

Jodmethylat von Dibenzaltropinon, $C_{23}H_{21}NO \cdot CH_3J$.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Dibenzaltropinon in Benzol mit Jodmethyl, so erstarrt dieselbe bald unter quantitativer Bildung des Jodmethylats zu einem dichten Krystallbrei. Das Jodmethylat ist in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem fast unlöslich; es krystallisirt daraus in äusserst feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei $264-265^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es auch bei Siedetemperatur sehr schwer löslich, in Aether unlöslich, in heissem Eisessig ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{24}NOJ$.

Procente: J 27.79.

Gef. » » 28.10, 28.02.

Das Dibenzaltropinonjodmethylat ist beim Kochen mit Alkalien beständiger, als Tropinonjodmethylat. Erwärmt man aber seine wässrige Lösung mit Silberoxyd, so tritt deutlich der Geruch von Benzaldehyd, Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin auf.

131. Paul C. Freer: Ueber die Constitution einiger Hydrzone.

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einiger Zeit habe ich bei der Besprechung einiger Reactionen des Natriumacetons ¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass diejenigen Hydrzone, welche an der Luft leicht Oxydation erleiden, der Wirklichkeit nach als Hydrazide anzusehen sind, und habe einige experimentelle Beweise für diese Ansicht beigebracht. Es war damals als einziger, allgemein als Hydrazid der Fettreihe anerkannter Körper, der Phenyl- β -hydrazocrotonsäurester (Hydrazon des Acetessigesters) bekannt ²⁾. Von Nef wurde derselbe vermittelt Quecksilberoxyd zu einer rothen, bei 51° schmelzenden Substanz oxydirt, und letztere als identisch nachgewiesen mit dem Körper, welchen Bender ³⁾ aus α -Chloracetessigester und Phenylhydrazin erhielt. Es schien selbstverständlich, dass die Oxydationsfähigkeit mittels Quecksilberoxyd die Hydrazoformel feststellte.

Ich habe das Studium des Acetonphenylhydrazons weiter verfolgt und bin dabei auf interessante Verhältnisse gestossen. Bromirt

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 391.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 74.

³⁾ Diese Berichte 20, 2747.

man das Hydrazon in absolut-ätherischer Lösung, so wird das Brom sofort verschluckt, und es entsteht quantitativ das bromwasserstoffsaure Salz des Acetonparabromphenylhydrazons. Durch Alkalien in Freiheit gesetzt, ist die Base nachher leicht durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Ligroin rein zu erhalten. Ueberlässt man nun dieselbe, in lose verstopften Gefässen mit Petroläther bedeckt, der freiwilligen Oxydation durch die Luft, so geht allmählich alles mit tiefgelber Färbung in Lösung.

Verdunstet man den Petroläther in der Kälte im Kohlensäurestrom, so scheidet sich ein neuer Körper in grossen, gelben Prismen mit rothem Striche aus. Schmp. 33° , oberhalb welcher Temperatur stürmische Zersetzung eintritt. Am Platinspatel erhitzt, verpufft der Körper unter Abscheidung einer voluminösen Kohle. Der Luft ausgesetzt, oxydirt er sich rasch, und nach kurzer Zeit tritt ebenfalls Verpuffung ein. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird er glatt in das ursprüngliche Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon zurückverwandelt. Es ist der neue Körper, nach Zusammensetzung und Ursprung zu urtheilen, als *p*-Brombenzolazoisopropylen zu betrachten.

Mit Brom in Chloroformlösung behandelt, verwandelt er sich glatt in ein krystallinisches Perbromid von der Formel $C_9H_9N_2Br_8$. Letzteres scheidet sich aus heissem Alkohol in schönen rhomboëdrischen Krystallen von gelber Farbe aus. Schmp. 91° unter Zersetzung. Lässt man die alkoholische Lösung langsam verdunsten, so erhält man ein zweites, in Nadeln krystallisirendes Perbromid vom Schmp. 102° und der Formel $C_9H_9N_2Br_5$. Durch Natriumamalgam lassen sich beide Substanzen wieder in Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon zurückführen; durch Kochen mit Wasser werden sie unter Abscheidung von Brom zersetzt. Es ist dieses dem Azobenzol ähnliche Verhalten ein weiterer Beweis, dass man es hier mit einem fettaromatischen Azokörper zu thun hat.

Acetophenonphenylhydrazon wird ebenfalls von Brom in Acetophenonparabromphenylhydrazon verwandelt, und letzteres, vorsichtig durch Luft oxydirt, liefert ebenfalls einen gelben, schön krystallisirenden und explosiven Körper (Schmp. 48° unter stürmischer Zersetzung), welcher von Brom glatt in ein gelbes, krystallinisches Perbromid (Schmp. 180°) übergeführt wird.

Gegenüber diesen Erfahrungen verhält sich der sogen. Phenyl- β -azocrotonsäureester von Bender und Nef ganz anders. Er liefert mit Brom kein Perbromid, sondern schmierige Zersetzungsproducte unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung. Mit Bromwasserstoff in ätherischer Lösung wird er vollständig in andere, anscheinend bromirte Pyrazolonderivate umgesetzt.

Die oben angegebenen Resultate zeigen den Weg, auf welchem mit Erfolg die Bearbeitung der Frage nach der Constitution der Hydrazone weiter zu verfolgen ist, und sind schon Versuche mit anderen, dieser Klasse zugehörigen Körpern im Gange. Einstweilen möchte ich die Herren Fachgenossen bitten, mir dieses interessante Gebiet einige Zeit zu überlassen, indem ich in nicht zu ferner Zeit eine ausführliche Mittheilung versprechen kann.

Ann Arbor, Mich., im März 1897.

182. C. Haesslermann und Eugen Bauer: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April.)

Im Anschluss an frühere, auf den gleichen Gegenstand bezügliche Mittheilungen¹⁾ berichten wir heute über einige Verbindungen, welche uns bei der weiteren Verfolgung unserer Arbeit durch die Hände gegangen sind.

p-Dioxyphenyläther. In relativ geringer Ausbeute erhielten wir dieses Phenol durch längeres Kochen der mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzten salzsauren Lösung des *p*-Diaminophenyläthers, Abfiltriren von den in grosser Menge ausgeschiedenen braunen Flocken, Ausschütteln des Filtrats mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels. Der Rückstand stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem er sich ziemlich leicht löst, weisse Schüppchen vom Schmp. 160—161^o dar.

Analyse: Ber. für C₁₂H₁₀O₃.

Procente: C 71.29, H 4.95.

Gef. » » 71.30, » 5.20.

Der *p*-Dioxyphenyläther ist in Alkohol und Aether sowie in heissem Benzol leicht löslich. Seine wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

2.2'-Diaminophenyläther. Die durch Behandeln des 2.2'-Dinitrophenyläthers²⁾ mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und darauf

¹⁾ Diese Berichte 29, 1446, 2083.

²⁾ Zur Reduction wurde die heisse alkoholische Lösung des Dinitroäthers in die Zinnchlorürlösung eingetragen. Ausser in Alkohol löst sich der Dinitroäther auch in Aether und Eisessig, noch leichter in Aceton, Essigäther und Chloroform.

Die Temperatur, bei welcher sich *o*- und *p*-Chlornitrobenzol mit *o*-Nitrophenolkalium umsetzen, liegt nicht, wie diese Berichte 29, 2083 irrthümlich angegeben, bei 140^o, sondern bei 240^o.