

0.1745 g Sbst.: 0.5075 g CO₂, 0.1275 g H₂O.

C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.64, H 7.96.

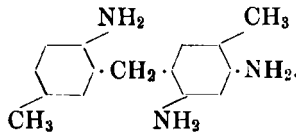
Gef. » 79.32, » 8.12.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₈N₂ + 2HCl, ist leicht in schönen, weissen, kurzen Prismen zu gewinnen, wenn man Salzsäuregas in die erwärmte, concentrirte, alkoholische Lösung der Base einleitet. Beim Erkalten fallen die Krystalle aus. Mit einem Tropfen Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung des Salzes dunkelweinroth. Aus dem Chlorhydrat war die unveränderte Base leicht zurück zu gewinnen.

0.4463 g Sbst.: 0.4235 g AgCl.

C₁₅H₂₀N₂Cl₂. Ber. Cl 23.68. Gef. Cl 23.43.

Triamino-ditolyl-methan,



Dieser Körper wurde durch 6-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 100 g *o*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin, 54 g *m*-Toluylen-diamin, 180 g concentrirter Salzsäure und 1 L Wasser erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das abgespaltene *p*-Toluidin mittels Wasserdampf entfernt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in kleinen, derben, schwach gelblichen Krystallen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether. Schmp. 154°.

0.1695 g Sbst.: 0.4615 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

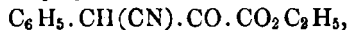
C₁₅H₁₉N₃. Ber. C 74.69, H 7.88.

Gef. » 74.25, » 8.03.

422. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester.

(Eingegangen am 13. August.)

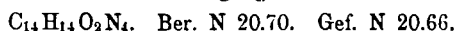
Je nach den Versuchsbedingungen wirkt das Phenylhydrazin verschieden auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester,



ein. Bei der Einwirkung von freiem Phenylhydrazin bildet sich nur in geringer Menge ein Hydrazon, während die Hauptmenge des Esters in anderer Weise verändert wird.

6 g des Esters werden mit 3 g Phenylhydrazin übergossen und so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis das Gemisch dünnflüssig geworden ist. Nach mehrstündigem Stehen ist das stark gelb gefärbte Reactionsproduct vollkommen erstarrt. Man zerkleinert dasselbe und kocht so lange mit absolutem Alkohol aus, bis derselbe ungefärbt bleibt. Man filtrirt und wäscht noch mit heissem Alkohol nach. Das so erhaltene Product, welches noch etwas gefärbt erscheint, wird aus siedendem Eisessig krystallisirt und so in fast weissen Blättchen vom Schmp. 265—266° erhalten. Die Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln wie der hohe Schmelzpunkt liessen auf eine Identität des Körpers mit dem von E. Fischer¹⁾ durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Oxalester und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin erhaltenen Oxalyldiphenylhydrazin schliessen. Wie dieses wird auch der vorliegende Körper beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure violett gefärbt.

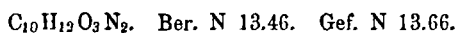
Bei der Stickstoffbestimmung wurde die für Oxalyldiphenylhydrazin berechnete Stickstoffmenge gefunden:



Der zum Auskochen und Auswaschen benutzte Alkohol war rothbraun gefärbt und roch stark nach Benzylcyanid. Beim Einengen schieden sich zuerst gelb gefärbte, prismatische Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren bei 107—108° schmolzen und der Analyse nach ein Hydrazon des Esters vorstellen.



Beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge schied sich ein in grossen, quadratischen Tafeln krystallisirendes Product ab, welches nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 118—119° zeigte. Dasselbe ist identisch mit dem von Bülow²⁾ aus Oxalester und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhaltenen Oxalsäuremonophenylhydrazidäthylester.



Erhitzt man diesen Ester einige Augenblicke mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, so erhält man glatt das Oxalyldiphenylhydrazin.

In der letzten Mutterlauge ist ausser Benzylcyanid kein anderer Körper mehr vorhanden.

Unter den angewandten Versuchsbedingungen findet vorzugsweise eine Spaltung des Esters in Benzylcyanid und Oxalsäuremonophenylhydrazidester statt, wovon Letzterer theilweise weiter in Oxalyldiphenylhydrazin verwandelt wird.

Diese Spaltung des Esters liess sich vermeiden bei der Einwirkung in Eisessiglösung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 181.

²⁾ Ann. d. Chem. 236, 197.

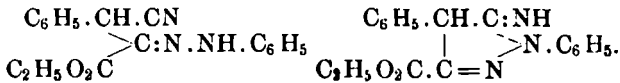
Man löst 1 Mol.-Gew. des Esters in wenig Eisessig und giebt dazu einen geringen Ueberschuss von essigsauerm Phenylhydrazin, erhitzt einige Minuten auf freiem Feuer und lässt dann erkalten. Aus der stark gelb gefärbten Lösung schieden sich nach einigen Stunden prismatische, gelb gefärbte Krystalle ab. Nach öfterem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol verloren sie ihre Färbung nicht. Sie zeigten den Schmp. 107—108° und erwiesen sich identisch mit dem bei dem ersten Versuche erhaltenen Hydrazon. Der Körper ist gut löslich in Alkohol und Eisessig, sehr löslich in Chloroform, kaum löslich in Wasser, Aether und Ligroïn.

$C_{18}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 70.35, H 5.53, N 13.68.
Gef. » 70.45, » 5.74, » 13.68, 13.94.

Setzt man zu der Eisessiglösung vorsichtig Wasser, so scheiden sich schwach gelb gefärbte Nadeln ab, welche zu Bündeln vereinigt sind. Nach öfterer Krystallisation aus 96-procentigem Alkohol erhält man dieselben vollkommen farblos. Sie zeigen den Schmp. 112—113°. Durch die Krystallform ist dieser Körper wesentlich unterschieden von dem ersteren Körper, sodass es bei gleichzeitiger Abscheidung beider Producte leicht gelingt, dieselben durch Auslesen zu trennen. Der farblose Körper ist leicht löslich in Chloroform, gut löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

$C_{18}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 70.35, H 5.53, N 13.68.
Gef. » 70.00, 70.60, » 5.82, 5.68, » 13.98.

Es entstehen also bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester in Eisessiglösung zwei isomere Phenylhydrazone. Worauf in diesem Falle die Isomerie beruht, liess sich vorläufig nicht entscheiden. Die beiden Körper können sowohl stereoisomer wie tautomer sein, ferner ist aber auch an Structur-isomerie in dem folgenden Sinne zu denken:



Oxim.

Zur Darstellung des Oxims wurden 3 g des Esters mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin (2 g) in alkoholischer Lösung etwa 10 Stdn. unter Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der alkoholischen Lösung lässt sich das gebildete Oxim mit Wasser ausfällen. Nach der Krystallisation aus Alkohol, aus welchem es in centimetergrossen Krystallen erhalten wird, schmilzt der Körper

bei 119—120°. Er ist gut löslich in Alkohol und Eisessig, dagegen sehr schwer löslich in Chloroform, Aether, Ligroin und Wasser.

$C_{12}H_{13}O_3N_2$. Ber. C 62.06, H 5.17, N 12.32.

Gef. » 62.66, » 5.80, » 12.32.

Da der Ester deutlich sauer reagirt, so wurde derselbe, in der Hoffnung, ein Salz zu erhalten, in alkoholischer Lösung mit Cinchonin zusammengebracht. Man erhält auf diese Weise allerdings ein schön krystallisirendes Salz, aus dem sich durch Säuren der Ester wieder in Freiheit setzen lässt; eine Trennung in optisch active Componenten war aber nicht zu erzielen.

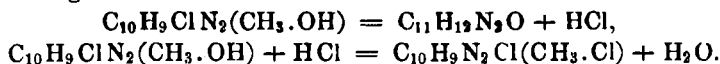
Bei diesen Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Früstück unterstützt.

423. A. Michaelis und H. Behn: Ueber das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlor- und -5-Brom-Pyrazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Der ersten Mittheilung¹⁾ über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol haben wir zunächst hinzu zu fügen, dass die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Phenylmethylpyrazolon und auf Antipyrin auch beim einfachen Erhitzen am Steigrohr erfolgt und dabei fast ebenso gute Ausbeuten als im Einschmelzrohr erhalten werden. Bezüglich der Ueberführung des Chlormethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, das man wohl einfacher als Antipyrinchlorid bezeichnet, in Antipyrin, hat sich ferner ergeben, dass diese bei Anwendung von Alkali besser in alkoholischer Lösung ausgeführt wird, da dann auch bei einem Ueberschuss von Alkali keine weitergehende Veränderung unter Auftreten des Geruches nach Carbylamin erfolgt, wie dies leicht in wässriger Lösung geschieht. Man kann auch das Jodmethylat des genannten Chlorpyrazols so leicht in Antipyrin überführen. Bezüglich der Umlagerung des Ammoniumhydroxyds, $C_{10}H_9ClN_2(CH_3.OH)$, in Antipyrin bemerken wir ferner, dass hierbei die frei werdende Salzsäure sich nicht mit dem gebildeten Antipyrin vereinigt, sondern sich mit dem noch nicht veränderten Ammoniumhydroxyd unter Bildung des Chlorids umsetzt. Die Reaction erfolgt also nach den Gleichungen:



¹⁾ Michaelis und Pasternack, diese Berichte 32, 2393.