

422. Hugo Voswinckel: Ueber Hydrazidine.

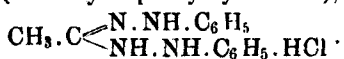
(Eingegangen am 6. Juli 1903.)

In Nachfolgendem beschreibe ich noch einige Substanzen, welche sich bei Gelegenheit der Darstellung des von Pinner¹⁾ aufgefundenen Aethenylphenylhydrazidins, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$, zwecks Identificirung desselben mit der aus Phenylazoacetaldoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5):\text{NOH}$, erhaltlichen Base²⁾ gleicher Zusammensetzung ergeben haben.

Es zeigte sich nämlich einerseits, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetimidoäther unter geeigneten Bedingungen das Diphenyl-Aethenylhydrazidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches zu der Klasse der schon von Pinner³⁾ sowie von v. Pechmann⁴⁾ als Zwischenproducte bei der Formazylobildung angenommenen, aber nicht isolirten, im freien Zustande wohl meist nicht beständigen Verbindungen gehört, entsteht und in Form seines salzsauren Salzes isolirbar ist; andererseits ergab der Versuch, mit Hilfe derselben Reaction noch einige weitere Repräsentanten dieser Gruppe darzustellen, ein abweichendes Resultat, indem nicht Hydrazidine obiger Formel, sondern nebeneinander die entsprechenden Formazylkörper, $\text{R} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und Hydrazidine von der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ (Amidrazone), entstanden. Dennoch konnten die gewünschten Substanzen dargestellt werden, nämlich durch Reduction der entsprechenden Formazyilverbindungen.

Da die so erhaltenen Körper bisher nicht bekannt geworden sind, so sollen sie nachstehend kurz beschrieben werden.

α -Phenylhydrazon- α -phenylhydrazo-äthan-Chlorhydrat,
(Aethenyl-diphenylhydrazidin),



Dieses Salz wird sowohl durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzsauren Acetimidoäther als auch durch Reduction von Methylformazyl erhalten.

1. 6.2 g (1 Mol.-Gew.) frisch dargestellter, salzsaurer Acetimidoäther wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 10.8 g (2 Mol.-Gew.) Phenylhydrazin versetzt. Unter gelinder Selbsterwärmung tritt sofort reichliche Krystallausscheidung und Gelbfärbung der Lösung ein. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden zu dem nunmehr rothbraunen Reaktionsgemisch 5.5 g concentrirter Salzsäure hinzugefügt, worauf dasselbe zu einem dicken Krystallbrei erstarrte.

¹⁾ Pinner, diese Berichte 17, 2003 [1884]; Pinner, die Imidoäther 1892, 27. ²⁾ Voswinckel, diese Berichte 35, 3272 [1902].

³⁾ l. c. und Ann. d. Chem. 297, 221. ⁴⁾ Diese Berichte 27, 321 [1894].

Derselbe wurde mit etwas Aether durchgeschüttelt, filtrirt, mit Aether gewaschen, in circa 40-procentigem Alkohol unter ganz gelindem Erwärmen (stärkeres Erwärmen führt sofort Gelbfärbung und Oxydation herbei) aufgenommen, mit Blutkohle geklärt und mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt. Nach wenigen Augenblicken begann die Ausscheidung glänzender Krystallblättchen, welche nochmals in gleicher Weise umkrystallisirt wurden und sodann den constanten Schmp. 142° (nach vorhergehender Bräunung) zeigten.

0.1860 g Sbst.: 0.4161 g CO_2 , 0.1045 g H_2O . — 0.1605 g Sbst.: 0.0805 g AgCl. — 0.1539 g Sbst.: 27.49 ccm N (16.7° , 768 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. C 60.75, H 6.47, N 20.26, Cl 12.84.

Gef. » 61.01, » 6.25, » 21.02, » 12.44.

2. Eine absolut-alkoholische Lösung von 2 g Methylformazyl wurde mit wässrigem Schwefelammonium bis zur beginnenden Trübung versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Farbenumschlag gelinde erwärmt, mit Wasser versetzt und mit Aether extrahirt. Dem Aetherauszug wurde die gebildete Base durch wenig Salzsäure entzogen, woraus sie nach dem Klären mit Blutkohle und einigem Stehen in Form ihres salzsauren Salzes in glänzenden Krystallblättchen ausfiel. Schmp. 142° (unter Bräunung).

0.1615 g Sbst.: 0.0815 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HCl}$. Ber. Cl 12.84. Gef. Cl 12.48.

Setzt man die nach einer von beiden Methoden gewonnene Base aus ihrem salzsauren Salz in Freiheit, so erhält man sofort ein gelbgefärbtes Product, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol glänzende, hellorangefarbene Nadeln vom Schmp. 123° liefert, die in allen Eigenschaften mit dem bekannten Methylformazyl¹⁾, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, übereinstimmen.

In geringer Menge bildet sich diese Formazylverbindung auch bei der unter 1. angegebenen Darstellungsweise, selbst wenn die Reaktionsdauer 24 Stunden nicht überschreitet und geht bei der besprochenen Behandlung in den ätherischen Auszug über. Lässt man die Componenten länger wie 24 Stunden, etwa 2—3 Tage aufeinander einwirken, so entsteht sie in reichlicherer Menge und kann aus dem ursprünglichen Reactionsgemisch durch Wasser als krystallinisches Pulver gefällt werden.

Phenylhydrazon-aminophenylmethan-Chlorhydrat,

(Benzenylphenylhydrazidin, Phenylamidrazon),

$[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]\text{HCl}$.

6 g salzsaurer Benzimidoäther, in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 7 g Phenylhydrazin versetzt und 8 Tage lang stehen

¹⁾ Bamberger und Müller, diese Berichte 27, 153 [1894]; Bamberger und Pemsel, diese Berichte 36, 88 [1903].

gelassen. Die Lösung scheidet sofort unter geringer Selbsterwärmung Krystalle ab, die aber grösstentheils wieder in Lösung gehen. Nach einigen Stunden nimmt sie eine röthliche und schliesslich eine dunkelviolette Färbung an. Nach 8 Tagen wurden 3.4 g concentrirte Salzsäure und schliesslich soviel Wasser zugesetzt als zur Fällung des gebildeten Phenylformazyls nöthig war. Nach Abfiltriren des Letzteren wurde die wässrige Lösung mit Blutkohle geklärt und zur Krystallisation eingedampft. Die resultirende hellgelbe Krystallmasse wurde nochmals in wenig heissem Wasser aufgenommen, nochmals geklärt und mit concentrirter Salzsäure versetzt, worauf die Ausscheidung schöner, wasserheller, ziemlich derber Krystallprismen begann. Dieselben zeigen den Schmp. 132° ohne Zersetzung und enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches sie durch Trocknen bei 110° verlieren, wobei die Substanz aber schon etwas angeschmolzen wird. Die freie Base stellt ein farbloses Oel dar, welches sich alsbald dunkel färbt und nach einigen Tagen der Zersetzung anheimfällt.

0.1595 g Sbst. (vac.-trocken): 0.0055 g Gew.-Abnahme bei 110°. — 0.1865 g Sbst.: 0.4168 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.0335 g AgCl. — 0.1452 g Sbst.: 21.18 ccm N (16.3°, 763 mm).

C₁₃H₁₃N₃.HCl + $\frac{1}{2}$ aq. Ber. C 60.82, H 5.85, N 16.37, Cl 13.84, aq 3.51.
Gef. » 60.96, » 5.95, » 17.11, » 13.59, » 3.45.

Phenylureido-phenylhydrazon-phenylmethan,
(Benzenyl-carbanilphenylhydrazidin),



1 g Benzenylhydrazidinchlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung und 0.6 g Phenylisocyanat versetzt und heftig durchgeschüttelt. Es entstand eine harzige, alsbald erhärtende Ausscheidung, die nach dem Klären mit Blutkohle und zweimaligem Ausfällen aus absolutem Alkohol mittels Wasser in der Wärme farblose, sternförmig angeordnete Krystallprismen vom Schmelzpunkt 168° unter Zersetzung ergab.

0.1829 g Sbst.: 0.4883 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 23.35 ccm N (18.5°, 764 mm¹).

C₂₀H₁₈N₄O. Ber. C 72.73, H 5.45, N 16.97.

Gef. » 72.80, » 5.81, » 17.55.

α -Phenylhydrazon- α -amino- β -phenyl-äthan-Chlorhydrat
(Phenyläthanyl-phenyl-hydrazidin, Benzylamidrazon),
[C₆H₅.CH₂.C(NH₂):N.NH.C₆H₅]HCl.

10 g salzsaurer Phenylacetimidoäther¹⁾ in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 9 g Phenylhydrazin versetzt und 48 Std.

¹⁾ Luckenbach, diese Berichte 17, 1421 [1884].

stehen gelassen. Die Lösung färbt sich unter gelinder Selbsterwärmung und Ausscheidung von etwas Chlorammonium zunächst weinroth, um allmählich in dunkelrothbraun überzugehen. Nach der angegebenen Zeit wurden 5.5 g concentrirte Salzsäure zugesetzt und hierauf der entstandene Krystallbrei stark mit Wasser verdünnt. Hierbei geht die neue Base als salzsaures Salz in Lösung, während gleichzeitig gebildetes Benzylformazyl sich als ziegelrothes Pulver abscheidet.

Die wässrige Lösung wird nun mit Blutkohle geklärt, zur Entfernung eines öligen Bestandtheiles mit Aether extrahirt und zur Krystallisation eingedampft. Die hierbei sich ergebende hellgelbe Krystallmasse wird nochmals in wenig heissem Wasser aufgenommen, abermals geklärt und mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt, worauf alsbald die Ausscheidung kleiner, wasserheller, ziemlich derber Prismen vom Schmp. 226° unter Zersetzung beginnt. Dieselben sind ziemlich schwer in kaltem Wasser, dagegen leicht in absolutem Alkohol löslich.

0.1848 g Sbst.: 0.4366 g CO_2 , 0.1071 g H_2O . — 0.1615 g Sbst.: 0.0885 g AgCl. — 0.1419 g Sbst.: 20.75 ccm N (18.5° , 761.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{HCl}$. Ber. C 64.25, H 6.12, N 16.06, Cl 13.58.

Gef. » 64.43, » 6.44, » 16.92, » 13.55.

Die aus dem salzsauren Salz mittels Natriumcarbonat frei gemachte Base krystallisirt aus Benzol-Ligroin in kleinen, wasserhellen, dicken Plättchen vom Schmp. 70° (unter Dunkelfärbung).

α -Phenylazo- α -phenylhydrazon- β -phenyl-äthan
(Benzylformazyl),



Dieser, auf die eben erwähnte Art als ziegelrothes Krystallpulver erhältliche Körper wird nach zweimaligem Ausfällen aus kaltem, absolutem Alkohol mittels Wasser in zinnoberrothen, mit prachtvолlem Metallglanz, der den der bekannten Formazylverbindungen noch bei weitem übertrifft, ausgestatteten Krystallblättchen erhalten. Dieselben zeigen den Schmp. 127° .

0.1819 g Sbst.: 0.5149 g CO_2 , 0.0959 g H_2O . — 0.1457 g Sbst.: 23.59 ccm N (18.5° , 757 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Ber. C 76.43, H 5.73, N 17.84.

Gef. » 76.36, » 5.79, » 18.66.

α -Phenylhydrazon- α -phenylhydrazo- β -phenyläthan
(Phenyläthenyl-diphenyl-hydrazidin),



1 g Benzylformazyl wurde in 50 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, mit 20 ccm wässrigem Schwefelammonium versetzt und

auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Es trat fast sofort Entfärbung und nach Zusatz von Wasser beim Erkalten reichliche Ausscheidung von Krystallen ein. Dieselben wurden abfiltrirt, im Vacuum getrocknet, in Benzol aufgenommen, mit Ligroin gefällt und so in Form wasserheller, sternförmig gruppirt, kleiner Prismen erhalten. Im Capillarrohr erwärmt, gehen sie wieder in die Formazylverbindung über und schmelzen wie diese bei 127° . Dieselbe Rückbildung erleiden sie bei längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen, doch bleibt dieselbe allem Anschein nach auf die Oberfläche der einzelnen Krystalle beschränkt. Es konnte wenigstens nach längerer Zeit durch Umkrystallisiren der vollständig roth gewordenen Verbindung wieder das farblose Product in fast quantitativer Ausbeute zurück erhalten werden.

0.1644 g Subst.: 25.6 ccm N (19.5° , 759 mm).

$C_{20}H_{20}N_4$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.92.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

423. S. Gadomska und H. Decker: Ueber Dimethyldiphenylammoniumsalze.

(Eingegangen am 7. Juli 1903.)

Bekanntlich gelingt es nicht, Jodalkyle an Methyldiphenylamin zu addiren. Diese Thatsache gab zu weitgehenden Schlüssen¹⁾ und Speculationen über die Grenze der Additionsfähigkeit des dreiwertigen Stickstoffes überhaupt Anlass, und die Existenz von quartären Diphenylammoniumsalzen wurde unwahrscheinlich. Als Grund konnte die sterische Hinderung oder Sättigung des Stickstoffatoms durch die beiden Phenylreste angenommen werden.

Indessen haben diese Gründe und die mit ihnen zusammenhängenden Anschauungen seit der Darstellung des Tetraphenylmethans sehr an Boden verloren.

In der That gelingt es auch ohne Schwierigkeiten, an das Methyldiphenylamin Methylsulfat zu addiren. Man erwärmt molekulare Mengen 2 Stdn. auf $140-150^{\circ}$. Die glasartig erstarrende Masse besteht hauptsächlich aus methylschwefelsaurem Dimethyldiphenylammonium. Sie wird in Wasser gelöst, worauf man durch Alkalien geringe Mengen der unveränderten, tertiären Base abscheidet. Beim Eindampfen

¹⁾ Eine Literaturzusammenstellung über diese Frage enthält J. Schmidt: Ueber Halogenalkylate etc. Stuttgart 1899, S. 50: »Zwei direkt mit dem Stickstoff verbundene Benzolkkerne heben die Additionsfähigkeit eines tertiären gemischt aromatischen Amins vollständig auf.«