

Die Substanz bildet ein vollkommenes Analogon des von O. N. Witt aus *o*-Amidoazotoluol und α -Naphthylamin erhaltenen Eurhodins $C_{17}H_{13}N_3$.

Wir gedenken die Ausdehnbarkeit der Reaction noch an einigen Beispielen zu studiren.

Zum Schlusse bemerken wir noch, dass wir bei der Ausführung obiger Versuche von den HHrn. Dr. F. Joedicke und Dr. Max Busch trefflichst unterstützt worden sind.

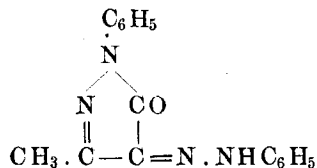
Erlangen und Biebrich a. Rhein.

124. K. Buchka und Ch. Sprague:

Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester.

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer, in diesen Berichten XXII, S. 2541—2556 mitgetheilten Untersuchung über den Thiacetessigester erwähnten wir auch u. A., dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Thiacetessigester neben einer gelben, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung, deren Zusammensetzung nach dem Ergebnisse der Analysen durch die Formel $(C_{10}H_8N_2SO)_x$ wahrscheinlich wiederzugeben sei, in reichlicher Menge das zuerst von Knorr erhaltene Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon:



(Schmelzpunkt 156°) entstehe.

Wir führten die Bildung dieser Verbindung darauf zurück, dass durch die Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin auf 1 Molekül Thiacetessigester zunächst wahrscheinlich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4SO_2$ in folgender Weise entstehe:

hydrazon, oder der erwähnte unlösliche Körper, sondern ein farbloser, durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, basischer und schwefelhaltiger Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4SO_2$ erhalten wird.

Es war unsere Absicht, über die Entstehung und die Eigenschaften dieser Verbindung, im Zusammenhang mit einigen weiteren Mittheilungen über den Thiacetessigester, erst nach dem Abschluss der letzteren Untersuchungen zu berichten. Die in dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte XXIII, S. 559 enthaltene Mittheilung von A. Michaelis und B. Philips »Zur Kenntniss des Thiacetessigesters« veranlasst uns aber, unsere Beobachtungen über die Entstehung und die Eigenschaften der Verbindung $C_{20}H_{18}N_4SO_2$, soweit dieselben abgeschlossen sind, schon jetzt mitzutheilen.

Unsere Untersuchung hat nämlich ergeben, dass diese Verbindung in der That derjenige Körper ist, dessen Entstehung wir bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester nach der Gleichung a) zuerst erwarteten, und den man als

Thiophenylmethylpyrazolon

bezeichnen kann.

Zur Darstellung dieser Verbindung aus dem Thiacetessigester verfährt man am besten so, dass man den Thiacetessigester (1 Mol.) in nicht zu wenig Eisessig auflöst, und zu der durch Wasser zu kühlenden Lösung langsam eine Lösung der berechneten Menge von Phenylhydrazin (2 Mol.), gleichfalls in Eisessig, tropfenweise hinzufügt. Die erhaltene Lösung färbt sich beim Stehen bei Zimmertemperatur allmählich roth, und scheidet nach mehreren Stunden gelbliche Krystalle aus. Dieselben werden abfiltrirt, zu ihrer Reinigung mit concentrirter Salzsäure übergossen, und das erhaltene salzsaure Salz aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe bildet schöne farblose Krystalle. Dieselben werden darauf durch Auflösen in Ammoniak wieder zerlegt. Durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure wird die freie Base abgeschieden, und diese, nachdem sie abfiltrirt und bei 100° getrocknet worden, schliesslich aus Methyl- oder Aethylalkohol, Benzol oder Aceton umkrystallisirt. Die aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisirte Verbindung bildet prachtvoll glänzende, farblose kleine Blättchen.

Die erhaltene schwache Base besitzt die Eigenschaft, dass sie beim Auskrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln einen Theil des letzteren molecular bindet. Beim längeren Liegen an der Luft, oder schneller beim Erhitzen auf 100° , entweicht der Krystallalkohol, das Krystallbenzol u. s. w. aber wieder, und bei stärkerem Erhitzen findet bei ungefähr 183° ein Zerfall der Verbindung statt, ohne dass ein Schmelzen beobachtet wird.

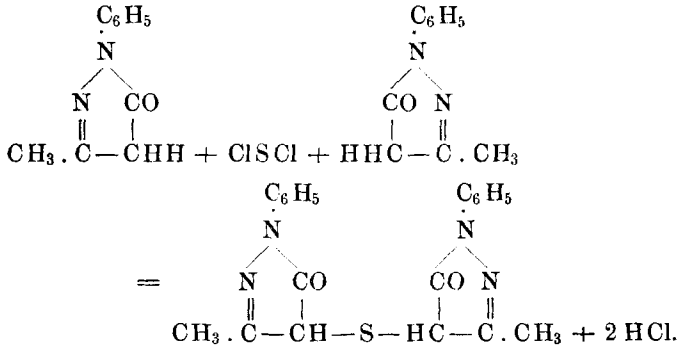
Der Analyse der Verbindung stellten sich anfangs einige experimentelle Schwierigkeiten in den Weg, indem mehrfach Zahlen gefunden wurden, welche weder mit den von der Theorie geforderten Werthen, noch auch unter sich übereinstimmten. Bei sorgfältigst ausgeführter Analyse der gleichfalls auf das sorgfältigste gereinigten und bis zum constanten Gewicht bei 110° getrockneten Verbindung wurden aber schliesslich Zahlen gefunden, welche mit den theoretisch berechneten Werthen völlig übereinstimmten.

Es ergab sich nämlich:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4S_2O_2$
C	63.33	63.27	63.44 pCt.
H	4.85	4.88	4.77 »
N	15.09	—	14.85 »
S	8.56	8.44	8.48 »

Diese Ergebnisse der Analyse stehen also im Einklange mit der Annahme, dass die vorliegende Verbindung das Thiophenylmethylpyrazolon sei.

Wenn diese Verbindung aber wirklich die angenommene Zusammensetzung besitzt, so muss sie auch erhalten werden können bei der Einwirkung von Zweifachchlorschwefel auf Phenylmethylpyrazolon:



Diese Reaction führt nun in der That auch in glatter Weise wiederum zum Thiophenylmethylpyrazolon. Man verfährt dabei am besten folgendermaassen:

Phenylmethylpyrazolon (2 Mol.), nach der Methode von Knorr dargestellt, wird in soviel Chloroform gelöst, dass die Lösung auch beim Erkalten klar bleibt. Zu dieser Lösung lässt man den Zweifachchlorschwefel (1 Mol.), mit etwas Chloroform verdünnt, langsam unter Abkühlen hinzuffliessen. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich schöne Krystalle aus der Lösung aus, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Dieselben stellen das salzsaure Salz des Thiophenylmethylpyrazolons dar, das mit einem Molekül Krystallalkohol

krystallisirt, und die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4SO_2 \cdot HCl + C_2H_6O$ besitzt. Die Analyse ergab:

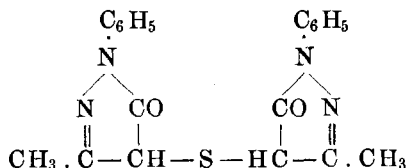
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4SO_2 \cdot HCl + C_2H_6O$
S	7.17	6.96 pCt.
Cl	7.77	7.70 »

Durch Auflösen des salzsauren Salzes in Ammoniak, und Ansäuern der erhaltenen Lösung mit verdünnter Essigsäure wird die freie Base ausgefällt, die abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Die Analyse der bei 110° in einer Kohlensäureatmosphäre getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4SO_2$
C	63.54	—	63.44 pCt.
H	4.87	—	4.77 »
N	14.75	14.81	14.85 »
S	8.75	8.57	8.48 »

Das Ergebniss der Analyse wie die gesammten Eigenschaften dieser Verbindung zeigen, dass dieselbe mit der aus dem Thiacetessigester und Phenylhydrazin in Eisessiglösung erhaltenen Base völlig identisch ist.

Die Entstehung des salzsauren Salzes der Base bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf das Phenylmethylpyrazolon ist aber gleichzeitig als ein Beweis für die von uns angenommene Constitutionsformel:



anzusehen.

Das Thiophenylmethylpyrazolon, das in Alkohol, Benzol, Aceton schwer löslich ist, besitzt schwach basische Eigenschaften, und bildet nur mit starken Säuren beständige Salze. Auch in Alkalien, sowie in Barytwasser löst sich die Base auf, und wird auf Zusatz verdünnter Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin geht das Thiophenylmethylpyrazolon — in der eingangs bereits erwähnten Weise — in das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon über. Daneben entsteht in kleiner Menge das von Knorr zuerst erhaltene Bisphenylmethylpyrazolon. Die Entstehung dieser letzteren Verbindung ist gleichfalls in vollem Einklange mit der angenommenen Formel des Thiophenylmethylpyrazolons: es wird der Schwefel aus demselben ausgeschieden, und die beiden vorher

Werthen wesentlich durch die Schwerverbrennlichkeit der Substanz bedingt waren; vielleicht enthielt dieselbe auch noch Krystallalkohol.

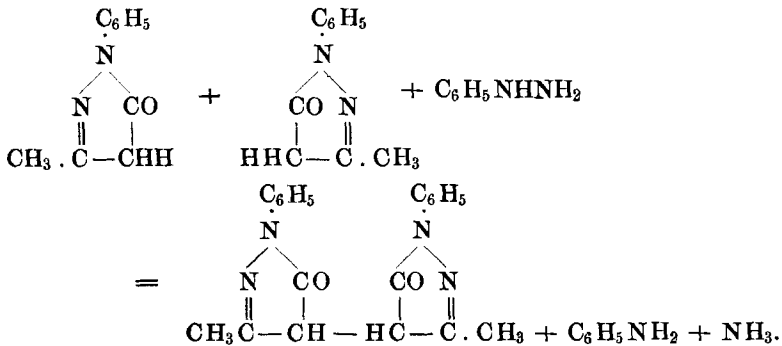
Bei dieser Gelegenheit sei übrigens erwähnt, dass die von uns zur quantitativen Bestimmung des Krystallalkohols und des Krystallbenzols angestellten Versuche nur Annäherungszahlen ergaben, da die frisch umkrystallisirte Verbindung, wie schon früher angegeben, anscheinend schon beim Liegen an der Luft einen Theil des molecular gebundenen Lösungsmittels wieder abgibt.

Der von uns aus unseren Versuchen gezogene Schluss, dass die von Michaelis und Philips erhaltene Verbindung mit unserm Thiophenylmethylpyrazolon identisch sei und die von uns angegebene Zusammensetzung besitze, findet übrigens eine weitere Stütze auch noch dadurch, dass die Entstehung des Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazons aus dieser Verbindung in einfacherer Weise mit der von uns aufgestellten Formel, als mit der eines Thiacetessigsäurephenylhydrazides in Einklang zu bringen ist.

Es ergibt sich dann im wesentlichen eine vollständige Uebereinstimmung in dem Verhalten des Acetessigesters wie des Thiacetessigesters gegen Phenylhydrazin.

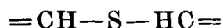
In beiden Fällen werden Abkömmlinge des Pyrazolons, und zwar zunächst aus dem Acetessigester das Phenylmethylpyrazolon, aus dem Thiacetessigester das Thiophenylmethylpyrazolon gebildet.

Das Phenylmethylpyrazolon bildet ferner bei weiterer Einwirkung von Phenylhydrazin nach den früher mitgetheilten Versuchen von Rockwood¹⁾ in kleiner Menge das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon; hauptsächlich aber wird, indem aus zwei Molekülen des Phenylmethylpyrazolons zwei Wasserstoffatome herausgenommen werden, und die so entstehenden einwerthigen Reste sich unter einander binden, Bisphenylmethylpyrazolon gebildet; der frei werdende Wasserstoff aber reducirt das überschüssige Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 2547.

Aus dem Thiophenylmethylpyrazolon kann gleichfalls unter einfacher Abscheidung von Schwefel, wie oben schon angeführt wurde, das Bisphenylmethylpyrazolon, jedoch in nur geringer Menge gewonnen werden. Der Verlauf der Reaction wird hier der Hauptsache nach aber dadurch ein anderer als beim Phenylmethylpyrazolon, dass die durch das Eingreifen des zweiwerthigen Schwefels in die beiden Moleküle des Acetessigesters, bezw. des Phenylmethylpyrazolons, entstandene Gruppe:



leichter angreifbar durch das Phenylhydrazin ist, als die Methylene-Gruppe $=\text{CH}_2$ der zuletzt genannten beiden Verbindungen.

Es entsteht daher hier vorwiegend in der bereits angeführten Weise das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon.

Abgesehen von der auffallenden Thatsache, die auch Michaelis und Philips hervorheben, dass bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Thiophenylmethylpyrazolon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur schon ein Austritt von Wasserstoff, bezw. eine Reduction des überschüssigen Phenylhydrazins erfolgt, bleibt nun vor allem noch die Natur der von uns wiederholt schon erwähnten, in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslichen, bei unmittelbarer Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester sich bildenden Verbindung aufzuklären.

Der Umstand, dass dieselbe durch Umkrystallisiren nicht zu reinigen ist, und dass sie daher auch schwierig oder kaum von nebenbei entstandenem Bisphenylmethylpyrazolon getrennt werden kann, stellt sich ihrer Untersuchung hindernd in den Weg. Vielleicht liegt auch nicht einmal ein einheitlicher Körper, sondern ein unreines Gemisch vor. Weitere Versuche müssen dies zeigen.

Ueber die Fortsetzung der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen, die nach verschiedenen Richtungen hin zu einer weiteren Verfolgung Veranlassung geben, werden wir demnächst weiter berichten, und bitten wir die Fachgenossen, uns die ungestörte Beendigung der bereits im Gange befindlichen Untersuchungen vorläufig überlassen zu wollen.

Nachschrift. Nach Absendung der vorstehenden Mittheilung an die »Berichte« machte Hr. Prof. Michaelis mich brieflich darauf aufmerksam, dass die von ihm und B. Philips erhaltene und zum Zweck der Identificirung des Thiacetessigesters dargestellte Verbindung: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$ vielleicht eine moleculare Vereinigung unseres Körpers $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ mit Wasser sei, oder, weniger gut zu den bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmend, die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{S} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ besitze. Da die frisch umkrystallisirte Verbindung das molecular gebundene Lösungsmittel sehr leicht zu verlieren scheint,

so haben wir, wie erwähnt, die bei 100⁰ getrocknete Substanz analysirt. Wir werden aber nunmehr nochmals Versuche vornehmen, um zu entscheiden, ob das Thiophenylmethylpyrazolon aus wässrigem Alkohol mit Krystallwasser, oder mit Krystallalkohol und eventl. mit wie vielen Molekülen, krystallisirt. K. Buchka.

Göttingen. Universitätslaboratorium, den 13. März 1890.

125. J. F. Eykman: Ueber die Umwandlung von Allyl- in Propenylbenzolderivate, ihre Dispersion und Refraction.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XXII, 2736) habe ich durch Vergleichung der Brechungsverhältnisse einiger metamerer Körperpaare nachweisen können, dass die Ursache der bedeutenden Differenzen zwischen den Dispersionen und Refractionen der Allyl- und Propenylbenzolderivate nur in der verschiedenen Stellung der Doppelbindung in der C₃H₅-Gruppe gesucht werden kann, weil die damals geprüften Körper, Methylchavicol und Anethol, Eugenol und Iseugenol, Safrol und Isosafrol, eben keinen anderen Unterschied in ihrer Constitution aufwiesen. Da die gefundenen Dispersionen, sowohl für die Allyl-, wie für die Propenylreihe, nahezu constant sich erwiesen, liess sich die Bestimmung der Dispersion auch als Hilfsmittel¹⁾ benutzen zur Beantwortung mehrerer Fragen bezüglich der Stellung der Doppelbindung in den Seitenketten vieler Benzolderivate. Sie konnte z. B. dazu beitragen, Klarheit zu schaffen in der Constitution der zahlreichen Isomeren, welche auf verschiedenem Wege aus solchen Körpern dargestellt worden sind, z. B. flüssiges Metanethol aus Anethol durch Erhitzen mit Chlorzink (Gerhardt), isomeres Safrol durch Erhitzen von Safrol mit Natrium auf 200⁰ (Poleck und Schiff)

¹⁾ Ein derartiges Hilfsmittel dürfte willkommen sein, weil es keine einfache chemische Beweisführung für die Stellung der Doppelbindung giebt. Die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation kann z. B. nicht als zuverlässiges Kriterium für die Propenylgruppe gelten. Vor Kurzem hat Poleck (diese Berichte XXII, 2862) noch Essigsäure unter den Oxydationsproducten des Safrols constatirt, wiewohl ich durch die optische Prüfung, sowie durch Vergleich mit synthetisch dargestelltem Isosafrol beweisen konnte, dass Safrol kein Propenyl-, sondern ein Allylderivat ist