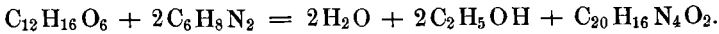


**473. Ludwig Knorr und Carl Bülow: Einwirkung von Succinylobernsteinsäureester auf Phenylhydrazin.**

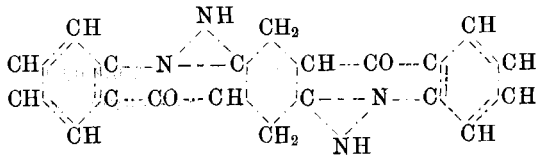
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns<sup>1)</sup> als Hauptprodukt der Einwirkung von Succinylobernsteinsäureester auf Phenylhydrazin einen gelben Körper von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}N_4O_2$  beschrieben, dessen Bildung durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:



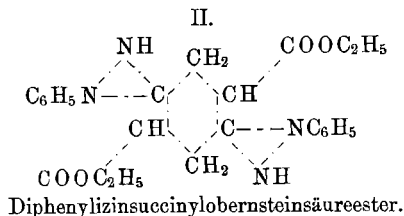
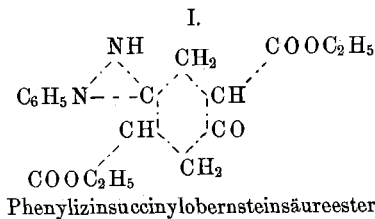
Seinem ganzen Verhalten nach ist er ein Chinizinderivat, dem auf Grund der für das Methyloxychinizin erwiezenen Constitution die folgende Formel zugeschrieben werden muss:



Wir haben die Einwirkung von Succinylobernsteinsäureester auf Phenylhydrazin jetzt einer genaueren Untersuchung unterworfen.

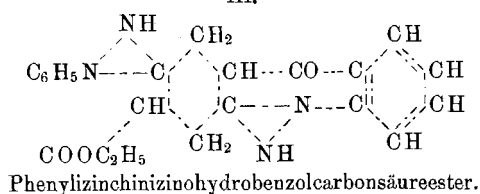
Durch mannichfache Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es uns, fast alle Körper zu gewinnen, deren Entstehung bei dieser Condensation die Theorie vorhersehen lässt.

Der Uebersicht halber geben wir erst die Constitutionsformeln der erhaltenen Produkte, denen wir dann die Beschreibung der experimentellen Resultate folgen lassen.

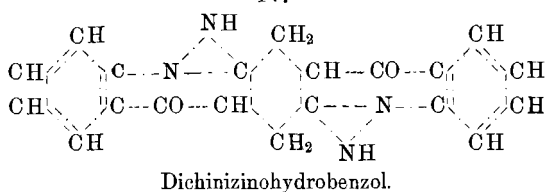


<sup>1)</sup> Knorr, diese Berichte XVII, 546.

## III.



## IV.



Die Körper III und IV, welche die Oxychinizingruppe enthalten, zeigen auch die charakteristischen Eigenschaften des Methoxychinizins.

Sie lösen sich in Alkali und starken Säuren, geben mit Halogenalkylen in alkalischer Lösung basische Antipyrene und bei der Oxydation Farbstoffe.

Dagegen sind die einfachen Condensationsprodukte Basen und liefern keine Farbstoffe.

## Phenylizinsuccinylobernsteinsäureester.

Bringt man überschüssigen Succinylobernsteinsäureester mit dem nach E. Fischer bereiteten Phenylhydrazinreagens in alkoholischer Lösung zusammen und erwärmt die Reaktionsmasse einige Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht neben dem Dichinizinohydrobenzol in geringer Menge der Phenylizinsuccinylobernsteinsäureester als in Wasser unlösliches Oel von basischen Eigenschaften.

Durch wiederholtes Ausfällen aus Alkohol mit Wasser gelang es, den Körper in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 159—160° zu erhalten. Das mit Wasser gewaschene und bei 100° getrocknete Produkt ergab Zahlen, welche annähernd auf die Formel des Phenylizinsuccinylobernsteinsäureester stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}O_5N_2$
N	9.03	8.09 pCt.

## Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester.

Diese Verbindung entsteht neben dem Phenylizinchinizinohydrobenzolkarbonsäureester und dem Dichinizinohydrobenzol bei mehr-

stündigem Erhitzen von 2 Aequival. Phenylhydrazin mit 1 Aequival. Succinylobernsteinsäureester in Toluol unter Zusatz von etwas Essigsäure.

Durch Auskochen mit Alkali wird es von den anderen Produkten befreit und stellt dann ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 205—206° dar, das bei der Analyse die auf die Formel  $C_{24}H_{28}N_4O_4$  stimmenden Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	65.65	66.07 pCt.
H	6.63	6.42 »

Es ist in Säuren mit prachtvoll carminrother Farbe löslich.

Starke Säuren zerstören es beim Kochen, ohne Hydrazin daraus abzuspalten. Mit salpetriger Säure liefert es keinen Farbstoff. Beim Erhitzen giebt es einen grünen Dampf.

#### Phenylizinchinizinohydrobenzolkarbonsäureester.

Diese Substanz entsteht neben Diphenylzinsuccinylobernsteinsäureester und Dichinizinohydrobenzol in der vorhin erwähnten Weise und kann von diesen Körpern durch Auskochen mit heissem Toluol getrennt werden. Sie krystallisirt aus Toluol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 211—212°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{22}N_4O_3$
N	14.93	14.36 pCt.

Ihre Eigenschaften liegen in der Mitte zwischen denen des Diphenylzinsuccinylobernsteinsäureesters und des Dichinizinohydrobenzols. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkali mit gelber, in Säuren mit schwach rosa Farbe. Die saure Lösung oxydirt sich schon durch den Sauerstoff der Luft, rascher durch salpetrige Säure und nimmt dabei eine smaragdgrüne, bei grosser Verdünnung blaue Farbe an, welche rasch durch überschüssige Oxydationsmittel, auch schon durch den Sauerstoff der Luft in Schmutziggelb umschlägt. Beim Erhitzen giebt die Substanz einen grünen Dampf ab.

#### Dichinizinohydrobenzol.

Die Analyse dieser Substanz sowie die Beschreibung ihrer charakteristischen Eigenschaften sind von dem einen von uns bereits gegeben; wir haben dieser Beschreibung noch folgendes hinzuzufügen. Um das Dichinizinohydrobenzol zu gewinnen, ist es gleichgültig, ob man die Componenten direkt oder in Lösung bei 100° oder bei höherer Temperatur auf einander einwirken lässt. Das reinste Produkt wurde erhalten bei mehrstündigem Erhitzen von Succinylobernsteinsäureester und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Nach etwa halbstündigem

Kochen beginnt die Ausscheidung des Dichinizinohydrobenzol in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers und ist in ungefähr einem Tage beendet. Das so gewonnene Dichinizinohydrobenzol ist frei von den oben beschriebenen Nebenprodukten. Es hat, wie schon früher erwähnt, alle für Chinizinderivate charakteristischen Eigenschaften, löst sich in Alkali und Ammoniak mit purpurrother Farbe, wird daraus durch Säuren, auch Kohlensäure, wieder abgeschieden, löst sich gleichfalls in starken Säuren, aus denen es schon durch Wasser wieder gefällt wird. In den sonstigen üblichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Wie alle Chinizine liefert es Alkylsubstitutionsprodukte, die dem Antipyrin entsprechen, durch Oxydation einen blauen Farbstoff.

#### Dimethyldichinizinohydrobenzol.

Das Produkt wurde dargestellt durch mehrstündiges Kochen der methylalkoholischen Lösung des neutralen Natriumsalzes vom Dichinizinohydrobenzol mit überschüssigem Jodmethyl. Nach einiger Zeit schied sich die Base in gelblichen Nadeln aus und wurde durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Aether rein gewonnen.

Die Base löst sich leicht in Säuren, ziemlich leicht in Chloroform und Toluol; in den meisten übrigen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich oder unlöslich. Die Lösungen in Chloroform und Toluol zeigen prachtvolle Fluorescenz, die an Uranglas erinnert. Die Substanz hat die Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}N_4O_2$ .

	Gefunden	Berechnet
N	15.08	15.05 pCt.

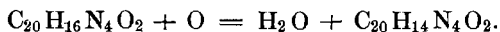
In gleicher Weise wurde das Diäthyldichinizinobenzol erhalten. Es zeigt die gleichen Eigenschaften wie das eben beschriebene Methyl-derivat.

#### Dichinizinohydrobenzolblau.

Reines Dichinizinohydrobenzol wurde in Alkali gelöst, mit Nitritlösung versetzt und schwach angesäuert. Sofort schieden sich blaue Flocken ab, die mit Chloroform ausgezogen, nach dem Abdunsten desselben mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Der blaue Körper hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}N_4O_2$ .

	Gefunden	Berechnet
N	16.19	16.38 pCt.

Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Da das Dimethyldichinizinohydrobenzol durch salpetrige Säure nicht verändert wird, so verläuft die Bildung dieses Körpers jedenfalls analog der Bildung des Dichinizinblaus.

Beim Erhitzen sublimirt dieser Farbstoff wie Indigo theilweise unzersetzt mit purpurrothem Dampf und Bildung eines blauen Sublimates, welches sich als unverändertes Dichinizinohydrobenzolblau erweist. Derselbe purpurfarbene Dampf und dasselbe Sublimat bildet sich beim Erhitzen des Dichinizinohydrobenzols.

**474. Ludwig Knorr und Carl Bülow: Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

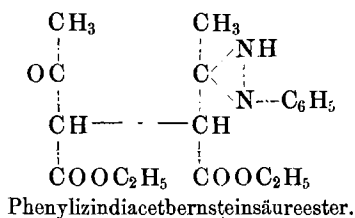
(Eingegangen am 15. August.)

Der Eine von uns hat in diesen Berichten die Vermuthung ausgesprochen, dass der Diacetbernsteinsäureester in ähnlicher Weise, wie Acetessigester, mit Phenylhydrazin condensiren werde.

In der That verlaufen beide Condensationen ganz analog.

Es gelang uns durch Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin unter verschiedenen Versuchsbedingungen folgende Körper zu gewinnen:

I.



II.

