

246. Friedrich Stolz: Ueber *p*-Phenethylhydrazin und *p*-Aethoxyantipyrin.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Von den Hydrazinphenolen sind bisher nur die Aether bekannt, da die freien Hydrazinphenole ihrer Unbeständigkeit wegen nicht erhalten werden konnten. Aber auch über die Hydrazinphenoläther ist nur wenig gearbeitet worden: ausser dem von Reisenegger¹⁾ dargestellten *o*-Hydrazinanisol ist nur noch der *p*-Hydrazinkresolmethyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$, von Limpach²⁾ beschrieben.

Da in neuester Zeit verschiedene Abkömmlinge des Anilins, wie z. B. das *p*-Phenetidin und seine Derivate, so das Phenacetin, das Phenocoll und andere, einen bedeutenden Werth als Arzneimittel erlangt haben, so lag es nahe, das vom *p*-Phenetidin sich ableitende Hydrazin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{NH}_2$, darzustellen und dieses nach der Knorr'schen Reaction durch Condensation mit Acetessigäther in das *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolon überzuführen, um daraus durch Methyliren das *p*-Aethoxyantipyrin zu erhalten. Die Synthese des erwarteten Aethoxyantipyrins lässt sich in der That auf dem angedeuteten Wege leicht bewerkstelligen.

p-Phenethylhydrazin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

Man erhält das *p*-Aethoxyphenylhydrazin auf bekannte Weise, indem man *p*-Phenetidin in stark salzsaurer Lösung diazotirt und diese Diazoverbindung durch überschüssige salzsaure Zinnchlorürlösung reducirt. Zu dem Zweck wurden 274.0 g *p*-Phenetidin in 200 ccm reiner concentrirter Salzsäure, verdünnt mit 2 Liter Wasser, gelöst und die klar filtrirte Lösung unter Rühren mit 2 Liter concentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich dabei ein guter Theil salzsaures *p*-Phenetidin ab, das aber im Verlauf der Diazotirung vollständig in Lösung geht. Unter guter Kühlung und Umrühren wurden dann 146.0 g Natriumnitrit, gelöst in 300 ccm Wasser, zugegeben. Die so erhaltene Diazolösung wurde durch allmähliches Eintragen in eine durch Eis gekühlte Lösung von 1350.0 g Zinnchlorür in 2 Liter concentrirter Salzsäure eingetragen. Das sich alsbald ausscheidende salzsaure Hydrazin wurde abgesaugt und gut abgepresst. Zur Gewinnung des freien Hydrazins kann man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssiger Natronlauge versetzen und die Base mit viel Aether ausschütteln. Zweckmässiger fällt mau die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 314.

²⁾ Diese Berichte XXII, 351.

filtrirte Lösung des salzsauren Hydrazins mit Natronlauge im Ueberschuss, saugt das abgeschiedene Phenetylhydrazin gut ab, wäscht aus und krystallisirt aus warmem Benzol um. Beim Erkalten krystallisirt das Hydrazin in glänzenden Blättchen, die mit Ligoïn gewaschen werden. Das *p*-Phenetylhydrazin schmilzt bei 74°. In Aether ist es ziemlich schwer löslich, in Ligoïn sehr schwer. Fehling'sche Lösung wird sofort reducirt. An der Luft ist die freie Base wenig beständig, sie färbt sich bald dunkel und zerfliesst allmählich; besser hält sich das reine aus Alkohol umkrystallisirte salzsaure Salz.

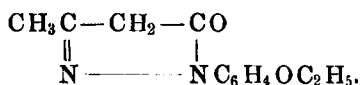
p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon

wird aus *p*-Phenetylhydrazin und Acetessigäther genau ebenso dargestellt, wie dies Knorr bei Anwendung von Phenylhydrazin und Acetessigäther beschrieben hat.

Bringt man moleculare Mengen von Phenetylhydrazin und Acetessigäther für sich oder in Toluol gelöst zusammen, so bildet sich alsbald Wasser; erwärmt man dann auf dem Wasserbade, so wird Alkohol abgespalten und es scheidet sich das entstandene Pyrazolon als Krystallmasse ab. Sie wird nach dem Erkalten mit Aether gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Sprit oder Holzgeist wird das Pyrazolon in derben Krystallen erhalten. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂
C	65.80	66.05 pCt.
H	6.45	6.42 >
N	12.90	12.84 >

Dem Pyrazolon ist seiner Entstehung nach folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:



Es schmilzt bei 147° und verhält sich dem Knorr'schen Pyrazolon ganz ähnlich. In Säuren und Alkalien ist es leicht löslich; mit Eisenchlorid giebt es die Pyrazolblaureaction; mit salpetriger Säure entsteht eine orangerothe Nitrosoverbindung. Das salzsaure Salz krystallisirt in schönen langen Spiessen. Durch Methyiren erhält man aus dem Pyrazolon das

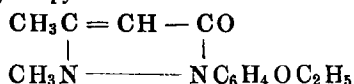
p-Aethoxyantipyrin.

100.0 g *p*-Aethoxypyrazolon, 65.0 g Methyljodid, 250.0 g Holzgeist wurden einen Tag auf 100—120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Holzgeist abdestillirt und der Rückstand durch Behandeln mit

schwefliger Säure entfärbt. Der mit Natronlauge übersättigten Flüssigkeit wurde das gebildete Antipyrin durch Ausschütteln mit Benzol oder besser mit Cbloroform entzogen. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Aetboxyantipyrin wurde in Wasser gelöst und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt; die klare Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Essigäther oder Toluol umkrystallisirt. Die Krystalle wurden mit Aether, worin sie schwer löslich sind, gewaschen. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_2$
C	67.0	67.24 pCt.
H	6.9	6.90 »
N	12.3	12.06 »

Das *p*-Aethoxyantipyrin von der Constitution



schmilzt bei 90—91°; es krystallisirt in glänzenden Blättchen und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das gewöhnliche Antipyrin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt; mit salpetriger Säure entsteht eine sehr schön blaugrüne Lösung, aus der sich bald grüne Krystalle von Nitrosoäthoxyantipyrin abscheiden. Gegen Ferrocyanwasserstoffsäure verhält es sich ebenfalls dem Antipyrin ähnlich.

Höchst a. M. Versuchslaboratorium der Farbwerke
vorm. Meister, Lucius & Brüning.

247. Fr. Heusler: Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers.

[I. Abhandlung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Göttingen.]

(Eingegangen am 21. Mai.)

Die Lehr- und Handbücher geben an, der Braunkohlentheer bestehe, abgesehen von Phenolen und Pyridinbasen¹⁾, aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Sumpfgasreihe. Sieht man indess von den noch neuerdings von Krafft²⁾ eingehend studirten festen Paraffinen ab, so sucht man in der Originalliteratur

¹⁾ Vergl. Krey, J. chem. Techn. 1890, 44.

²⁾ Diese Berichte XXI, 57.