

glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, der bei 62° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.2031 g Substanz gaben 0.5469 g Kohlensäure und 0.2364 g Wasser.

Ber. für $C_{20}H_{41}NO_2$		Gefunden
C	73.40	73.43
H	12.54	12.92

Um die Aethoxylgruppe nachzuweisen, wurde der Körper mit Salzsäure im Rohr bei 180° gespalten; es entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas, offenbar Chloräthyl, während Septdecylaminchlorhydrat zurückblieb.

s-Phenylseptdecylharnstoff wurde durch Mischen des Isocyanats mit einer Benzollösung von Anilin, Abdampfen und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure dargestellt; beim Erkalten schieden sich feine glänzende Nadelchen aus, die den constanten Schmelzpunkt 99° zeigten. Die Analyse ergab der Theorie entsprechende Werthe.

I. 0.1942 g Substanz gaben 0.5504 g Kohlensäure und 0.2026 g Wasser.

II. 0.2630 g Substanz gaben 17.8 ccm Stickstoff bei 21° und 754 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{24}H_{49}N_2O$		Gefunden	
		I.	II.
C	77.01	77.29	—
H	11.23	11.59	—
N	7.49	—	7.68

454. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf halogensubstituirte Ketonensäureäther und halogensubstituirte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichtete ich über einen Körper, der durch Einwirkung von Monochloracetessigäther auf Phenylhydrazin entsteht und den ich auf Grund seiner leichten Reducirbarkeit, seiner rothen Farbe und der Art seines Entstehens als Azokörper, nämlich als β -Phenylazocrotonensäureäther auffasste.

Inzwischen habe ich mich bemüht, aus Bromlävulinsäureäther, aus Brombenzoylessigäther sowie aus einigen halogensubstituirten Ketonen

¹⁾ Diese Berichte XX, 2747.

analoge Substanzen zu gewinnen. Es zeigte sich aber in allen Fällen, dass hierbei Producte von ganz anderem Charakter entstehen: dieselben sind nicht roth sondern gelb gefärbt, werden durch Schwefelwasserstoff nicht reducirt und erleiden, wenn ihre Reduction mit Zinn- und Salzsäure gelingt, einen Zerfall ihres Moleküles, während der rothe Körper aus Chloracetessigäther durch Schwefelwasserstoff sehr leicht zu einem Hydrazokörper reducirt wird, der spontan in ein ringförmiges Gebilde, ein Phenylmethylpyrazolon übergeht.

Selbst aus dem Brommethylacetessigäther entsteht kein Azokörper sondern eine farblose, nicht krystallisirende Substanz, die eine bei 200⁰ schmelzende, in farblosen Nadelchen krystallisirende Acetylverbindung giebt.

Der Chloracetessigäther zeigt somit gegen Phenylhydrazin ein Verhalten, das von keinem seiner Verwandten getheilt wird.

Ebenso isolirt steht das Verhalten des Chloracetons gegenüber dem der halogensubstituirten Ketone mit einem aromatischen Radical.

Ogleich die Untersuchung des Einwirkungsproductes von Phenylhydrazin auf Chloraceton noch nicht zu Ende geführt werden konnte, so will ich doch im Folgenden speciellen Theile über dasselbe berichten, weil ich voraussichtlich in der nächsten Zeit nicht Gelegenheit finden werde, dieselbe zu vollenden, und weil, wie ich durch private Mittheilungen weiss, schon früher mehrfach über die Einwirkung von Chloraceton auf Phenylhydrazin gearbeitet wurde, ohne dass es gelang, das Product dieser Einwirkung zu fassen.

Bromlävulinsäureäther und Phenylhydrazin.

Werden gleiche Gewichte Bromlävulinsäureäther und Phenylhydrazin je im vierfachen Volum absoluten Alkohols gelöst, die Lösungen auf 0⁰ abgekühlt und dann vermischt, so erstarrt das Gemisch nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Krystallkuchen. Man filtrirt, trocknet auf einer porösen Platte, zerreibt fein und zieht das entstandene bromwasserstoffsäure Phenylhydrazin mit Wasser aus. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält gelbe Krystallschuppen, die in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind und die erst nach häufigem Krystallisiren plötzlich und ohne Zersetzung schmelzen bei 117,5⁰.

Eine Stickstoffbestimmung ergab N = 12.15 pCt., während die Formel C₁₃H₁₆N₂O₂ verlangt: N = 12.07 pCt.

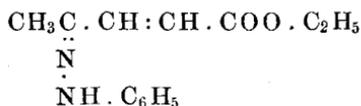
Die Entstehung verläuft nach der Gleichung:



Der Körper bleibt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung vollkommen unverändert. Wird

er in alkalischer Lösung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so verschwindet allmählich die durch die Salzsäure bewirkte tiefrothe Färbung der Lösung und zuletzt ist nur noch eine schwache gelbliche Färbung bemerkbar. Nach dem Verdampfen des Alkohols und der Salzsäure hinterbleibt ein schmieriger bräunlicher Rückstand, dem durch Digeriren mit Sodalösung eine Säure entzogen wird, die durch Analyse, Schmelzpunkt und durch das charakteristische Pikrat als die Methylindollessigsäure charakterisirt wird, welche E. Fischer ¹⁾ aus Phenylhydrazinlävulinsäureäther durch Schmelzen mit Chlorzink gewann. Die Säure entsteht bei der Reduction nur in geringen Mengen neben viel Harz, Anilin und Ammoniak.

Da nun, wie E. Fischer ²⁾ gezeigt hat, die Umwandlung des Phenylhydrazinlävulinsäureäthers in Methylindollessigsäure auch durch Zinnchlorür bewirkt werden kann, so liegt es nahe anzunehmen, dass bei obigem Reducionsvorgang zunächst durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff Phenylhydrazinlävulinsäure entsteht, die dann durch die condensirende Wirkung des Zinnchlorürs in Methylindollessigsäure übergeht. Darnach darf man wohl annehmen, dass der Körper aus Bromlävulinsäureäther und Phenylhydrazin eine analoge Constitution wie die Phenylhydrazinlävulinsäure besitzt, nämlich folgende:



wonach er als Phenylhydrazinacetylacrylsäureäther zu bezeichnen wäre.

Aus diesem Aether lässt sich durch Verseifen mit alkoholischem Kali leicht die entsprechende Säure gewinnen. Sie krystallisirt aus Spirit in prachtvollen, glänzenden, derben, dunkelgelben Krystallen, die bei 157° unter Aufschäumen schmelzen. Die Analyse ergab N = 13.57 pCt., während die Formel C₁₁H₁₂O₂N₂ einen Gehalt von 13.77 pCt. Stickstoff verlangt.

Aus Chlorlävulinsäureäther und Phenylhydrazin entstehen gleichzeitig zwei verschiedene Körper, die beide nicht den Charakter von Azokörpern besitzen.

Der eine ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 123° schmelzen. Der andere ist in Alkohol kaum löslich und schmilzt erst bei 205° unter Gasentwicklung. Er krystallisirt ebenfalls in Nadeln.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 145.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 121.

Bromacetophenon und Phenylhydrazin.

Die früher¹⁾ ausgesprochene Vermuthung, es würde der von Hess²⁾ aus Bromacetophenon und Phenylhydrazin erhaltene gelbe Körper von der Formel $C_{14}H_{12}N_2$ sich durch Schwefelwasserstoff reduciren lassen, hat sich nicht bestätigt.

Dibromacetophenon und Phenylhydrazin.

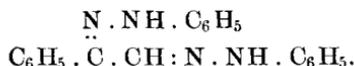
Lässt man 1 Molekül (5.34 g) des Ketons mit 4 Molekülen (8.6 g) Phenylhydrazin zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur in absolut alkoholischer Lösung stehen, so ist die Umsetzung beider vollendet.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden filtrirt, getrocknet, fein zerrieben, mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol oder Xylol umkrystallisirt. Man erhält kurze prismatische Krystalle von intensiv gelber Farbe, die bei 148° schmelzen. Sie enthalten 17.71 pCt. Stickstoff entsprechend der Formel $C_{20}H_{18}N_4$, welche fordert $N = 17.83$ pCt.

Sie entstehen nach der Gleichung:



Die Constitution kann nicht wohl anders als durch die folgende Formel wiedergegeben werden:



Auch dieser Körper erwies sich der Reduction unzugänglich.

Chloraceton und Phenylhydrazin.

Diese beiden Substanzen wirken mit grosser Heftigkeit aufeinander ein und es entstehen, wenn nicht ganz besondere Maassnahmen getroffen werden, dunkelbraune Schmierer, aus denen man nur mit grosser Mühe ein krystallisirtes Product in sehr kleiner Menge erhalten kann, das aber niemals bei der Analyse stimmende Zahlen liefert.

Nach folgendem Verfahren dagegen erhält man in kurzer Zeit und in vorzüglicher Ausbeute ein ganz reines Product.

Man löst in dem fünf- bis sechsfachen Volumen absoluten Alkohols 3 Moleküle (18 g) Phenylhydrazin und kühlt diese Lösung in einer Kältemischung auf -16° bis -18° ab; dazu lässt man eine auf dieselbe Temperatur abgekühlte Mischung von 1 Molekül (5 g) Chloraceton und dem fünf- bis sechsfachen Volum absoluten Alkohols unter beständigem sehr raschen Umrühren aus einem Tropftrichter schnell zulaufen, so zwar, dass die beiden Flüssigkeiten vollständig gemischt

¹⁾ Diese Berichte XX, 2751.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 234.

sind, ehe eine Ausscheidung von Krystallen beginnt. Nach etwa einer Minute erstarrt das ganze zu einer gelben Krystallmasse. Man lässt noch eine Viertelstunde in der Kältemischung stehen und saugt dann mit der Pumpe ab. Das Filtrat überlässt man der freiwilligen Verdunstung und nimmt von Zeit zu Zeit die neuerdings ausgeschiedenen Krystalle fort, bis dieselben gegen Ende beginnen durch etwas Schmiere verunreinigt zu sein.

Die Krystalle werden nach dem Trocknen zerrieben und mit Wasser digerirt, darauf aus Alkohol umkrystallisirt, wobei man undeutliche, schwach gelbe Krystalle erhält, die bei 157—158° schmelzen.

Die Analyse ergab:

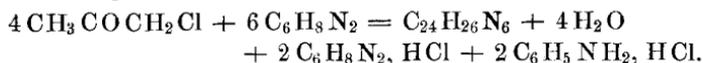
N	21.54 pCt.
C	72.42 »
H	6.83 »

Daraus berechnet sich die Formel: $C_{12}H_{13}N_3$, welche verlangt:

N	21.10 pCt.
C	72.37 »
H	6.53 »

Wie sich aus der Formel der Acetylverbindung der Substanz ergibt, wird die Moleculargröße durch die Formel $C_{24}H_{26}N_6$ ausgedrückt.

Der Vorgang bei der Entstehung dieses eigenthümlich zusammengesetzten Körpers ist daher folgender:



Demnach wurde bei der Darstellung das doppelte der theoretischen Menge an Phenylhydrazin angewendet. Dies ist deshalb nothwendig, weil sonst durch die Einwirkung des Chloracetons auf die Reactionproducte jene braunen Schmierer entstehen, die auch dann sich bilden, wenn trotz überschüssigen Phenylhydrazins nicht sehr stark umgerührt wird.

Die Substanz wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, durch Zinn und Salzsäure wird sie reducirt, jedoch, wie es scheint, unter gänzlichem Zerfall ihres Moleküles, da nur Ammoniak und Anilin als Producte der Reduction nachgewiesen werden konnten.

Acetylverbindung.

Wird die vorige Verbindung kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, so geht sie in Lösung und es erstarrt nach dem Erkalten die Flüssigkeit sogleich zu einem Krystallbrei. Nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol erhält man ganz schwach gelb gefärbte Nadelchen, die bei 220° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{28}N_6O$
C	70.51	70.91 pCt.
H	6.87	6.36 »
N	19.25	19.10 »

Die Verbindung verbrennt im Sauerstoffstrom nur sehr unvollständig. Die obigen Zahlen wurden bei Verbrennung mit Bleichromat erhalten.

Oxydationsproduct.

Die Existenz der Acetylverbindung musste zu der Annahme führen, dass in der Substanz eine Imidgruppe enthalten wäre, und man durfte daher erwarten, durch die Einwirkung der salpetrigen Säure zu einer Nitrosoverbindung zu gelangen. Die Reaction nimmt indess einen anderen Verlauf, indem vier Wasserstoffatome fortoxydirt werden.

Zur Darstellung des Oxydationsproductes übergiesst man die Verbindung $C_{24}H_{26}N_6$ mit absolutem Alkohol, setzt einen Ueberschuss von Natriumnitritlösung zu und säuert mit Essigsäure an. Es entsteht ein brauner Körper, der in Sprit ziemlich schwer löslich ist und daraus in flachen, stark glänzenden, rothbraunen Nadeln krystallisirt, die bei 104° schmelzen.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen nicht scharf, doch lassen sie über die Formel des Körpers keinen Zweifel:

	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	73.09	72.70	— pCt.
H	5.58	5.73	— »
N	21.32	22.17	22.19 »

Es scheint dem analysirten Körper eine kleine Menge eines stickstoffreicheren Körpers anzuhaften.

Der Körper besitzt keine färbenden Eigenschaften. In Alkohol löst er sich mit tiefrother Farbe, die durch Zusatz von concentrirter Salzsäure in hellgelb übergeht. Durch Schwefelammonium wird er momentan reducirt. Er dürfte jedenfalls der Klasse der Azokörper angehören.

Die weitere Untersuchung wird wohl zu einem näheren Einblick in die Constitution dieses Körpers führen.

München, im Juli 1888.