

470. J. Klieeisen: Ueber die Thionylverbindungen substituierter Phenylhydrazine und der Hydrazinbenzoësauren¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Von Michaelis und dessen Schülern²⁾ ist nachgewiesen worden, dass sich die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe in allen in dieser Hinsicht untersuchten aromatischen Hydrazinen leicht durch Thionyl ersetzen lassen, und dass diese Reaction am besten durch Schütteln der wässrigen oder alkoholischen Lösung des essigsauren Hydrazins mit Thionylanilin ausgeführt wird. Es schien mir nicht uninteressant, zu untersuchen, ob diese Reaction auch in gleicher Weise bei den im aromatischen Radical durch Halogene oder die Nitrogruppe substituirten Hydrazinen erfolgt und ob auch die Hydrazinbenzoësauren Thionylverbindungen zu bilden vermögen. Es war dies zweifelhaft, weil die *m*-Amidobenzoësäure hierzu nicht befähigt ist, sondern nur die Ester derselben Thionylamine liefern. Es hat sich ergeben, dass die genannten Hydrazinderivate sämmtlich in glattester Weise Thionylhydrazone bilden.

1. Thionylhydrazone des *m*- und *o*-Nitrophenylhydrazins.

Die zur Darstellung dieser Verbindungen nöthigen Basen, das *m*- und *o*-Nitrophenylhydrazin stellte ich nach der Methode von Bischler³⁾ durch Diazotiren von *m*- resp. *o*-Nitranilin in einer Lösung von conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und Reduction mit Zinnchlorür dar. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff schied sich auf Zusatz von conc. Salzsäure das salzsaure Salz in reichlicher Menge aus⁴⁾.

m-Nitrothionylphenylhydrazon, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{N:SO}$.

Salzsaures *m*-Nitrophenylhydrazin wurde in warmem Wasser gelöst mit der molecularen Menge essigsauren Natrons und etwas Alkohol versetzt und mit überschüssigem Thionylanilin so lange heftig geschüttelt, bis sich das gebildete Hydrazon in gelben Klumpen ab-

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Verf.: Ueber Schwefelderivate substituierter aromatischer Hydrazine, Rostock 1894.

²⁾ Michaelis, diese Berichte 22, 2228; Michaelis und Ruhl, diese Berichte 23, 475; Ann. d. Chem. 270, 114.

³⁾ Diese Berichte 22, 2809.

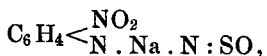
⁴⁾ Das *p*-Nitrophenylhydrazin nach der Vorschrift D. R.-P. Nr. 62004 darzustellen, gelang mir nicht, indem stets beim Eintragen der Diazoverbindung in die Natriumsulfidlösung trotz sorgfältigster Kühlung statt der angegebenen dunkelrothen Lösung heftige Zersetzung unter Schäumen eintrat, wobei deutlich ein an Nitrobenzol erinnernder Geruch wahrnehmbar wurde.

schied. Das überschüssige Thionylanilin und das gebildete essigsäure Anilin blieben in dem wässrigen Alkohol gelöst. Das abfiltrirte und mit kaltem Wasser gewaschene Hydrazone wurde getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: S 16.08, N 21.10.

Gef. » » 15.80, 15.97, » 21.33.

Das *m*-Nitrophenylthionylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot \text{N} : \text{SO}$, bildet fein verfilzte, hellgelbe Nadelchen, die bei 185° schmelzen und in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin schwer, in Benzol und heissem Alkohol leicht löslich sind. Von Wasser wird es auch beim Kochen nicht verändert, von Natronlauge dagegen, dem allgemeinen Verhalten der Thionylhydrazone entsprechend, leicht zersetzt. Es ist in dieser Flüssigkeit zuerst mit gelber Farbe löslich, doch tritt schon nach kurzer Zeit unter Entfärbung Abscheidung von Nitrophenylhydrazin ein. Auch in heisser Sodalösung löst sich die Verbindung mit schön rother Farbe, indem wahrscheinlich das Natriumsalz,



entsteht.

Suspendirt man das Hydrazone in Aether und fügt eine ätherische Bromlösung hinzu, so erfolgt eine langsame Gasentwicklung, die nach 24 Stunden beendet ist. Das Hydrazone hatte sich dabei in eine feinkrystallinische ziegelrothe Masse verwandelt, die sich nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Exsiccator als identisch mit dem von Griess¹⁾ aus salpetersaurem Diazonitrobenzol erhaltenen *m*-Nitrodiazobenzolperbromid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix} : \text{N Br}_3$, erwies.

Von Thionylchlorid wurde das *m*-Nitrophenylthionylhydrazon bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, während es sich beim Erhitzen unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefeldioxyd zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit löste. Beim Versetzen mit Aether schied sich ein weisser krystallinischer Körper ab, der sich fest an die Gefässwandung ansetzte und nur mechanisch entfernt werden konnte. Derselbe war nach dem Trocknen explosiv und erwies sich als *m*-Nitrodiazobenzolchlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix} : \text{N Cl}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.

Gef. » » 19.24.

Die Bildung dieser Diazoverbindungen erfolgt in der Weise, wie dies Michaelis²⁾ bei dem Thionylphenylhydrazon angegeben hat.

Versuche, durch Reduction des *m*-Nitrophenylthionylhydrazons ein Amidophenylhydrazin zu erhalten, verliefen resultatlos.

¹⁾ Jahresb. d. Chem. f. 1866, 456.

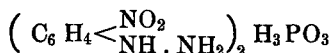
²⁾ Diese Berichte 22, 2228.

o-Nitrothionylphenylhydrazon, $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{NO}_2 \\ \text{NH}\end{smallmatrix}\text{.N:SO.}$

Die Verbindung wird unter Anwendung von salzsaurem *o*-Nitrophenylhydrazin ganz wie oben angegeben dargestellt und scheidet sich in kleinen zu Klumpen zusammengeballten röthlichen Krystallen ab, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: S 16.08, N 21.10,
Gef. » » 15.90, » 22.1, 21.49.

Das Orthonitrothionylphenylhydrazon krystallisirt in kleinen rothen Blättchen, die bei 128° schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Metaverbindung zeigen. Durch Einwirkung von Brom oder von Thionylchlorid liessen sich vermittelst desselben keine Diazoverbindungen erhalten. Die in mannigfacher Art modificirten Versuche durch Reduction schwefelhaltige Ringe zu erhalten führten zu keinem Resultat. Das bei einem dieser Versuche erhaltene phosphorigsaure Orthonitrophénylhydrazin



bildet aus Alkohol krystallisirt grosse canariengelbe Nadeln die bei 160° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: P 8.0.
Gef. » » 8.0.

2. Thionylhydrazone der Chlor- und Bromphenylhydrazine.

Das *p*-Chlorphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.NH.NH}_2$ ist zuerst von Elsinghorst¹⁾ nach der Methode von E. Fischer aus *p*-Chloranilin erhalten worden, mit ungefähr 50 pCt. der berechneten Ausbeute. Ich stellte es nach der Methode von V. Meyer in derselben Weise wie das Metanitrophénylhydrazin dar und erhielt auf diese Weise eine Ausbeute von über 80 pCt.

p-Chlorthionylphenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{Cl} \\ \text{NH}\end{smallmatrix}\text{.N:SO.}$

Das Thionylhydrazon wird in oben angegebener Weise durch Schütteln der in Essigsäure gelösten Base mit Thionylanilin erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: S 16.97, N 14.85.
Gef. » » 16.88, » 15.16.

Es bildet grünlich-gelbe feine Nadeln, die eine sehr voluminöse Masse bilden und bei 159° schmelzen.

Durch Einwirkung von Brom entstand ein gelber krystallinischer Körper, der aus warmem Alkohol in derben Prismen krystallisirte.

¹⁾ Inaug.-Diss. Erlangen 1884.

Derselbe erwies sich als identisch mit dem bereits von Griess¹⁾ aus den Salzen des Diazochlorbenzols dargestellten

Parachlordiazobenzolperbromid, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ N:NBr_3 \end{smallmatrix}$.

Analyse: Ber. Procente: Br 63.24.

Gef. » » 63.02.

Durch Erhitzen mit Thionylchlorid und nachherigem Versetzen der erhaltenen Flüssigkeit mit Aether, schied sich eine weisse krystallinische Masse ab, die sich als *p*-Chlordiazobenzolchlorid $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ N:NCl \end{smallmatrix}$ erwies.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.57.

Gef. » » 40.28.

Die Verbindung explodirt beim Erhitzen und zerfliesst an der Luft.

Parabromthionylphenylhydrazon, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Br \\ NH.N:SO \end{smallmatrix}$.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung, das *p*-Bromphenylhydrazin wurde nach den Angaben von L. Michaelis²⁾ durch directe Bromirung von Phenylhydrazin in rauchender Salzsäure erhalten. Das Thionylhydrazon schied sich beim Schütteln der essigsauren Lösung der Base mit Thionylanilin in gelben Klumpen aus und wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse Ber. Procente: S 13.73.

Gef. » » 14.11, 13.57.

Das *p*-Bromphenylthionylhydrazon krystallisirt in kleinen, verfilzten, sattgelben Nadelchen vom Schmp. 168° und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und heissem, wenig in kaltem Alkohol.

Durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung schied sich ein rothgelber Niederschlag aus, der aus warmem Alkohol umkrystallisirt orangerothe, monokline Prismen lieferte, welche sich mit dem von Griess dargestellten *p*-Bromdiazobenzolperbromid $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Br \\ N:NBr_3 \end{smallmatrix}$ identisch erwiesen. Durch Einwirkung von Thionylchlorid entstand das *p*-Bromdiazobenzolchlorid in kleinen schneeweissen Krystallen.

Dibromthionylphenylhydrazon, $C_6H_3 < \begin{smallmatrix} Br_2 \\ NH.N:SO \end{smallmatrix}$.

Das Dibromphenylhydrazin wurde nach der Methode von L. Michaelis durch Bromiren von Acetylphenylhydrazin, das mit conc. Salzsäure übergossen ist, erhalten. Zweckmässig bringt man die Acetverbindung in stark abgekühlte Salzsäure und fügt sofort ohne Lösung abzuwarten Brom hinzu, da ich beobachtete, dass

¹⁾ Jahresb. d. Chem. f. 1866, S. 456.

²⁾ Diese Berichte 1893, 2190.

schon bei gewöhnlicher Temperatur ein grosser Theil der Acetverbindung nach kurzer Zeit in salzsaures Phenylhydrazin übergeführt wurde.

Die Thionylverbindung liess sich aus dem Hydrazin mittelst Thionylanilin in bekannter Weise leicht erhalten und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: S 10.25.

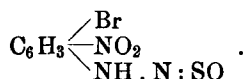
Gef. » » 10.64.

Das Thionylhydrazon krystallisirt aus einer verdünnten alkoholischen Lösung in langen, durchsichtigen, ziemlich dicken gelben Nadeln, während es aus einer conc. Lösung in kleinen, hellgelb gefärbten Nadelchen, sternförmig gruppiert, anschoss. Es schmilzt bei 99° und sublimirt sehr leicht beim schwachen Erwärmen.

Durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung erfolgte erst nach längerer Zeit Einwirkung und Abscheidung des schon von Griess erhaltenen Dibromdiazobenzolperbromides in voluminösen Flocken, welche aus Alkohol umkrystallisirt seidenglänzende Nadeln liefern.

Von Thionylchlorid und Phosphorthrichlorid wird das Hydrazon merkwürdigerweise nicht verändert.

Parabromorthonitrothionylphenylhydrazon,



Das *p*-Brom-*o*-nitrophenylhydrazin wurde nach der Methode von Bischler¹⁾ aus Bromnitränilin dargestellt und aus derselben das Thionylhydrazon in bekannter Weise erhalten. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, hellgelb gefärbten Warzen und schmilzt bei 157°.

Analyse: Ber. Procente: S 11.51.

Gef. » » 11.40.

Von Brom und Thionylchlorid wird es in die entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt, die sehr leicht veränderlich sind.

3. Thionylhydrazone der Hydrazinbenzoësäuren.

Wie schon oben angeführt lässt sich nach den Untersuchungen von Michaelis und Siebert²⁾ in die Amidobenzoësäure das Thionyl nicht einführen, wohl aber in die Amidobenzoësäureester. Bei den stärker basischen Hydrazinbenzoësäuren gelang es dagegen sehr leicht die Thionylhydrazone zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2816.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 247.

Benzoësaure-*m*-thionylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{N} : \text{SO} \end{smallmatrix}$

Zur Darstellung der *m*-Hydrazinbenzoësaure benutzte ich anfänglich die von P. Griess¹⁾ beschriebene, etwas umständliche Methode, bis es mir gelang, diese Verbindung auch nach dem von E. Fischer²⁾ für die Paraverbindung angegebenen Verfahren, durch Diazotiren von *m*-Amidobenzoësaure in salzsaurer Lösung, Ueberführen in das sulfosaure Salz und Reduciren mit Zinkstaub darzustellen. Aus der filtrirten und stark abgekühlten Flüssigkeit erhielt ich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure das salzsaure Salz der *m*-Hydrazinbenzoësaure in leidlicher Ausbeute.

Die Darstellung des Thionylhydrazons gelang am besten durch Lösen des salzsauren Salzes in warmem Wasser, Zusatz von Alkohol und heftiges Schütteln mit überschüssigem Thionylanilin, worauf sich die Thionylverbindung in feinen, gelblichen Krystallen ausschied, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. Procente: S 16.16.

Gef. » » 16.08.

Die Verbindung bildet kleine, gelbe, glänzende Krystallblättchen, die bei 231° schmelzen und fast unlöslich in Benzol, Aether, Petroläther und kaltem, leichter in heissem Alkohol sind. Im Reagensglas erhitzt, zersetzt sich das Hydrazon explosionsartig. Von Natronlauge wird es wie alle Thionylhydrazone zerstört, indem schwefeligsaureres Salz und Hydrazinbenzoësaure entstehen. Auch in kohlen-saurem Natron ist es als Säure leicht löslich; diese Lösung entwickelt jedoch mit Säuren Schwefeldioxyd, so dass sich das Hydrazon nicht unverändert löst.

Brom wirkt auf das in Aether suspendirte Thionylhydrazon nur langsam ein, indem das Diazobenzoësäureperbromid als krystallinischer Körper entsteht. Thionylchlorid löst die Verbindung mit dunkelrother Farbe, aus welcher Lösung Aether das leicht veränderliche Diazochlorid in weissen Flocken fällt.

Benzoësaure-*p*-thionylhydrazon, $p\text{-C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot \text{N} : \text{SO} \end{smallmatrix}$

Die *p*-Hydrazinbenzoësaure stellte ich, von der *p*-Amidobenzoësaure ausgehend, nach dem Verfahren von E. Fischer³⁾ durch Diazotiren, Ueberführen in das sulfosaure Salz und Reduction mit Zinkstaub dar. Anfänglich schied ich aus dem gut gekühlten Filtrat nach der Vorschrift das Hydrochlorat der Hydrazinsäure durch gasförmige Salzsäure ab, bis ich später fand, dass man weit schneller und mit besserer Ausbeute zum Ziele kommt, wenn man die vom Zinkstaub

¹⁾ Diese Berichte 9, 1653.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 313.

³⁾ Diese Berichte 13, 679.

abfiltrirte Flüssigkeit auf etwa 60° erwärmt und mit der gleichen Menge concentrirter Salzsäure versetzt.

Das in bekannter Weise durch Schütteln der Lösung des salzsauren Salzes mit Thionylanilin dargestellte Thionylhydrazon scheidet sich in kleinen, gelblichen Krystallen aus, die in Alkohol nur langsam löslich sind, aber einmal gelöst, erst beim fast völligen Verdunsten des Alkohols wieder auskrystallisiren.

Analyse: Ber. Procente: S 16.16.

Gef. » » 16.04.

Es schmilzt bei 258° und verhält sich gegen Alkali, Brom und Thionylchlorid wie die Metaverbindung.

Benzoësäure-*o*-thionylhydrazon, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot \text{N} : \text{SO} \cdot \end{smallmatrix}$

Die *o*-Hydrazinbenzoësäure wurde analog der *p*-Verbindung aus der Anthraniläure nach den Angaben von E. Fischer¹⁾ dargestellt.

Mit grosser Leichtigkeit bildete sich auch hier durch Schütteln mit Thionylanilin unter Rückbildung von Anilin das entsprechende Hydrazon. Aus heissem Alkohol, in dem es sich sehr schwer löste, schied es sich erst nach längerem Stehen in gelben Nadeln aus. Aus einem Gemisch von $\frac{1}{3}$ Alkohol und $\frac{2}{3}$ Wasser krystallisirte die Verbindung in zarten, langen, blassgelben Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: S 16.16.

Gef. » » 16.13.

Das Thionylhydrazon schmilzt bei 152°; im Oelbade langsam erhitzt, zersetzte es sich bei etwa 155° explosionsartig unter Entwicklung von schwefliger Säure und indem sich in dem oberen Theil des Gefässes glänzende Nadeln ansetzten, während auf dem Boden des Gefässes eine Substanz von blasiger Beschaffenheit hinterblieb. Dieselbe löste sich leicht in heissem Alkohol bis auf einen geringen Rückstand, der sich als unreiner Schwefel erwies. Aus dem Filtrat schieden sich beim Verdunsten braungefärbte Krystalle ab, die nach dem Abpressen aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Es wurde so eine farblose, compacte Krystallmasse erhalten, die ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach aus dem Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoësäure bestand.

Analyse: Ber. Procente: N 20.90.

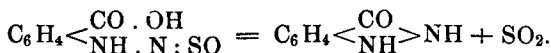
Gef. » » 21.47.

Die Verbindung reducirte Fehling's Lösung nicht mehr, gab mit wässriger Silbernitratlösung einen aus Nadeln bestehenden Niederschlag und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bereits in der Kälte einen Silberspiegel. Sie zeigte also alle Eigenschaften des ge-

¹⁾ Diese Berichte 13, 679.

nannten Anhydrids. Auch das gleichzeitig gebildete, oben angeführte Sublimat bestand aus diesem.

Danach zerfällt das Benzoëssäure-*o*-thionylhydrazon beim Erhitzen in Hydrazinbenzoëssäureanhydrid und Schwefeldioxyd unter Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Stickstoff:



Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass Versuche, Salze der beschriebenen Benzoëssäurethionylhydrazone darzustellen, erfolglos waren. Schüttelt man die Lösung von hydrazinbenzoëssurem Baryum (*o*- oder *m*-Säure) mit Thionylanilin, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, dessen Baryumgehalt, je nachdem wie lange man auswäscht, sehr wechselnd ist. Nach kurzem Auswaschen ergab er 31.2 pCt. Baryum, nach längerem 53.01 pCt., während ein Baryumsalz des Benzoëssäurethionylhydrazons 25.8 pCt. Baryum verlangt. Das eingedampfte Waschwasser hinterliess Hydrazinbenzoëssäure. Wahrscheinlich bestand daher der ursprüngliche Niederschlag aus einem Gemisch von Hydrazinbenzoëssäure und schwefligsaurem Baryum.

Rostock, den 14. August 1894.

471. A. Michaelis: Ueber die *o*- und *n*-Chlorphosphine der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock].

(Eingegangen am 15. August.)

Der Rest des Phosphortrichlorids, PCl_2 , den ich Chlorphosphin genannt habe¹⁾, lässt sich auf verschiedene Weise in organische Verbindungen einführen. Tritt derselbe an Stelle von Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden war, so entstehen die eigentlichen Chlorphosphine, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, Phenylchlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{P Cl}_2\end{smallmatrix}$, Dimethylanilinchlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{O CH}_3 \\ \text{P Cl}_2\end{smallmatrix}$, Anisylchlorphosphin, während durch Substitution desselben für Wasserstoff, der an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden war, Verbindungen entstehen, die als Phosphorigsäurechloride bezeichnet werden, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{PCl}_2$, Phenylphosphorigsäuredichlorid, oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{PCl}_2$, das Aethoxyphosphorchlorür Menschutkin's. Diese Art der Bezeichnung erscheint mir einerseits für viele Verbindungen unbequem und anderseits auch nicht unbedenklich, da sie die mindestens sehr zweifelhafte Annahme einschliesst,

¹⁾ Ann. d. Chem. 260, 1.