

Die kurze Zeitdauer der Ausführung spricht für die Methode. Wie das Wasserstoffsperoxyd wirken auch andere Oxydationsmittel, z. B. verdünnte Salpetersäure und Chlorwasser. Diese Zusätze sind jedoch ohne praktische Bedeutung, da dieselben im Ueberflusse eine lösende Einwirkung auf das gebildete Calomel besitzen. Bei vorsichtigem Zusatz berechneter Mengen sind gleichwohl quantitative Bestimmungen möglich. So ergeben z. B. Versuche mit verdünnter Salpetersäure folgende Zahlen.

Die Lösung enthielt 0.3555 HgCl₂ in 10 ccm.

- | | | | | | | | | | |
|----|----------|---------|------|---|-------|----------|---------|-------|------|
| 1. | Gefunden | 0.30887 | HgCl | = | 73.73 | pCt. Hg, | Theorie | 73.85 | pCt. |
| 2. | » | 0.31000 | » | = | 74.00 | » | » | 73.85 | » |

493. A. Michaelis: Ueber unsymmetrische Alkylphenylhydrazine und einige Derivate derselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 23. November.)

Im Jahre 1887 habe ich in Verbindung mit B. Philips¹⁾ gezeigt, dass sich die unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine bequem durch Einwirkung von Alkylbromid auf Natriumphenylhydrazin erhalten lassen. Es ist hierbei nicht zu vermeiden, dass dem Rohproduct etwas zurückgebildetes Phenylhydrazin, sowie etwas Anilin anhängt, welche Basen durch Auflösen in concentrirter Salzsäure und Abfiltriren der ausgeschiedenen Salze entfernt werden. Später beobachtete ich, dass die salzsauren Salze der unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer löslich in Benzol sind, während sich in diesen Flüssigkeiten salzsaures Phenylhydrazin nicht, oder doch fast nicht, löst. Es war demnach leicht, durch Umkrystallisiren die salzsauren Salze der Alkylphenylhydrazine völlig rein zu erhalten. Da nun möglicherweise den früher durch concentrirte Salzsäure gereinigten Alkylphenylhydrazinen noch Spuren der genannten Basen anhängen konnten, die freilich durch die Analyse nicht mehr nachweisbar waren, so habe ich neuerdings die früher untersuchten Hydrazine nochmals darstellen und nach der genannten, unten näher beschriebenen Methode reinigen lassen.

Die nicht unerheblichen Mengen der so gewonnenen Hydrazine wurden dazu benutzt, um noch nicht bekannte Derivate derselben, wenn auch nach bekannten Methoden, darzustellen.

Ich hebe hierbei hervor, dass sich die unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine in guter Ausbeute sehr leicht nach dieser Methode

¹⁾ Diese Berichte 20, 2485; Ann. d. Chem. 252, 270.

und zwar im Zustande vollkommener Reinheit, erhalten lassen. Merkwürdiger Weise ist in fast allen Fällen, wo ein unsymmetrisches Hydrazin angewandt wurde, das Methylphenylhydrazin benutzt, obgleich sich das Aethylphenylhydrazin aus Natriumphenylhydrazin unzweifelhaft leichter erhalten lässt, als die Methylverbindung aus dem Nitrosomethylanilin. Es rührt dies wahrscheinlich von der Annahme her, dass das Natriumphenylhydrazin ein schwer darzustellender und gefährlich zu handhabender Körper sei ¹⁾. Ich kann dem gegenüber nur constatiren, dass diese Verbindung nicht allein von mir, sondern auch von sehr vielen Praktikanten des mir unterstellten chemischen Instituts ohne jede Schwierigkeit und ohne Unfall dargestellt worden ist, vorausgesetzt, dass die früher angegebenen, sehr einfachen Bedingungen innegehalten wurden.

1. α -Aethylphenylhydrazin und Derivate,
untersucht von G. Robisch.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 70 g (über Aetzkali getrocknetes und destillirtes) Phenylhydrazin in der früher angegebenen Weise²⁾ in die Natriumverbindung übergeführt und diese, nachdem sie unter Benzol fein zerrieben, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 47 g Bromäthyl zusammengebracht. Nachdem die zuerst unter mehr oder weniger grosser Erwärmung (je nach der Menge des zugesetzten Benzols) eintretende Reaction beendet ist, erhitzt man noch zwei Stunden auf dem Wasserbade, bis die gelbe Farbe des Kolbeninhaltes rein weiss geworden ist, schüttelt nach dem Erkalten wiederholt mit Wasser, trocknet die abgehobene Flüssigkeit mit Aetzkali und destillirt hierauf das Benzol aus dem Wasserbade ab.

Das so erhaltene rohe α -Aethylphenylhydrazin wird nun mit dem fünffachen Volum trocknen Chloroforms verdünnt und in diese Lösung ein Strom getrockneten Salzsäuregases bis zur Sättigung eingeleitet, wobei, falls richtig gearbeitet ist, nur eine geringe Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, bezw. Anilin stattfinden darf, welche in der Kälte abfiltrirt wird. Aus der auf dem Wasserbade concentrirten Chloroformlösung scheidet sich dann beim Erkalten das salzsaure Aethylphenylhydrazin in weissen körnigen Krystallen ab, die aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol umkrystallisirt werden. Das Salz wird dann, je nach der Concentration der Lösung, entweder in weissen glänzenden Blättchen oder in Prismen erhalten, die bei 137° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.65, H 7.54, Cl 20.58.
Gef. » » 55.72, » 7.80, » 20.50.

¹⁾ Vergl. z. B. Widman, diese Berichte 26, 946.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 266.

An der Luft färbt sich das Salz violett; in Wasser, Alkohol, Chloroform ist es leicht, in Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme mässig leicht löslich.

Zur Gewinnung der freien Base versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, schüttelt das abgeschiedene Oel mit Aether aus, trocknet die Lösung mit Aetzkali und destillirt.

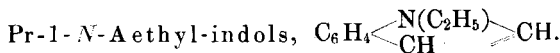
Analyse: Ber. Procente: C 70.39, H 8.82, N 20.59.

Gef. » » 70.59, » 8.89, » 20.71.

Die Ausbeute aus 70 g Phenylhydrazin an reinem, umkrystallisiertem, salzsaurem Salz beträgt 44.5 g (gegen 74.5 g ber. oder 59.7 pCt.), an der freien Base 31.5 g (gegen 58.7 g ber. oder 53.6 pCt.). Man erhält also nicht ganz die Hälfte des angewandten Phenylhydrazins an reinem Aethylphenylhydrazin. Verfäbrt man zur Reinigung des rohen Aethylphenylhydrazins nach der früher angegebenen, älteren Methode, indem man das Hydrazin mit concentrirter wässriger Salzsäure behandelt, so ist die Ausbeute eine grössere (70–75 pCt. der ber. Menge), da durch Darstellung und Umkrystallisiren des salzsauren Aethylphenylhydrazins nothwendiger Weise Verluste entstehen müssen.

Das wie oben angegeben gereinigte Aethylphenylhydrazin siedet, in gewöhnlicher Weise destillirt, bei 227–230°. Befindet sich der Quecksilberfaden ganz im Dampf (Thermometer von 200–250°), so destillirt die Hauptmenge bei 237° unter 761 mm Druck. Das specifische Gewicht ist = 1.018 bei 15°. An der Luft färbt sich die farblose Base rasch schwach gelb, später braun und erleidet bei längerem Stehen an der Luft tiefgreifende Zersetzung.

Wir benutzten das uns zur Verfügung stehende reine Aethylphenylhydrazin zur Darstellung des schon von E. Fischer und O. Hess¹⁾ erhaltenen aber nicht näher charakterisirten



Zur Darstellung der Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure wurden 10 g Aethylphenylhydrazin in der gerade genügenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt und mit 6.5 g Brenztraubensäure versetzt. Die Hydrazinbrenztraubensäure schied sich dabei als schweres dunkelgelbes Oel ab, das wir ebenso wenig wie Fischer und Hess zur Krystallisation bringen konnten. Es wurde deshalb die Flüssigkeit, sobald sich die ölige Säure abgeschieden, so lange mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis klare Lösung eintrat, und darauf im Wasserbade auf 60° erwärmt. Die Aethylindolcarbonsäure schied sich alsdann in schwachgelben seiden-

¹⁾ Diese Berichte 17, 565.

glänzenden Nadeln in so reichlicher Menge ab, dass der Kolbeninhalt breiförmig erstarrte. Die abfiltrirte, durch Lösen in Natronlauge, Kochen mit Thierkohle und Ausfällen mit Salzsäure gereinigte Säure hatte den auch von Fischer und Hess gefundenen Schmelzpunkt von 183°.

Zur Darstellung des Aethylindols wurde die rohe getrocknete Aethylindolcarbonsäure in einem Kolben im Paraffinbad so lange auf 190—195° erhitzt, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr stattfand. Anfangs sublimirte hierbei die Indolcarbonsäure, zuletzt resultirte eine dunkelbraune Flüssigkeit, die der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Durch Extrahiren mit Aether, Trocknen und Destilliren wurde dann das reine Indol gewonnen, das bei 245° überging. Eine bessere Ausbeute wird erhalten, wenn man das rohe Aethylindol im Vacuum von den gebildeten braunen, harzigen Rückständen abdestillirt.

Analyse: Ber. Procente: C 82.75, H 7.59, N. 9.66.

Gef. » » 82.50, » 7.63, » 9.80.

Das Aethylindol ist ein farbloses, schwach grünlich schimmerndes Oel, von schwachem nicht unangenehmem Geruch. Es siedet, in gewöhnlicher Weise destillirt, wie schon angegeben bei 245°, befindet sich dagegen der Quecksilberfaden ganz in Dampf, bei 252—253°. Das spec. Gewicht ist 1.2563 bei 15°.

Das Pikrat, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5) \\ \diagdown CH \end{matrix} CH$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$, wird durch Zusatz einer möglichst conc. Lösung von Pikrinsäure in Aether zu einer ätherischen Lösung von Aethylindol und Verdunsten der Mischung erhalten und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Ligroin gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: C 51.33, H 3.74, N 14.97.

Gef. » » 51.20, » 3.89, » 15.06.

Es bildet rothe Nadelchen, die bei 105° schmelzen.

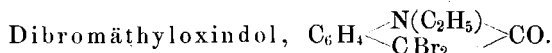
Dichloräthyloxindol, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5) \\ \diagdown CCl_2 \end{matrix} >CO$.

Die rohe Aethylindolcarbonsäure wurde in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung zu überschüssigem, durch Einleiten von Chlor in Natronlauge frisch bereitetem, wässrigem, unterchlorigsauerm Natrium, das auf 5—6° abgekühlt worden war, in dünnem Strahle unter Umschütteln hineingegossen. Es scheidet sich alsbald ein gelbes Oel in reichlicher Menge aus, das bei starkem und anhaltendem Schütteln, sowie guter Kühlung bald krystallinisch erstarrt. Die mit der Pumpe abfiltrirten Blättchen werden erst mit Natronlauge, dann mit Wasser gut gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 52.17, H 3.91, Cl 30.85, N 6.08.

Gef. » » 52.31, » 3.97, » 30.58, » 6.17.

Die Verbindung bildet bei 56° schmelzende, schwachgelbe Prismen oder Tafeln, die sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w., nicht in Wasser lösen.

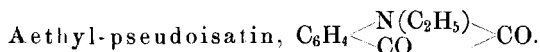


Die Verbindung wird analog der vorhergehenden unter Anwendung einer Lösung von unterbromigsaurem Natrium erhalten, die aus 5 Th. Brom, 100 Th. Wasser und der zur Entfärbung nöthigen Menge von Aetznatron hergestellt ist.

Das Dibromäthylloxindol bildet gelbe prismatische Krystalle, welche bei 95—96° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 37.61, H 2.82, Br 50.15, N 4.39.

Gef. » » 37.84, » 2.97, » 50.34, » 4.64.



Die eben beschriebenen Halogenverbindungen lassen sich am besten durch Kochen mit Wasser in das Aethylpseudoisatin überführen, ähnlich wie dies bei den Methylverbindungen der Fall ist.¹⁾ Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen filtrirt man von einer geringen Menge harziger Masse ab und verdampft das Filtrat. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich das Aethylpseudoisatin als rothes, rasch erstarrendes Oel ab, aus weniger concentrirten in rothen Nadeln, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Analyse: Ber. Procente: N 8.00.

Gef. » » 8.15.

Das Aethylpseudoisatin wurde bereits von E. Fischer und O. Hess²⁾ und in anderer Weise von A. Baeyer und Oekonomides³⁾ erhalten. Es schmilzt bei 95°. Behandelt man das Dibrom- oder Dichlor-Aethylloxindol mit verdünnter Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit sehr bald intensiv gelb, und aus der durch Verdampfen eingegengten Lösung krystallisiren, nachdem das gebildete Harz abfiltrirt worden ist, feine seidenglänzende Nadelchen, welche sich als äthylpseudoisatinsaures Natrium, $C_6H_4 \begin{matrix} NH \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot COO \cdot Na \end{matrix}$ erwiesen.

Analyse: Ber. Procente: Na 10.70.

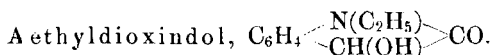
Gef. » » 10.60.

Das Salz ist gegen Kohlensäure beständig, wird jedoch durch Salzsäure sofort in Aethylpseudoisatin übergeführt.

¹⁾ G. Colman, Ann. d. Chem. 248, 114.

²⁾ Diese Berichte 17, 567.

³⁾ Diese Berichte 17, 2195.

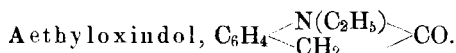


Das Aethylpseudoisatin lässt sich leicht durch Zinkstaub und Salzsäure zu dem Dioxindol reduciren. Man versetzt dazu die Lösung des Aethylpseudoisatins in siedendem Wasser mit überschüssigem Zinkstaub, fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbad so lange Salzsäure hinzu, bis die anfangs rothe Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint, und schüttelt nach dem Erkalten wiederholt mit Aether aus. Die beim Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit erhaltenen Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.79, H 6.21, N 7.90.

Gef. » » 67.87, » 6.55, » 8.04.

Das Aethyl-dioxindol bildet farblose Prismen, die bei 143° erweichen und bei 154—155° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und färben sich an der Luft unter Oxydation gelb. Die wässrige Lösung färbt sich schnell unter Bildung von Aethylpseudoisatin roth; noch schneller erfolgt die Oxydation in alkalischer Lösung.



Die Reduction des Dibromäthyloxindols zu Oxindol erfolgt leicht nach der von G. Colman¹⁾ angegebenen Methode. Ein Monobromderivat lässt sich hierbei als Zwischenproduct nicht isoliren. Zur Darstellung wurde Dibromäthyloxindol mit Zinkstaub in wenig Alkohol suspendirt und conc. Salzsäure unter Umschütteln hinzugefügt, wodurch in einigen Minuten eine fast farblose Lösung entstand. Nachdem das Ganze auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde erhitzt war, wurde filtrirt, mit Wasser reichlich verdünnt und so lange erwärmt, bis sich der Alkohol verflüchtigt hatte. Es schied sich hierbei ein dunkelbraunes Oel ab, welches abfiltrirt und mit Wasser wiederholt unter Erwärmen ausgezogen wurde, wodurch es bis auf eine geringe Menge Harz in Lösung ging. Aus den ersten (filtrirten) Auszügen krystallisirte das Oxindol in farblosen Nadeln, die folgenden wurden mit Aether extrahirt. Die Gesamtmenge der Verbindung wurde zuletzt aus Aceton umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 74.53, H 6.83, N 8.69.

Gef. » » 74.39, » 7.00, » 8.61.

Das Aethyl-oxindol bildet farblose, strahlenförmig angeordnete Nadeln, welche bei 97—98° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich sind. Versetzt man die wässrige Lösung mit Bromwasser, so entsteht ein weisser krystallinischer Körper, welcher bromhaltig ist und bei 151° schmilzt. Durch Ein-

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 120.

wirkung von salpetriger Säure gelang es nicht, das Aethylpseudoisatinnoxim zu erhalten. Durch Oxydationsmittel lässt sich das Aethyl-oxindol leicht in das Aethylpseudoisatin überführen. Man versetzt am besten die wässrige Lösung des Aethyl-oxindols mit einigen Tropfen Natronlauge und fügt so lange Permanganatlösung hinzu, bis die Farbe derselben nicht mehr verschwindet. Versetzt man nun mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleiben beim Verdunsten des letzteren die rothen Krystalle des Pseudoisatins.

Das von uns dargestellte Aethyl-oxindol ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem von A. Baeyer¹⁾ und W. Comstock durch Aethylierung des Oxindols erhaltenen.

α -Propylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH_2$,
(untersucht von G. Robisch).

Die Propylverbindung wurde ganz entsprechend dem Aethylphenylhydrazin, unter Anwendung von 70 g Phenylhydrazin und 52.6 *n*-Propylbromid, dargestellt. Das salzsaure Salz krystallisirt aus der Chloroform-Benzol-Mischung in feinen seideglänzenden Nadelchen, welche bei 135° schmelzen. Es ist in Benzol leichter löslich, als das salzsaure Salz des Aethylphenylhydrazins.

Analyse: Ber. Procente: N 15.01, Cl 19.03.
Gef. » » 14.80, » 18.69.

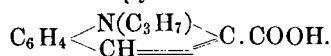
Das vermitteltst Natronlauge abgeschiedene Hydrazin siedet unter gewöhnlichen Bedingungen bei 238—240°; wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf, bei 247°. Das specifische Gewicht desselben ist 0.9471.

Analyse: Ber. Procente: C 72.00, H 9.33, N 18.67.
Gef. » » 71.74, » 9.51, » 18.84.

Das Hydrazin ist eine farblose, sich an der Luft leicht bräunende Flüssigkeit, welche Fehling's Lösung erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen reducirt und einen zwiebelartigen Geruch besitzt.

70 g Phenylhydrazin lieferten 54 g reines salzsaures Propylphenylhydrazin oder 67 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Pr 1 - *N*-2-Propylindolcarbonsäure,

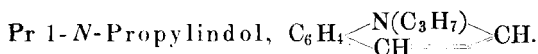


Diese Säure bildet sich besonders leicht aus der Hydrazonbrenztraubensäure, schon durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure in der Kälte. Die Darstellung geschah wie bei der Aethylverbindung. Zuletzt wurde die Säure aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 70.93, H 6.40, N 6.89.
Gef. » » 70.85, » 6.48, » 7.15.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1705.

Die Propylindolcarbonsäure bildet weisse Nadeln, die bei 170° schmelzen und bei höherem Erhitzen zunächst sublimiren, dann in Kohlensäure und Propylindol zerfallen. 55 g salzsaures Propylphenylhydrazin lieferte 47 g reine Säure.

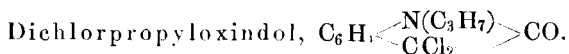


Das Indol wird ganz wie bei der Aethylverbindung angegeben, erhalten. Es bildet ein farbloses Oel, das unter gewöhnlichen Bedingungen bei 259°, Quecksilberfaden ganz im Dampf bei 265°, (unter 768 mm Druck) siedet und selbst bei -15° nicht erstarrt. Das spec. Gewicht ist 1.0559 bei 15°.

Analyse: Ber. Procente: C 83.02, H 8.18, N 8.80.
Gef. » » 82.91, » 8.26, » 8.86.

Das Pikrat, $C_8H_6N(C_3H_7) \cdot C_6H_2(NO_2)_3 OH$, in ätherischer Lösung dargestellt und aus Ligroin umkrystallisirt, bildet rothe Nadeln, die bei 67° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 52.58, H 4.12, N 14.48.
Gef. » » 52.46, » 4.20, » 14.60.

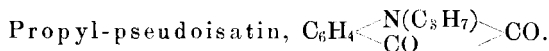


Bildet, analog der Aethylverbindung dargestellt, schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 67° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.09, H 4.50, Cl 29.09, N 5.73.
Gef. » » 53.94, » 4.63, » 29.37, » 5.83.

Die Dibromverbindung, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet prismatische Krytalle, welche bei 97° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 39.64, H 3.30, Br 48.04, N 4.20.
Gef. » » 39.57, » 3.38, » 48.29, » 4.31.



Durch Kochen mit Wasser lassen sich die beschriebenen Halogenverbindungen leicht in das Pseudoisatin überführen. Es bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, hellroth gefärbte Nadelchen, aus Benzol blutrothe Tafeln, die bei 72° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 69.84, H 5.82, N 7.40.
Gef. » » 69.53, » 5.88, » 7.51.

Erhitzt man Dichlor- und Dibrom-Propyloxindol oder auch das Pseudoisatin mit Barytwasser, so tritt Lösung unter Gelbfärbung ein. Entfernt man das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure und verdampft das Filtrat, so erhält man kugelförmige Aggregate oder feine, seidenglanzende, gelbe Nadeln von propylpseudoisatin-saurem Baryum, $(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \cdot C_3H_7 \\ CO \cdot COO \end{array} \right\rangle)_2 Ba$.

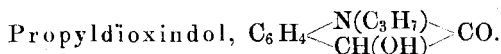
Analyse: Ber. Procente: Ba 24.96.
 Gef. » » 24.93, 24.75.

Durch verdünnte Salzsäure wird das Salz unter Rothfärbung sogleich in das Pseudoisatin übergeführt.

Das Oxim und zwar das β -Oxim, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N(C_3H_7) \\ C(N.OH) \end{array} \right\rangle CO$, wird leicht erhalten, indem man eine heisse wässrige Lösung von Propylpseudoisatin mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und Natriumcarbonat versetzt und eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das sich beim Erkalten ausscheidende Oxim wird am besten mit Aether ausgeschüttelt und die beim Verdunsten hinterbleibende gelbe Krystallmasse zweimal aus Aceton umkrystallisirt.

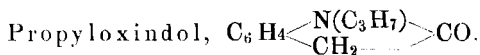
Analyse: Ber. Procente: C 64.70, H 5.88, N 13.72.
 Gef. » » 64.60, » 6.00, » 13.52.

Das Oxim erweicht bei 76° , schmilzt bei 88° und löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mit Schwefelammonium behandelt bildet sich kein Indigo, sodass sich die Gruppe N.OH in β -Stellung befindet.



Dieses Dioxindol lässt sich schwerer in reinem Zustand erhalten, als die Aethylverbindung. Schüttelt man das Filtrat nach der Reduction des Propylpseudoisatins mit Zinkstaub und Salzsäure mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben eine zähe ölige Flüssigkeit, welche nach 12-stündigem Stehen im Exsiccator beim Reiben erstarrte. Die Masse liess sich nur aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiren, wodurch gelb gefärbte, also schon etwas oxydirte, Krystalle erhalten wurden. Der Schmp. 70° lag, der Aethylverbindung gegenüber, niedrig, doch gab die Analyse auf Propyldioxindol stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 69.11, H 6.80, N 7.33.
 Gef. » » 68.99, » 6.94, » 7.17.



Das Oxindol liess sich genau wie die Aethylverbindung erhalten; auch hier entsteht kein Monobrompropyloxindol als Zwischenproduct.

Analyse: Ber. Procente: C 75.42, H 7.42, N 8.00.
 Gef. » » 75.52, » 7.53, » 8.17.

Das Propyloxindol bildet farblose Krystalle, welche bei $68-69^\circ$ schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In kaltem Wasser löst es sich schwer, in heissem etwas leichter. Durch Bromwasser entsteht eine Fällung; der ausgeschiedene bromhaltige Körper schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt

bei 125°. Durch Kaliumpermanganat wird das Oxindol rasch zu Pseudoisatin oxydirt.

Isopropylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CH(CH_3)_2) \cdot NH_2$,
(untersucht von R. Ilmer).

Die Darstellung dieses Hydrazins erfolgte in derselben Weise wie die der Aethylverbindung. Die aus dem salzsauren Salz abgetrennte Base siedet bei 236°, das spec. Gewicht ergab sich bei 15° zu 0.9588.

Die Isopropylindolcarbonsäure bildet sich etwas schwieriger, als die entsprechende Verbindung des Normalpropyls. Sie schmilzt bei 183°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.89.

Gef. » » 6.94.

Das aus dieser Säure in bekannter Weise erhaltene Indol siedet bei 250°.

Analyse: Ber. Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.66.

Das Pikrat bildet kleine rothe Krystalle, die bei 76° schmelzen.

Trinitrohydrazoisopropylbenzol,

$C_6H_5 \cdot N(C_3H_7) \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$.

E. Fischer¹⁾ zeigte früher, dass durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Phenylhydrazin das Trinitrohydrazobenzol,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$,

entsteht, welches durch gelbes Quecksilberoxyd in die entsprechende Azoverbindung überging. E. Willgerodt und M. Ferko²⁾ untersuchten diese Verbindungen näher und zeigten, dass mittelst des α -Dinitrochlorbenzols ($NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4$) ein Dinitrohydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, mittelst des Laubenheimer'schen Dinitrochlorbenzols ($NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$) ein Mononitrochlorhydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$, entsteht.

Es schien uns nicht uninteressant zu sein, die Einwirkung des Pikrylchlorids, sowie der Chlordinitrobenzole auf die α -Alkylphenylhydrazine zu untersuchen, da auf diese Weise Repräsentanten einer noch unbekannteren Verbindungsreihe entstehen. Es sind nämlich Hydrazoverbindungen, in denen ein Wasserstoffatom der NH-Gruppen durch Alkyl ersetzt ist, noch nicht bekannt:

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$: Azoverbindung,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$: Hydrazoverbindung,

$C_6H_5 \cdot N(C_3H_7) \cdot NH \cdot C_6H_5$: unbekannt.

In der That haben wir so Trinitroverbindungen dieser unbekannteren Reihe leicht, Dinitroverbindungen schwieriger und Chlornitroverbindungen nicht erhalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 132. ²⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 37, 355.

Zur Darstellung des Trinitrohydrazoisopropylbenzols wurden 5 g (1 Mol.) Pikrylchlorid in 100 g absolutem Alkohol heiss gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und hierauf die berechnete Menge 6 g (2 Mol.) Isopropylphenylhydrazin, welche mit etwas absolutem Alkohol verdünnt war, in kleinen Portionen hinzugefügt. An der Stelle, an welcher die beiden Flüssigkeiten zusammentrafen, entstand jedesmal eine tiefdunkle Färbung, welche beim Umschütteln in braunroth überging. Nach längerem Stehen wurde der Kolben in eine Kältemischung gestellt, wobei nach kurzer Zeit braunrothe Nadelchen auskrystallisirten, die sich beim Umschütteln vermehrten. Die abfiltrirten Krystalle wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 50.01, H 4.36, N 19.28.
Gef. » » 49.86, » 4.15, » 19.39.

Das Trinitrohydrazoisopropylbenzol bildet braunrothe Nadelchen, welche sich warzenförmig zusammenballen und bei 156° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, nicht in Wasser.

Die Verbindung hat durch das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom noch schwach sauren Charakter, doch lassen sich keine Salze derselben isoliren. Sie ist dementsprechend leicht löslich in wässrigen Alkalien und zwar mit tief dunkler Farbe und wird durch Salzsäure unverändert wieder gefällt.

Das von Fischer und von Willgerodt untersuchte Trinitrohydrazobenzol wird, wie schon oben angeführt, durch Quecksilberoxyd zu einer Azoverbindung oxydirt. Es war daher von Interesse festzustellen, wie sich unser alkylirtes Hydrazobenzol bei der Oxydation verhalten würde. Unsere Versuche ergaben jedoch, dass Quecksilberoxyd, auch gelbes, ganz ohne Wirkung auf die Verbindung war und dass andere Oxydationsmittel weitgehende Veränderungen bewirkten. Auch durch Reductionsmittel liess sich kein fassbares Product erhalten.

Dinitrohydrazoisopropylbenzol, $C_6H_5.N(C_3H_7).NH.C_6H_5(NO_2)_2$.

3 g α -Dinitrochlorbenzol wurden in der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols heiss gelöst und die auf 2 Mol. berechnete Menge Isopropylphenylhydrazin in kleinen Mengen unter Umschütteln hinzugefügt. Die dunkelrothe Lösung wurde darauf 1 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt und alsdann stark abgekühlt. Es schied sich nach längerem Stehen und häufigem Schütteln ein braunrothes Pulver aus, welches abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: N 17.17.
Gef. » » 16.98.

Die Verbindung bildet braunrothe Nadelchen, welche in Alkohol, Aether, Benzol löslich, in Wasser unlöslich sind. Sie löst sich im Unterschied zu der Trinitroverbindung auch nicht in wässrigen Alkalien.

Durch Einwirkung des Laubenheimer'schen *o*-Dinitro-*p*-chlorbenzols auf das Propylhydrazin liess sich kein fassbares Product erhalten.

α -Isobutylphenylhydrazin, $C_6H_5.N(C_4H_9).NH_2$.

Die Verbindung siedete, wie die früher erhaltene, bei 245^0 und hatte bei 15^0 das spec. Gewicht 0.9633. Das salzsaure Salz ist auch in kaltem Benzol ziemlich leicht löslich. Die in bekannter Weise dargestellte Isobutylindolcarbonsäure bildet weisse seidenglänzende Nadeln, welche bei 152^0 schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 70.41, H 7.52, N 6.49.
Gef. » » 70.24, » 7.31, » 6.82.

Das durch Erhitzen erhaltene und gereinigte Isobutylindol, $C_8H_8N(C_4H_9)$, siedet bei 260^0 .

Analyse: Ber. Procente: N 8.09.
Gef. » » 8.16.

Eine krystallisirte Verbindung mit Pikrinsäure ist nicht mehr zu erhalten, dieselbe scheint vielmehr flüssig zu sein.

Tri- und Dinitrohydrazobutylbenzol.

Die Trinitroverbindung, $C_6H_5.N(C_4H_9).NH.C_6H_2(NO_2)_3$, wird wie bei Propylhydrazin angegeben, durch Einwirkung von 5 g Pikrylchlorid auf 6.6 g Isobutylhydrazin erhalten. Sie bildet rothe Nadeln, die bei 105^0 schmelzen, sich in Alkalien mit tiefdunkler Farbe lösen und ganz ähnlich der Propylverbindung verhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 52.20, H 4.52, N 18.66.
Gef. » » 52.41, » 4.84, » 18.63.

Zur Darstellung der Dinitroverbindung, $C_6H_5.N(C_4H_9).NH.C_6H_3(NO_2)_2$, wurden 5 g α -Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit 6.64 g Isobutylphenylhydrazin am Rückflusskühler erhitzt, und, da beim Erkalten nichts ausfiel, der Kolbeninhalt zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit ziemlich viel Wasser versetzt. Die abgeschiedene krystallinische, aber noch etwas harzige Masse wurde bis zur neutralen Reaction mit Wasser ausgewaschen und dann in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in rothen Nadeln aus, welche bei 151^0 schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 58.18, H 5.45, N 16.96.
Gef. » » 58.37, » 5.65, » 16.54.

Die Dinitroverbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in wässrigem Alkali.

α -Isoamylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot NH_2$.

Auch hier ist der Siedepunkt der aus dem salzsauren Salz ab-
geschiedenen Base derselbe wie der früher gefundene: 262° . Spec.
Gewicht bei $15^\circ = 0.9680$.

Die Indolcarbonsäure bildet sich sehr leicht und schmilzt
bei 122° .

Analyse: Ber. Procente: C 72.72, H 7.35, N 6.06.

Gef. » » 72.59, » 7.54, » 6.21.

Das Isoamylindol, $C_8H_8N(C_5H_{11})$, siedet bei 276° und bildet
kein festes Pikrat.

Analyse: Ber. Procente: N 7.03.

Gef. » » 7.22.

Das Trinitrohydrazoamylbenzol, $C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot NH \cdot$
 $C_6H_2(NO_2)_3$, wird wie die Propylverbindung erhalten und bildet
rothe, bei 58° schmelzende Nadelchen.

Analyse: Ber. Procente: C 52.44, H 4.88, N 17.99.

Gef. » » 52.56, » 5.12, » 17.99.

Das Dinitrohydrazoisamylbenzol,

$C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$,

vermittelt 4 g α -Dinitrochlorbenzol und 7.03 g α -Amylphenylhydrazin
wie die Propylverbindung erhalten, bildet hellgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 59.29, H 5.81, N 16.28.

Gef. » » 59.37, » 5.56, » 16.62.

Die Verbindung schmilzt bei 104° und entspricht in ihrem Ver-
halten dem Dinitrohydrazopropyl- und -isobutylbenzol.

Rostock, den 5. October 1895.

494. A. Michaelis: Ueber einige organische Verbindungen mit anorganischen Radicalen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 23. November.)

Wie ich schon in einer früheren Mittheilung¹⁾ ausgeführt, ist die
Zahl der gewöhnlich in die Kohlenwasserstoffe eingeführten anorga-
nischen Radicale nur eine geringe. Diese Radicale sind meistens in
den natürlichen organischen Verbindungen aufgefunden und enthalten
nur die Anfangsglieder des periodischen Systems, also die Elemente
mit kleinem Atomgewicht. Die nachfolgenden Abhandlungen einiger
meiner Schüler sollen einen Beitrag zur Kenntniss organischer Ver-
bindungen mit Elementen von höherem Atomgewicht bilden. Ich
möchte von diesen Verbindungen besonders die Selen- und Tellur-

¹⁾ Diese Berichte 29, 710.