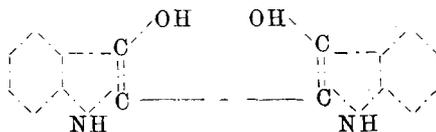
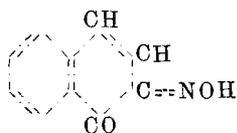
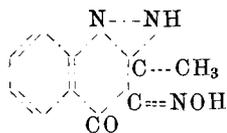


Dichinizin



Indigweiss.

Schliesslich möchte ich noch auf die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften des Isonitrosomethyloxychinizin und Isonitrosoantipyrin mit dem Nitrosonaphtol¹⁾ aufmerksam machen, welches nach den Versuchen von Goldschmidt²⁾ mit dem β -Naphtochinonoxim identisch zu sein scheint.

 β -Naphtochinonoxim

Isonitrosomethyloxychinizin

472. Ludwig Knorr und Albert Blank: Einwirkung substituierter Acetessigester auf Phenylhydrazin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die vorhergehende Arbeit des einen von uns über Chinizinderivate, haben wir die Condensation einiger substituierter Acetessigester³⁾ auf Phenylhydrazin ausgeführt, um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion zu prüfen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 625.

²⁾ Diese Berichte XVII, 215.

³⁾ In ähnlicher Weise verläuft auch die Condensation von Phenylhydrazin mit Acetylmalonsäureester und Benzoylacetessigester, über welche ich demnächst ausführlich berichten werde.

Knorr.

Methylacetessigester und Phenylhydrazin.

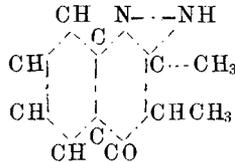
Die Condensation verläuft genau in derselben Weise wie beim Acetessigester. Gleiche Theile der Componenten wurden im Oelbad auf 140° erhitzt, bis die Alkoholentwicklung aufhörte.

Die noch warme Reaktionsmasse wurde unter Umrühren in Aether gegossen, aus welchem sich nach kurzer Zeit das Condensationsprodukt als Krystallpulver abschied.

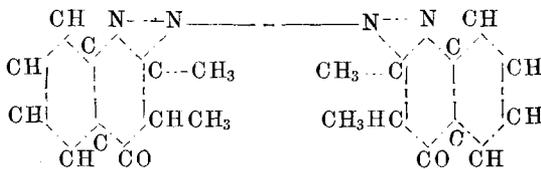
Die mit Aether gewaschene Substanz vom Schmelzpunkt 127—32° wurde direkt analysirt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O.
C	69.79	70.21 pCt.
H	7.10	6.38 »

Der Körper ist isomer mit Antipyrin und ist das Py-1, 2 Dimethyl-3 Oxy-Chinizin von der Formel:



In seinen Eigenschaften gleicht es dem Methyloxychinizin, ist sowohl Säure als Base und liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° ein Antipyrin vom Schmelzpunkt 84°. Durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin entsteht daraus kein Dichinizin. Durch oxydirende Mittel, z. B. salpetrige Säure geht es unter Verlust von einem Wasserstoffatom in einen indifferenten Körper über, dem die Formel:



zukommen muss, da das betreffende Antipyrin die Reaktion nicht zeigt.

Wir nennen den Körper Azodimethyloxy-Chinizin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die schwefelsaure Lösung des reinen Dimethyloxychinizins mit Nitritlösung versetzt. Das Azodimethyloxychinizin schied sich sofort als erstarrendes Oel aus und wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig in Gestalt schöner centimeterlanger Prismen vom Schmelzpunkt 164° erhalten.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂
C	70.71	70.59 pCt.
H	6.09	5.89 »

Die Substanz krystallisirt aus heissem Eisessig und Alkohol, ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sie durch Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden.

Sie ist nicht unzersetzt destillirbar.

Aethylacetessigester und Phenylhydrazin.

Zur Darstellung des Py-1 Methyl-2 Aethyl-3 Oxy-Chinizin verfahren wir ebenso, wie es für die Darstellung des Di-Methoxy-Chinizin beschrieben wurde.

Aus Aether krystallisirt, schmolz es bei 108° und gab bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O$
C	71.12	71.28 pCt.
H	7.23	6.93 »

Es ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwieriger in Aether und Ligroine. Aus heissem Wasser krystallisirt es mit einem Krystallwasser in schönen Nadeln. Dieselben geben bei 80° ihr Wasser ab, verwittern langsam über Schwefelsäure und verwandeln sich dabei in ein Oel, das beim Behandeln mit Aether fest wird und dann wasserfreies Aethylmethoxy-Chinizin darstellt.

Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O + 1 \text{ aq.}$
C	65.23	65.45 pCt.
H	7.53	7.27 »

Bei 110° bis zum constanten Gewicht erhitzt verlor sie 8.35 pCt. Wasser: berechnet 8.18 pCt.

Das Azomethyläthyloxy-Chinizin wurde in derselben Weise gewonnen, wie es für das Azodimethoxychinizin beschrieben wurde. Auch in den Eigenschaften stimmen beide Körper völlig überein. Aus Eisessig umkrystallisirt schmilzt das Azomethyläthyloxy-Chinizin bei 160° und hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{26}N_4O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	71.56	71.64 pCt.
H	6.66	6.47 »

Acetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin mit dem doppelten Gewicht Acetbernsteinsäureester gemischt, reagirt sofort unter Erwärmung und Wasserabscheidung. Das Condensationsprodukt erstarrt beim Abkühlen und besitzt aus Ligroin umkrystallisirt den Schmelzpunkt 80° und die Zusammen-

