

#### 464. Ludwig Knorr: Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin.

(I. Mittheilung.)

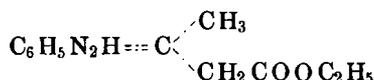
[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine der oben beschriebenen Einwirkung von Acetessigester auf Anilin ganz ähnliche Reaktion führt bei Anwendung von Hydrazinen<sup>1)</sup> an Stelle des Anilins zu einer neuen Klasse von Körpern, welche in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -oxychinolin zeigen.

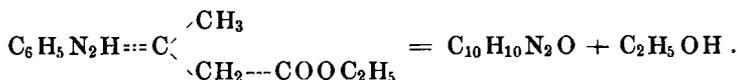
Bei den Hydrazinen wird die Synthese stickstoffhaltiger Ringe durch den Umstand wesentlich erleichtert, dass die schöne Reaktion<sup>2)</sup> der Hydrazine mit Aldehyden und Ketonen, welche der Victor Meyer'schen Hydroxylaminreaktion entspricht, es erlaubt, beliebig lange Ketten, wie sie eben zur nachherigen Ringschliessung geeignet erscheinen, ganz glatt an die Hydrazine anzufügen, während diese Reaktion bei den Aminbasen, wie bekannt, keineswegs so glatt verläuft.

So vereinigen sich Phenylhydrazin und Acetessigäther nach E. Fischer schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt zu einem öligen Condensationsprodukt, dem wohl die Formel



zukommen muss.

Dies Produkt nun lässt sich durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade unter Alkoholaustritt weiter condensiren zu einem Körper von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  nach der Gleichung:



Dieser Körper erinnert in vielen Eigenschaften an das Carbostyryl, er schmilzt bei 127°, destillirt, vorsichtig erhitzt, unzersetzt, ist gleichzeitig Base und Säure, jedoch eine stärkere Säure als Carbostyryl, indem er sich auch in Ammoniak und kohlen saurem Alkali auflöst.

Zu seiner Darstellung hat sich folgendes Verfahren bewährt:

100 g Phenylhydrazin werden zu 125 g Acetessigäther gegeben. Das gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Condensations-

<sup>1)</sup> Hrn. Prof. Emil Fischer sage ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die gütige Erlaubniss, diese Versuche auf die Hydrazine ausdehnen zu dürfen.

<sup>2)</sup> E. Fischer und Hermann Reisenegger, diese Berichte XVI, 661.

produkt etwa 2 Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether ganz fest wird. Die noch warme flüssige Masse wird unter Umrühren in wenig Aether eingegossen, der ein wenig gebildeten Farbstoff aufnimmt, die ausgeschiedene blendend weisse Krystallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist quantitativ und das Produkt sofort rein.

Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroin, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Es krystallisirt aus heissem Wasser in derben Prismen, aus ganz verdünnter Lösung in strauchartig verzweigten Gebilden. Sehr schöne diamantglänzende Krystalle erhält man beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung.

Der einmal aus Wasser unkrystallisirte Körper schmilzt bei 127° und destillirt fast unzersetzt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Zahlen:

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$		Gefunden	
		I.	II.
C	68.96	69.22	69.03 pCt.
H	5.75	5.74	5.73 »
N	16.09	16.27	— »

Wie schon erwähnt, ist der Körper gleichzeitig Säure und Base.

Er löst sich in Basen und Säuren und wird durch Neutralisation wieder als krystallisirendes Oel gefällt.

Die alkalische Lösung, durch vorsichtigen Säurezusatz bis zur beginnenden Trübung vom freien Alkali befreit, giebt mit den Salzlösungen der meisten Schwermetalle schöne krystallinische Niederschläge.

Besonders charakteristisch ist das schön ultramarinblaue Cobaltsalz und das orangegelbe Uransalz.

Die Benennung des neuen Condensationsproduktes sowie die Diskussion seiner Constitution verschiebe ich, bis weiteres experimentelles Material, namentlich das Verhalten des unsymmetrischen Methylphenylhydrazins gegen Acetessigäther sichere Aufschlüsse über dieselbe gebracht haben wird.

Von den vielen Veränderungen, die sich mit dem sehr reaktionsfähigen Körper vornehmen lassen und über welche an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, erscheint am interessantesten eine weitere Condensation, die er beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin erleidet. Es resultirt dabei ein Anhydrid von der Formel

$C_{20}H_{18}N_4O$ , das sich dem Körper  $C_{10}H_{10}N_2O$  sehr ähnlich verhält und durch Vereinigung zweier Moleküle desselben unter Wasseraustritt entstanden sein muss.

Uebergießt man den Körper  $C_{10}H_{10}N_2O$  mit Phenylhydrazin und erhitzt zum Sieden, so löst er sich auf, es tritt Reaktion ein, die man durch Erhitzen unterstützen muss. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse plötzlich zu einem Brei schöner, rautenförmiger Krystalle, die mit Alkohol ausgekocht und gewaschen sofort rein erhalten werden. Zur Darstellung bewährt sich folgendes Verfahren:

50 g Acetessigäther werden mit 60—70 g Phenylhydrazin vermengt, das gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Produkt so lange im Oelbad zum Sieden erhitzt, bis die ganze Masse fest geworden ist. Durch Auskochen mit Alkohol wird das Anhydrid sofort analysenrein erhalten. Der reine Körper bräunt sich bei 250—260° und schmilzt nicht ohne Zersetzung. Er ist unlöslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$		Gefunden	
		I.	II.
C	72.72	72.38	72.21 pCt.
H	5.45	5.45	5.32 »
N	16.97	16.66	— »

Das Anhydrid verhält sich dem Carbostyryl in mancher Hinsicht sehr ähnlich. Es löst sich in Säuren und Basen und wird durch Neutralisiren wieder gefällt. In Essigsäure und Ammoniak ist es unlöslich und wird aus der alkalischen Lösung durch längeres Einleiten von Kohlensäure vollständig gefällt. Es scheint demnach noch eine Hydroxylgruppe zu enthalten. Ueber die mannichfaltigen Reaktionen des Körpers hoffe ich bald ausführlich berichten zu können.

Da ich die allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthesen nach allen Seiten hin prüfen will, so möchte ich mir durch diese Publikation das Arbeitsgebiet für einige Zeit reserviren.