

432. C. Paal und A. Bodewig: Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

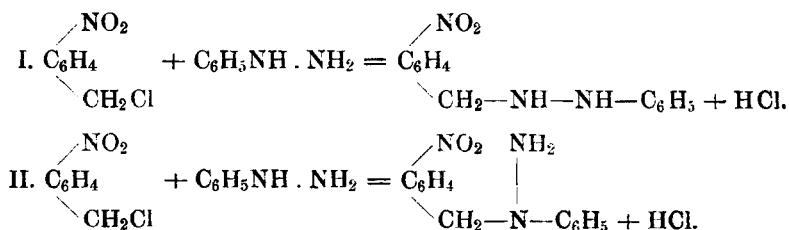
o-Nitrobenzylchlorid wirkt, wie Lellmann¹⁾ zuerst gezeigt hat, auf primäre, aromatische Amine in der Weise ein, dass, je nach dem Mengenverhältniss zwischen Chlorid und Base, ein oder beide Aminwasserstoffe durch den *o*-Nitrobenzylrest $C_6H_4(NO_2)CH_2-$ ersetzt werden.

Wendet man auf ein Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid mindestens zwei Moleküle des betreffenden primärenamins an, so entstehen fast ausnahmslos Mononitrobenzylbasen. Diese Verbindungen und deren Acylderivate gehen, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Busch¹⁾ und Fr. Krecke²⁾ gezeigt hat, bei der Reduction in ringförmige Verbindungen — und zwar erstere in Indazol-, letztere in Chinazolinderivate über.

Mit Rücksicht auf die grosse Reactionsfähigkeit der einfach *o*-nitrobenzylirten Amine schien es uns von Interesse, auch *o*-nitrobenzylirte Hydrazine darzustellen und dieselben einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Derartige Verbindungen mussten sich durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Hydrazine darstellen lassen. Wir wählten das am leichtesten zugängliche Phenylhydrazin.

Der Process konnte nach zwei Richtungen verlaufen, je nachdem der Amid- oder Imidwasserstoff im Hydrazin durch den *o*-Nitrobenzylrest ersetzt wird:



Nach der ersten Gleichung musste *o*-Nitrophenylmethanhydrazobenzol (*o*-Nitrobenzylhydrazobenzol), nach der zweiten asymmetrisches *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin entstehen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1604.

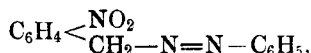
²⁾ Diese Berichte XXII, 2633.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2634; XXIV, 959, 3049, 3058.

Es liess sich schon im Voraus erwarten, dass die Reaction überwiegend nach Gleichung II verlaufen würde, da bei der Einwirkung von Halogenalkylen, Säurechloriden und Halogenfettsäuren¹⁾ auf Hydrazine erfahrungsgemäss entweder ausschliesslich oder wenigstens zum grösseren Theil asymmetrische Substitutionsproducte der betreffenden Hydrazine gebildet werden.

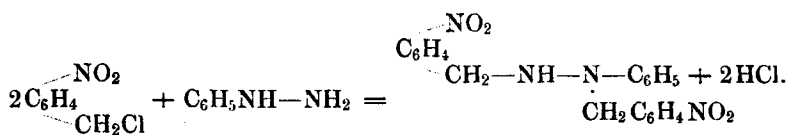
In der That verlaufen bei der Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Phenylhydrazin die beiden durch die Gleichungen I und II formulirten Prozesse nebeneinander, wobei aber als Hauptprodukt das nach der 2. Gleichung entstandene asymmetrische Hydrazin auftritt.

Den nach der ersten Gleichung gebildeten Hydrazokörper in Substanz zu isoliren, gelang nicht. Wir erhielten stets aus demselben die während der Reaction durch einen nebenbei verlaufenden Oxydationsprocess entstandene Azoverbindung:



Obwohl auf 1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid mindestens 2 Moleküle Phenylhydrazin angewendet wurden und damit die Bedingung zur Entstehung mononitrobenzylirter Hydrazine gegeben war, so fand sich doch neben dem asymmetrischen Hydrazin und dem Azokörper noch eine dritte Substanz in nicht unbeträchtlicher Menge, die sich als zweifach *o*-nitrobenzylirtes Phenylhydrazin erwies.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit werden Bildungsweise und Constitution dieses Körpers durch folgende Formel veranschaulicht:



Die zweite mögliche Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ erscheint uns mit Rücksicht darauf, dass gerade der Imidwasserstoff des Phenylhydrazins besonders leicht substituirt wird und dass die neue Verbindung mit Essigsäureanhydrid nicht mehr reagirt, nicht annehmbar.

Durch vorsichtige Reduktion geht das *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin in *o*-Amidobenzylphenylhydrazin, $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, über.

¹⁾ Reissert, diese Berichte XXIV, 1519.

Diese Verbindung erhielt kürzlich auch M. Busch¹⁾ durch Reduction des *o*-Nitrobenzylphenylnitrosamins, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \quad \text{NO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

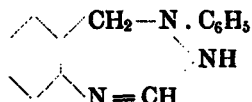
Wird *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin mit concentrirter Ameisensäure erhitzt, so entsteht die Formylverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \quad \text{NH} \cdot \text{COH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$,

die wir durch vorsichtige Reduction in die formylirte Amidobase

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH} \cdot \text{COH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ umwandeln konnten.

Während aber die formylirten *o*-Amidobenzylaminbasen spontan unter Wasserabspaltung in Dihydrochinazolinderivate übergehen, tritt diese innere Anhydridbildung beim *o*-Amidobenzylformylphenylhydrazin nicht ein. Selbst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt bleibt die Substanz unverändert, steigert man die Temperatur noch höher, so tritt totale Zersetzung des Moleküls ein.

Eine Base von der Zusammensetzung:



liesse sich aus der formylirten Base nicht darstellen. Es zeigt sich also auch in diesem Falle die schon mehrmals beobachtete Thatsache, dass eine intramoleculare Wasserabspaltung zwischen der NH_2 - und CO -Gruppe nur dann stattfindet, wenn Gelegenheit zur Entstehung eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes gegeben ist. Die Synthese eines siebengliedrigen Ringes lässt sich, obwohl die Bedingungen hierzu beim *o*-Amidobenzylformylphenylhydrazin durchaus erfüllt sind, auf dem Wege der intramolecularen Wasserabspaltung nicht bewerkstelligen.

Auch das als geringfügiges Nebenproduct auftretende *o*-Nitrobenzylazobenzol (*o*-Nitrophenylmethanazobenzol) wurde der Reduction unterworfen. Es bildete sich aber nicht der erwartete

o-Amidohydrazokörper $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, sondern eine

um zwei Wasserstoffatome ärmere, sauerstofffreie Substanz $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ von schwach basischen Eigenschaften, deren Constitution bei der geringen zu Gebote stehenden Quantität bis jetzt nicht ermittelt werden konnte.

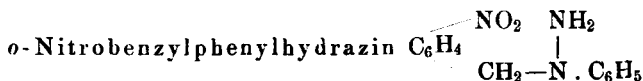
¹⁾ Diese Berichte XXV, 445.

o-Nitrobenzylchlorid und Phenylhydrazin

wirken aufeinander mit explosionsartiger Heftigkeit ein, wobei eine schwarze, pechähnliche Masse entsteht, aus der nichts Krystallisirbares gewonnen werden kann. Bei Anwendung eines Verdünnungsmittels verläuft dagegen die Reaction vollkommen glatt.

Phenylhydrazin (2 Mol.) wurde mit dem 4—5 fachen Volumen absoluten Alkohols gemischt, *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) eingetragen und die Mischung auf dem Wasserbade 3—4 Stunden rückfliessend erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung reichlicher Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach beendigter Reaction trägt man die ganze Masse in mit Natriumacetat und Essigsäure versetztes, heisses Wasser ein. Die Reactionsproducte scheiden sich in Form eines rothen Oeles ab, während das unangegriffene Hydrazin als essigsaures Salz in Lösung geht. Nach dem Erkalten nimmt man die rothe, zum Theil krystallinisch gewordene Masse in Aether auf.

Die ätherische Lösung enthält *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin, Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin und *o*-Nitrophenylmethanazobenzol neben geringen Mengen eines dunkelrothen Harzes. Von den drei Substanzen zeigt nur die erstere basische Eigenschaften. Setzt man zur ätherischen Lösung concentrirte Salzsäure, so fällt ausschliesslich das *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin als Chlorhydrat aus. Es wird abfiltrirt und durch Waschen mit Aether von den beiden anderen Körpern getrennt. Die ätherischen Filtrate werden getrocknet und dann eingengt. Zuerst krystallisirt die Bis-Verbindung in fast reinem Zustande aus. Die weiteren Krystallisationen enthalten sie mit dem Azokörper gemengt; in den letzten Mutterlaugen ist der Azokörper neben dem rothen Harz enthalten. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig und mechanisches Auslesen der durch ihre verschiedene Färbung gekennzeichneten Krystalle gelingt es, die beiden Verbindungen in reinem Zustande zu isoliren.



Wie vorstehend erwähnt, wird diese Verbindung als salzsaures Salz von den beiden anderen, nicht basischen Nebenproducten getrennt. Durch Zerlegen des Salzes mit verdünntem Alkali und Umkrystallisiren der Base aus Alkohol, Essigäther oder Benzol erhielten wir sie in reinem Zustande. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Aus Benzol oder Essigäther scheidet sich der Körper bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in prachtvollen, leuchtend rothen Krystallen aus. Wir erhielten bei Anwendung grösserer Substanzmengen 20—30 g schwere Krystallindividuen von der Farbe des Azobenzols.

Die neue Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, Aceton und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 72°. Die Ausbeute beträgt ca. 50—60 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O_2$
C	64.07	64.42	64.19 pCt.
H	5.32	5.47	5.35 »

Dass die Verbindung in der That die ihr zugeschriebene Constitution besitzt, geht daraus hervor, dass sie, wie schon Eingangs erwähnt, bei der Reduction in *o*-Amidobenzylphenylhydrazin übergeht, das sich in jeder Hinsicht identisch erwies mit dem von M. Busch (l. c.) aus der Nitrosoverbindung des *o*-Nitrobenzylanilins dargestellten asym. *o*-Amidohydrazin und dass sie ferner bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd keinen Azokörper liefert.

Eine Moleculargewichtsbestimmung des *o*-Nitrohydrazins nach der Siedemethode in Benzol ergab folgendes Resultat:

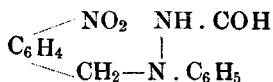
Molec. Siedepunkt-Erhöhung für Benzol = 26.7°.

Gewicht des Lösungsmittels:	Gewicht der Substanz:	Sdp.-Erhöhung:	Gefd. Mol. Gew.:	Ber. Mol. Gew.:
20.6 g	0.2922 g	0.145°	262	243.

Das Chlorhydrat $C_{13}H_{13}N_2O_2 \cdot HCl$ ist in conc. Salzsäure, Wasser und Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Wärme mässig löslich. Es krystallisirt in warzen- oder nierenförmigen Gebilden, die aus flachen Nadeln oder Blättchen zusammengesetzt sind. Durch viel Wasser wird das Salz theilweise dissociirt. Es schmilzt bei 196—198°.

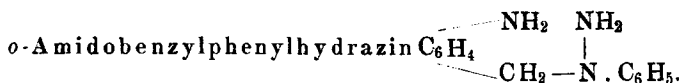
	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O_2HCl$
HCl	12.99	13.05 pCt.

o-Nitrobenzylformylphenylhydrazin



Wird die Base ein bis zwei Stunden mit überschüssiger, conc. Ameisensäure gekocht, so verwandelt sie sich quantitativ in die Formylverbindung. Beim Eingiessen in Wasser fällt das Reactionsproduct als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus, das man zur vollständigen Reinigung zweckmässig aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz schiesst beim Erkalten in verwachsenen, hellgelben, flachen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142° an, die sich leicht in Essigäther, Benzol und Eisessig, fast gar nicht in Ligroïn lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_3$
C	61.79	61.99 pCt.
H	5.00	4.79 »
N	15.58	15.49 »

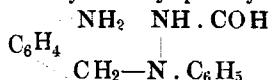


Die Reduction der Nitrobase gelingt leicht und glatt, wenn man mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung, oder in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure operirt. Der Prozess ist beendet, wenn die orangerothe Lösung farblos geworden ist. Man filtrirt vom Zinkstaub ab, verdünnt mit Wasser, giebt Natronlauge im Ueberschuss hinzu und schüttelt die Base mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die Amidoverbindung als mit wenig Oel durchtränkte Krystallmasse, die man aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die neue Base krystallisirt in weissen, flachen Nadeln oder langgestreckten Blättchen, die bei 102° schmelzen und bei 254° sieden. Sie löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, ferner in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Die Lösungen dieser Salze werden durch Wasser nicht zerlegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}N_3$
C	73.27	73.24 pCt.
H	7.22	7.04 »

Es gelang uns nicht, krystallisirte Salze der Base herzustellen. Chlorhydrat, Sulfat, Oxalat und Pikrat wurden stets nur als gummiartige, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Massen gewonnen.

o-Amidobenzylformylphenylhydrazin.



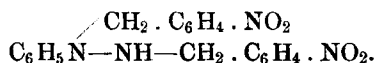
Die Ueberführung des *o*-Nitrobenzylformylphenylhydrazins in die Amidoverbindung geht nur dann glatt von Statten, wenn die Reduction in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub und Salzsäure bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wird und man den Prozess in dem Augenblicke unterbricht, wenn die ursprünglich gelbe Lösung farblos geworden ist. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung versetzt man mit überschüssiger, conc. Natronlauge, wobei die Flüssigkeit durch hineingeworfene Eisstücke vor Erwärmung geschützt wird und schüttelt die Base mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben krystallisirt die neue Formylverbindung in kleinen, weissen Nadeln. Unterlässt man die angedeuteten Vorsichtsmassregeln bei der Reduc-

tion, so wird die Formylgruppe ganz oder theilweise abgespalten und es resultirt entweder reines *o*-Amidohydrazin, oder ein schwierig zu trennendes, niedrig schmelzendes Gemenge dieser Base mit der Amidofornylverbindung. Das reine *o*-Amidofornylphenylhydrazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, wohl ausgebildeten, meist sternförmig gruppirten Tafeln, die bei 157° schmelzen und sich leicht in Mineralsäuren, Alkohol, Eisessig, Benzol, mässig in Aether, fast gar nicht in Wasser und Ligroin lösen. Durch Erhitzen mit Säuren und Alkalien wird die Formylgruppe abgespalten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{15}N_3O$
C	69.78	68.88	69.71 pCt.
H	6.25	6.28	6.22 »

Wie schon Eingangs erwähnt, haben wir uns vergeblich bemüht, die Formylverbindung durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das innere Anhydrid überzuführen. Aus der glasartig erstarrten Schmelze wurde entweder die unveränderte Substanz wiedergewonnen, oder, wenn die Temperatur zu hoch stieg, war totale Zersetzung des Körpers eingetreten.

Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin



Dieses bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin in nicht unbeträchtlicher Menge auftretende Nebenproduct scheidet sich, wie erwähnt, aus der vom *o*-Nitrobenzylphenylhydrazin durch Salzsäure befreiten, ätherischen Lösung beim Abdampfen des Aethers zuerst ab und wird von der beigemengten Azoverbindung (s. u.) durch fraktionirte Krystallisation und, wenn nöthig, auch durch mechanisches Auslesen der Krystalle getrennt. Der Körper ist schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, leicht in Essigäther und Benzol. Aus letzteren Lösungsmitteln krystallisirt er in derben, wohl ausgebildeten, orangerothen Krystallen, aus Alkohol und Eisessig in rothen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°. Die neue Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften und wird weder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen ihrer Lösungen mit Quecksilberoxyd auch nur im geringsten verändert. Die Ausbeute beträgt 20—30 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_4$
C	63.87	63.49 pCt.
H	4.57	4.76 »
N	15.03	14.82 »

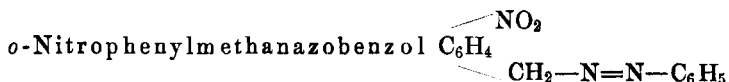
Die Analyse giebt keine sichere Auskunft darüber, ob ein oder zwei *o*-Nitrobenzylreste in das Molekül des Phenylhydrazins einge-

treten sind, da der Procentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bei der Mono- und Bis-Verbindung nahezu derselbe ist. Wir haben daher zur Entscheidung der Frage eine Moleculargewichtsbestimmung des Körpers vorgenommen. Die Bestimmung geschah nach der kryoskopischen Methode. Als Lösungsmittel diente Benzol. Constante = 49.

Gefunden		Berechnet
367	360	378.

Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass in der Substanz das Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin vorliegt.

Gegen Reductionsmittel ist die Verbindung ziemlich widerstandsfähig. Es resultiren bei längerer Einwirkung der reduzierenden Agentien (Zinn und Salzsäure, Eisessig und Zinkstaub) nur amorphe Producte, die wir, da sie auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen waren, nicht näher untersucht haben.



findet sich neben einem rothen, harzigen Körper in den letzten Mutterlaugen von der auskrystallisirten Bis-Verbindung. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol gereinigt.

Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in prächtigen dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 154° aus, die sich in Alkohol und Eisessig nur in der Wärme, in Aceton, Essigäther und Benzol dagegen schon in der Kälte ziemlich leicht lösen. Die Ausbeute ist leider sehr gering. Wir erhielten selten mehr als 5 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$
C	65.09	64.73 pCt.
H	4.83	4.56 „

Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub, oder in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht nicht das erwartete *o*-Amidobenzylhydrazobenzol, sondern ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$, der sich in Aether, Alkohol, Essigsäure und conc. Mineralsäuren leicht löst. Er krystallisirt in weissen, flachen, kurzen, bei $218\text{—}220^\circ$ schmelzenden Nadeln. Aus der salzsauren Lösung wird die Substanz durch Wasser gefällt, sie besitzt somit nur schwache Basicität. Eine eingehende Untersuchung der Base war uns bis jetzt aus Mangel an Material nicht möglich.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$
C	73.89	73.93 pCt.
H	6.43	6.16 „

Die Formel $C_{13}H_{13}N_3$ entspricht der des *o*-Amidobenzylazobenzols. Das neue Reductionsproduct ist aber jedenfalls nicht damit identisch, denn eine derartige Verbindung müsste, da sie die Azo-Gruppe enthält, voraussichtlich gefärbt sein, was nicht der Fall ist. Auch ist nicht einzusehen, warum gerade die so leicht reducirbare Azo-Gruppe in obiger Substanz der Reduction Widerstand leisten sollte. Wir glauben vielmehr, den Körper als eine ringförmig constituirte Substanz ansprechen zu sollen und hoffen, wenn wir im Besitz grösserer Mengen des Ausgangsmaterials sein werden, seine Constitution aufklären zu können.

433. B. Tollens: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In ihrer soeben erschienenen Abhandlung über Schiff'sche Basen beschreiben W. v. Miller und J. Plöchl (Heft XII dieser Berichte S. 2028) u. a. das von mir in Gemeinschaft mit Wellington hergestellte Anhydro-Formaldehyd-Anilin¹⁾ und führen an, dass es »entgegengesetzt den von Tollens beobachteten Erscheinungen« sich in Benzol leicht und vollständig löst.

Hierzu möchte ich bemerken, dass die Löslichkeit in Benzol nicht meinen Beobachtungen entgegengesetzt ist, sondern dass sie mit den von mir angegebenen übereinstimmt, denn ich habe s. Z. (Ber. XVII, 658) von der Substanz gesagt: »Chloroform, Benzol und Toluol lösen sie leicht und können zum Umkrystallisiren dienen.«

¹⁾ Diese Berichte XVII, 657; XVIII, 3309.
