen unter Bildung der entsprechenden Salze.

0,1140 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1935 Grm. CO₂ und 0,042 Grm. H₂O; entsprechend 0,0572 Grm. C und 0,0046 Grm. H.

0,0785 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,2 Ccm. N bei 11° und 763 Mm.; entsprechend 0,018197 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$:		Gefunden:
C ₇	84	46,40	46,29 %
H ₇	7	3,87	4,09 „
N ₃	42	23,20	23,18 „
O ₃	48	26,53	26,44 „
M	181	100,00	100,00 %

Metanitrobenzhydrazid,

erhält man auf ähnliche Weise. Man zerreibt den Metanitrobenzoësäuremethylester und mischt nach und nach die für ein Molekül berechnete Menge Hydrazinhydrat nebst soviel Alkohol hinzu, dass ein dicker Brei entsteht. Die Masse nimmt, ohne dass merkliche Erwärmung eintritt, eine gelbbraune Farbe an, welche bei dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler verschwindet. Das abgesaugte Produkt wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Metanitrobenzhydrazid bildet harte, hellgelbliche Nadeln vom Schmelzp. 152°. Es löst sich schwerer als die o-Verbindung in heissem Wasser und Alkohol. Fehling's Lösung und alkalische Silberlösung reducirt es schnell. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich ebenfalls wie die Orthoverbindung.

0,0980 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1665 Grm. CO₂ und 0,088 Grm. H₂O; entsprechend 0,0454 Grm. C und 0,0042 Grm. H.

0,0865 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10 Ccm. N bei 10° und 752 Mm.; entsprechend 0,020734 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$:		Gefunden:
C ₇	84	46,40	46,32 %
H ₇	7	3,87	4,30 „
N ₃	42	23,20	23,90 „
O ₃	48	26,53	25,48 „
M	181	100,00	100,00 %

Paranitrobenzhydrazid,

wird analog der o- und m-Verbindung gewonnen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210°. Es löst sich in heissem Wasser und Alkohol, ist aber von den drei Isomeren die schwer löslichste Verbindung. In Aether, Chloroform, Benzol etc. ist es unlöslich. Beim Erkalten der wässrigen Lösung erhält man es in

170 Trachmann: Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide.

sehr feinen gelblichen Nadeln. Gegen Fehling's Lösung, alkalische Silberlösung, verdünnte Säuren und Alkalien verhält es sich wie seine Isomeren.

0,100 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1700 Grm. CO₂ und 0,0382 Grm H₂O; entsprechend 0,0463 Grm. C und 0,0042 Grm. H.

0,098 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,1 Ccm. N bei 7° und 740 Mm., entsprechend 0,02255 Grm. N.

Berechnet für C ₇ H ₇ N ₃ O ₃ :				Gefunden:	
C ₇	84	46,40		46,36	%
H ₇	7	3,87		4,24	„
N ₃	42	23,20		23,01	„
O ₃	48	26,53		26,39	„
M	181	100,00		100,00	%.

Natriumsalze der Nitrobenzhydrazide,

Man lässt berechnete Mengen Nitrobenzhydrazid und Natriumalkoholat auf einander einwirken, wobei am zweckmässigsten folgendermassen verfahren wird:

Nitrobenzhydrazid wird in möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst, und zu der noch heissen Flüssigkeit mit Aether versetztes Natriumäthylat in Alkohol hinzugefügt. Es entsteht eine tief rothbraune Lösung, aus der durch reichlichen Zusatz von trockenem Aether das Natriumsalz innerhalb einiger Stunden krystallinisch ausfällt.

Die hellbraun gefärbten Salze dissociiren in wässriger Lösung; sie reagiren alkalisch, sind an der Luft nicht zerfliesslich, lösen sich aber sehr leicht in Wasser und Alkohol.

Natrium-o-Nitrobenzhydrazid,

0,1605 Grm. gaben, mit H₂SO₄ abgeraucht, 0,0548 Grm. Na₂SO₄; entsprechend 0,01774 Grm. Na.

Berechnet für C ₇ H ₅ Na.N ₃ O ₃ :				Gefunden:	
Na	23	11,33		11,05	% Na.

Natrium-m-Nitrobenzhydrazid,

0,2017 Grm. gaben, mit SO₄H₂ abgeraucht, 0,0687 Grm. Na₂SO₄; entsprechend 0,02218 Grm. Na.

Berechnet für C ₇ H ₅ Na.N ₃ O ₃ :				Gefunden:	
Na	23	11,33		11,0	% Na.

Natrium-p-Nitrobenzhydrazid,

0,1379 Grm. gaben, mit SO_4H_2 abgeraucht, 0,0502 Grm. Na_2SO_4 ; entsprechend 0,01626 Grm. Na.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaN}_3\text{O}_3$:	Gefunden:
Na	23 11,33	11,63 % Na.

Chlorhydrate der Nitrobenzhydrazide,

Löst man Nitrobenzhydrazid in sehr wenig heissem Wasser, lässt etwas abkühlen und versetzt mit concentrirtester Salzsäure im Ueberschuss, so erstarrt die Lösung plötzlich zu einem Krystallbrei, der auf einem Filter gesammelt, abgesaugt und getrocknet wird.

Die Chlorhydrate des Nitrobenzhydrazids bilden farblose Blättchen, die in Wasser zerfliesslich sind und dissociiren. Zu Analysen ist nur frisch bereitetes Präparat brauchbar.

o-Nitrobenzhydrazidchlorhydrat,

0,2048 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser mit AgNO_3 gefällt, 0,1317 Grm. AgCl ; entsprechend 0,03269 Grm. Cl.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_3\text{O}_3$:	Gefunden:
Cl	35,5 16,32	15,96 % Cl.

m-Nitrobenzhydrazidchlorhydrat,

0,1830 Grm. lieferten, ebenso behandelt, 0,1192 Grm. AgCl ; entsprechend 0,02914 Grm. Cl.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_3\text{O}_3$:	Gefunden:
Cl	35,5 16,32	15,92 % Cl.

p-Nitrobenzhydrazidchlorhydrat,

0,1939 Grm. gaben, ebenso behandelt, 0,1255 Grm. AgCl ; entsprechend 0,03104 Grm. Cl.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_3\text{O}_3$:	Gefunden:
Cl	35,5 16,32	16,00 % Cl.

Verbindungen der Mono-Nitrobenzhydrazide mit Aldehyden und Ketokörpern. (XVa.)

Wie Benzhydrazid vereinigen sich die drei isomeren Mono-Nitrobenzhydrazide mit Aldehyden und Ketokörpern zu wohl charakterisirten Condensationsprodukten.

Die Reaction tritt bei den Aldehyden schon in der Kälte ein, wenn die in Wasser oder Alkohol gelösten Componenten zusammengeschüttelt werden. So mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Zimmtaldehyd etc. Die Acetone, namentlich die aromatischen, reagiren vornehmlich erst beim Erwärmen in alkoholischer Lösung, ohne Zusatz von Wasser auf die Nitrobenzhydrazide.

Man verfährt, wie beim Benzhydrazid angegeben ist¹⁾, um diese Körper darzustellen.

Die Verbindungen sind sämmtlich in Wasser sehr schwer löslich; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden sie rein erhalten.

Benzal-o-Nitrobenzoylhydrazin,

Kleine, gelbliche Krystalle, welche bei 152° schmelzen. In kaltem Wasser gar nicht, in heissem kaum, in Alkohol und Chloroform leicht löslich.

0,1020 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2332 Grm. CO₂ und 0,0375 Grm. H₂O; entsprechend 0,0636 Grm. C und 0,0041 Grm. H.

0,1210 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,6 Ccm. N bei 13° und 761 Mm.; entsprechend 0,01846 Grm. N.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ :			Gefunden:
C ₁₄	168	62,45	62,35 %
H ₁₁	11	4,09	4,07 „
N ₃	42	15,61	15,25 „
O ₃	48	17,85	18,33 „
M	269	100,00	100,00 %.

Benzal-m-Nitrobenzoylhydrazin,

Weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 203°. In Wasser unlöslich, leichter löslich in Alkohol, Chloroform und Aether.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 301.

Trachmann: Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide. 173

0,1365 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3107 Grm. CO₂ und 0,0512 Grm. H₂O; entsprechend 0,0347 Grm. C und 0,0057 Grm. H.

0,1013 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 7° und 737 Mm.; entsprechend 0,0162 Grm. N.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ :			Gefunden:
C ₁₄	168	62,45	62,07 %
H ₁₁	11	4,09	4,16 „
N ₃	42	15,61	15,72 „
O ₃	48	17,85	18,05 „
M	269	100,00	100,00 %.

Benzal-p-Nitrobenzoylhydrazin,

schmilzt bei 247° und besteht aus hellgelben Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

0,1056 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2402 Grm. CO₂ und 0,0437 Grm. H₂O; entsprechend 0,0655 Grm. C und 0,0048 Grm. H.

0,1033 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,7 Ccm. N bei 8° und 753 Mm., entsprechend 0,01639 Grm. N.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ :			Gefunden:
C ₁₄	168	62,45	62,03 %
H ₁₁	11	4,09	4,59 „
N ₃	42	15,61	15,97 „
O ₃	48	17,85	17,41 „
M	269	100,00	100,00 %.

Acetonnitrobenzoylhydrazine,

Während bei aromatischen Ketonen, z. B. Acetophenon, die Condensation mit Nitrobenzhydrazid nur schwierig erfolgt, tritt zwischen Aceton und Nitrobenzhydrazid eine Reaction schon ein, wenn man beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt; ebenso tritt die Reaction ein, wenn Nitrobenzhydrazid und Aceton mit Alkohol erhitzt wird. Am geeignetsten ist es, die nicht zu sehr verdünnte Lösung von Nitrobenzhydrazid in Wasser mit der äquivalenten Menge Aceton mehrmals kräftig durchzuschütteln, worauf nach einiger Zeit die Ausscheidung des Productes erfolgt. Dasselbe wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Alle drei Isomeren verhalten sich gegen verdünnte Säuren und Alkalien gleich; erstere spalten dieselben leicht in ihre

174 Trachmann: Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide.

Componenten, während letztere sie unter Braunfärbung lösen. Auf Zusatz von verdünnten Säuren scheiden die kalten alkalischen Lösungen die ursprünglichen Körper wieder aus.

Aceton-o-Nitrobenzoylhydrazin,

bildet harte, gelbliche Krystalle vom Schmelzpt. 205°, die in Alkohol leicht, in Wasser und Aether nicht löslich sind.

0,2537 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5029 Grm. CO₂ und 0,1120 Grm. H₂O; entsprechend 0,1371 Grm. C und 0,0124 Grm. H.

0,1496 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,9 Ccm. N bei 19° und 757 Mm.; entsprechend 0,0285 Grm. N.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ :			Gefunden:
C ₁₀	120	54,29	54,04 %
H ₁₁	11	4,97	4,90 „
N ₃	42	19,00	19,05 „
O ₃	48	21,74	22,01 „
M	221	100,00	100,00 %.

Aceton-m-Nitrobenzoylhydrazin,

besteht aus hellgelben, kleinen Krystallen vom Schmelzpt. 152°. Dieselben sind in Wasser und Aether unlöslich, dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol.

0,2568 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5125 Grm. CO₂ und 0,1397 Grm. H₂O; entsprechend 0,1397 Grm. C und 0,0155 Grm. H.

0,1026 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,3 Ccm. N bei 20° und 758 Mm.; entsprechend 0,0194 Grm. N.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ :			Gefunden:
C ₁₀	120	54,29	54,40 %
H ₁₁	11	4,97	5,05 „
N ₃	42	19,00	19,23 „
O ₃	48	21,74	21,32 „
M	221	100,00	100,00 %.

Aceton-p-Nitrobenzoylhydrazin,

Grünlichgelbe, glänzende Nadeln.

Trachmann: Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide. 175

0,1753 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3488 Grm. CO₂ und 0,0812 Grm. H₂O; entsprechend 0,0951 Grm. C und 0,0090 Grm. H.

0,1431 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,7 Ccm. N bei 19° und 754 Mm.; entsprechend 0,0270 Grm. N.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ :			Gefunden:
C ₁₀	120	54,29	54,25 %
H ₁₁	11	4,97	5,14 „
N ₃	42	19,00	18,88 „
O ₃	48	21,74	21,73 „
M	221	100,00	100,00 %.

Mono-Nitrobenzhydrazide und Acetessigester.

Aequimolekulare Mengen von Nitrobenzhydrazid und Acetessigester werden ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe der anfangs flüssigen Masse beim Erkalten sofort fest wird. Der Krystallkuchen wird zerkleinert, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

o-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester,

Gelbe, glänzende, wohl ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 113°. Leicht löslich in Alkohol oder Chloroform, weniger in Aether, kaum in Wasser. Die Krystalle färben sich im Exsiccator oberflächlich roth. Verdünnte Säuren zerlegen die Verbindung leicht in die Componenten.

0,1746 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3404 Grm. CO₂ und 0,0811 Grm. H₂O; entsprechend 0,00928 Grm. C und 0,0090 Grm. H.

0,1170 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Ccm. N bei 16° und 751 Mm.; entsprechend 0,01693 Grm. N.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₅ :			Gefunden:
C ₁₃	156	53,24	53,16 %
H ₁₅	15	5,12	5,16 „
N ₃	42	14,33	14,47 „
O ₅	80	27,31	27,21 „
M	293	100,00	100,00 %.

m-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester,

Kleine, weisse Krystalle, welche bei 106° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, kaum in Wasser. Ausbeute 45%.

176 Trachmann: Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide.

0,2380 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4660 Grm. CO₂ und 0,1163 Grm. H₂O; entsprechend 0,1271 Grm. C und 0,0129 Grm. H.

0,0963 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,4 Ccm. N bei 24° und 760 Mm.; entsprechend 0,0139 Grm. N.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₅ :				Gefunden:	
C ₁₃	156	53,24		53,30	%
H ₁₅	15	5,12		5,52	„
N ₃	42	14,33		14,43	„
O ₅	80	27,31		26,75	„
M	293	100,00		100,00	%.

p-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester,

bildet sich etwas schwieriger als seine Isomeren. Man versetzt die erhitzte alkoholische Lösung der beiden Componenten mit Wasser, worauf die ölig ausgeschiedene Verbindung nach einigem Stehen fest wird. Das Festwerden kann man auch dadurch bewirken, dass man das Oel durch Anrühren mit Aether in einen Krystallbrei verwandelt. Die abgesaugte Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt.

p-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester krystallisirt aus warmem Alkohol in gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind.

0,1088 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2131 Grm. CO₂ und 0,0566 Grm. H₂O; entsprechend 0,0581 Grm. C und 0,0063 Grm. H.

0,120 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,4 Ccm. N bei 23° und 760 Mm.; entsprechend 0,0173 Grm. N.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₅ :				Gefunden:	
C ₁₃	156	53,24		53,30	%
H ₁₅	15	5,12		5,77	„
N ₃	42	14,33		14,46	„
O ₅	80	27,31		26,47	„
M	293	100,00		100,00	%.

Di-Nitrobenzoylhydrazine,

Durch allmähliches Erhitzen der Nitrobenzoylhydrazinacetessigester über ihren Schmelzpunkt tritt unter Aufschäumen eine heftige Reaction ein. Es entweicht Stickstoff unter

weitgehender, noch nicht aufgeklärter Zersetzung des Acetessigesters, und es entstehen die Di-Nitrobenzoylhydrazine von der Formel:

Zu den gleichen Di-Nitrobenzoylhydrazinen gelangt man, wenn zu den in verdünnten Alkalien gelösten Nitrobenzoylhydrazinacetessigestern unter Erwärmen Säuren im Ueberschuss gesetzt werden. Die braune, klare alkalische Lösung entfärbt sich dabei und scheidet unter heftiger Kohlensäureentwicklung und unter gleichzeitiger Abspaltung von Aceton und Alkohol einen weissen Körper aus, der sich als Di-Nitrobenzoylhydrazin erweist.

Di-Orthonitrobenzoylhydrazin,

Beim Erhitzen des im Exsiccator gut getrockneten o-Nitrobenzoylhydrazinacetessigesters im Oelbade tritt wenig über dem Schmelzpunkt Gasentwicklung ein, und nachdem diese beendet, wird die geschmolzene Masse plötzlich fest. Dieselbe wird zerrieben, durch Schütteln mit wenig Alkohol von rothbraun gefärbten Nebenprodukten befreit und weiter durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder besser aus Eisessig gereinigt. Feine, weisse Nadeln oder Blättchen, welche über 250° schmelzen, in heissem Eisessig leichter, schwerer in heissem Alkohol löslich sind.

0,1161 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,7 Ccm. N bei 24° und 759 Mm.; entsprechend 0,01982 Grm N.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$:		Gefunden:
N ₄	56	16,96
		17,07 %.

Di-Metanitrobenzoylhydrazin,

ist auf gleiche Weise wie das Vorige zu erhalten, nur tritt die Reaction erst bei etwas höherer Temperatur ein. Weisse Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 242°. In heissem Eisessig leicht, schwerer in heissem Alkohol löslich.

178 Trachmann: Die drei Mono-Nitrobenzhydrazide.

0,1213 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,6 Ccm. N bei 19° und 757 Mm.; entsprechend 0,02129 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_6$:			Gefunden:
N ₄	56	16,96	17,55 %.

Di-Paranitrobenzoylhydrazin,

Feine, gelbliche Nadeln, welche über 245° schmelzen, in heissem Eisessig leichter, in heissem Alkohol schwer löslich sind.

0,1398 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2614 Grm. CO₂ und 0,0890 Grm. H₂O; entsprechend 0,0713 Grm. C und 0,0043 Grm. H.

0,1300 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,3 Ccm. N bei 18° und 759 Mm.; entsprechend 0,02226 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_6$:			Gefunden:
C ₁₄	168	50,91	50,99 %
H ₁₀	10	3,03	3,09 „
N ₄	56	16,96	17,12 „
O ₆	96	29,10	28,80 „
M	330	100,00	100,00 %.

Die Di-Nitrobenzoylhydrazine lösen sich in Alkalien, namentlich in der Wärme unter Braunfärbung leicht auf. Selbst nach dem Kochen der alkalischen Lösung kann die ursprüngliche Substanz durch Säuren als weisse Masse wieder gefällt werden.

Durch Lösen von Di-Nitrobenzoylhydrazin in der berechneten Menge verdünnter, warmer Alkalilauge, erhält man nach dem Abkühlen gelb gefärbte Alkalisalze. Dieselben konnten noch nicht in reinem Zustande analysirt werden. Sie enthalten wahrscheinlich nur ein Atom Natrium und entsprechen daher der Zusammensetzung:

Leitet man in eine Lösung der Di-Nitrobenzoylhydrazine in Eisessig salpetrige Säure, oder fügt man zu ihrer Lösung Natriumnitrit und Schwefelsäure, so erfolgt keine Ausscheidung von Nitrosodi-Nitrobenzoylhydrazin.

Acetylderivate entstehen ebenso wenig; denn, löst man die Di-Nitrobenzoylhydrazine in Essigsäureanhydrid und erhitzt,

so scheidet sich nach dem Erkalten die unangegriffene Substanz wieder aus. (XV.)

In Schwefelsäure, auch in concentrirter, lösen sie sich farblos schon in der Kälte und können durch viel Wasser daraus wieder flockig abgeschieden werden. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung, so erfolgt glatte Spaltung in Nitrobenzoesäure und Hydrazinsalz.

Alle drei isomeren Di-Nitrobenzoylhydrazine spalten sich auch bei anhaltendem Erhitzen mit zu gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure in die entsprechenden Nitrobenzoesäuren und Hydrazinsalz. Diese Spaltung verläuft quantitativ, wie an dem Di-Paranitrobenzoylhydrazin nachgewiesen wurde.

0,2860 Grm. wurden mit 10 Grm. concentrirter Schwefelsäure und dem gleichen Volum Wasser drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten krystallisirte Paranitrobenzoesäure in feinen Nadeln aus. Letztere wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit sehr wenig Wasser gewaschen, im Luftbade getrocknet und gewogen. Die Menge betrug 0,2705 Grm., statt der theoretischen Menge 0,2894 Grm.

Die Mutterlauge wurde mit dem fünffachen Volum Wasser und einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Die milchige Flüssigkeit schied gelbe Flocken ab, deren Gewicht nach dem Absaugen und Trocknen im Luftbade 0,1318 Grm. betrug. Nach nochmaligem Umkrystallisiren zeigte der letztere Körper den Schmelzp. 93° und erwies sich als Benzalazin. Erwartet waren 0,1802 Grm. Benzalazin.

Kiel, im März 1893.