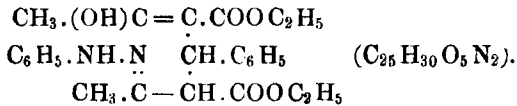


372. E. Knoevenagel: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzylidenbisacetessigester (nach Versuchen von Fr. Heeren)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

Phenylhydrazon des Benzylidenbisacetessigesters,



Aequivalente Mengen (5 g) Benzylidenbisacetessigester (Schmp. 152°) und im Vacuum frisch fractionirtes Phenylhydrazin (1.5 g) wurden zu einem homogenen Brei verrührt und im Trockenschranke zwei Stunden auf 105—110° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt der Brei zu einer festen, krystallinischen Masse. Aus Alkohol werden feine, seidenglänzende Nadeln erhalten vom Schmp. 193°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, dagegen unlöslich in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser.

0.2086 g Subst.: 0.5222 g CO<sub>2</sub>, 0.1302 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.49, H 6.85.  
Gef. • 68.26, » 6.95.

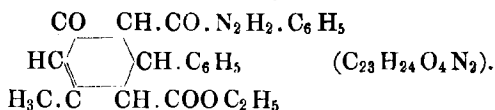
Ein Phenylmethylpyrazolon konnte aus diesem Hydrazon durch Erhitzen auf höhere Temperatur bisher nicht erhalten werden. Mit alkoholischer oder wässriger Salzsäure event. unter gelindem Erwärmen tritt Spaltung ein in Phenylhydrazin und das ursprüngliche 1.5-Diketon. Nur in einem Falle, als sehr starke, alkoholische Salzsäure einwirkte, wurde das 1-Methyl-3-phenyl-2.4-dicarboxäthylcyclohexenon vom Schmp. 86° erhalten (vergl. Knoevenagel und Vieth, Ann. d. Chem. 281, 77).

Das Phenylhydrazon stimmt im Schmelzpunkt mit dem von Rabe und Elze<sup>2)</sup> in der Anmerkung daselbst angegebenen (194°) überein, während diese Forscher das Phenylhydrazon am gleichen Orte als einen bei 168—171° schmelzenden Körper erhalten haben wollen. Wenn nicht eine abweichende Stickstoffanalyse von Rabe und Elze vorläge, würde ich vermuthen, dass dieser Körper identisch ist mit dem von uns aus Methylphenyldicarboxäthylcyclohexenon (Schmp. 86°) durch Phenylhydrazin erhaltenen, nachfolgend beschriebenen Körper:

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss der 1.5-Diketone. Dissert., Heidelberg 1894.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 323, 103.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 1-Methyl-3-phenyl-  
2,4-dicarboxäthylcyclohexanon-5,



2 g Methylphenyldicarboxäthylcyclohexanon wurden mit der äquivalenten Menge (0.6 g) Phenylhydrazin zwei Stunden im Trockenschrank auf 110° erwärmt. Es bildete sich eine rothgelbe Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, rothgelbe Krystalle vom Schmp. 171° lieferte. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, in heissem Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol, löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Ligroin, Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Die oben angegebene Formel wurde aus den Analysenergebnissen abgeleitet.

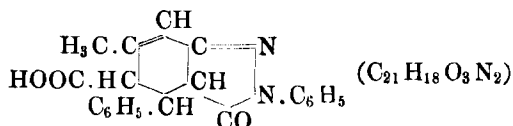
0.2200 g Sbst.: 0.5700 g CO<sub>2</sub>, 0.1318 g H<sub>2</sub>O. — 0.2056 g Sbst.: 0.5298 g CO<sub>2</sub>, 0.1202 g H<sub>2</sub>O. — 0.1754 g Sbst.: 10.5 ccm N (15.5°, 750 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.40, H 6.12, N 7.14.  
Gef. » 70.63, 70.27, » 6.60, 6.48, » 6.91.

Verseifung des Körpers C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Schmp. 171°.

Der Körper vom Schmp. 171° wurde mit Kalilauge (1:1) 5—6 Stunden am Steigrohr gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird durch Salzsäure eine weisse, flockige Säure gefällt, die nach dem Trocknen durch Waschen mit Chloroform von etwas Ausgangsproduct befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Säure ist stickstoffhaltig und schmilzt bei 180°. Sie krystallisirt in schönen, weissen, derben Krystallen, ist leicht löslich in heissem Alkohol und heisser Essigsäure, löslich in Alkohol und schwer löslich in Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Nach den Analysen enthält sie der Hauptmenge nach wahrscheinlich die Säure:



und enthält daneben wahrscheinlich den um 1 Mol. Wasser reicheren Körper C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.

0.1606 g Sbst.: 0.4160 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O. — 0.1848 g Sbst.: 0.4778 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O. — 0.1396 g Sbst.: 0.3648 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O. — 0.1176 g Sbst.: 0.3060 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.83,

H 5.2.

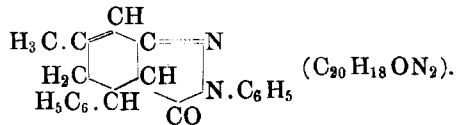
C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. » » 69.20,

» 5.49.

Gef. » 70.46, 70.51, 71.20, 71.30, » 5.43, 5.50, 5.60, 5.60.

### Kohlendioxydspaltung des sauren Gemenges

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> vom Schmelzpunkt 180°.



Die Säure, Schmp. 180°, wurde im Fractionirkölbchen im Schwefelsäurebade so lange auf 185—190° erwärmt, als Kohlensäureentwicklung stattfand (nachgewiesen durch Barytwasser). Zum Schluss wurde noch etwa drei Stunden auf 210° erhitzt. Im Rohr des Fractionirkölbchens verdichtete sich ein wenig Wasser. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer glasharten Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt erhielt. Kochte man sie aber vorher noch etwa 3—4 Stunden mit Eisessig, so krystallisirte nunmehr aus Alkohol ein Körper in schönen Krystallen, welche bei 217—218° schmolzen. Der Körper löst sich in heisser, concentrirter Salzsäure, aber nicht in Kalilauge. Er ist leicht löslich in heissem Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und kaltem Eisessig und unlöslich in Aëther, Chloroform und Ligroin.

0.1348 g Sbst.: 0.3916 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1294 g Sbst.: 0.3766 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O. — 0.1432 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 740 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 79.47, H 5.96, N 9.27.

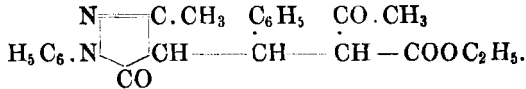
Gef. » 79.22, 79.37, » 6.17, 6.10, » 9.31.

Dem Körper kommt wahrscheinlich die obige Constitutionsformel zu. Alle Bemühungen, diese Formel durch die im Folgenden beschriebenen Versuche zur Synthese des Körpers zu stützen, schlugen fehl.

### Condensation von Phenylmethylbenzylidenpyrazolon mit Acetessigester.

a) durch Natriumalkoholat. 0.5 g Acetessigester und 1 g Phenylmethylbenzylidenpyrazolon wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 0.1 g Natrium gelöst in Alkohol versetzt. Nach 24-stündigem Stehen verdünnt man mit dem 3—4-fachen Volumen Wasser und fällt mit verdünnter Salzsäure. Der Niederschlag schmilzt im rohen Zu-

stande von 160–168° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 160°. Wird ein Ueberschuss von Natriumalkoholat bei der Darstellung vermieden, so ist die Ausbeute fast quantitativ. Die Analyse ergab Zusammenlagerung beider Körper:



0.1914 g Sbst.: 0.4960 g CO<sub>2</sub>, 0.1078 g H<sub>2</sub>O. — 0.1832 g Sbst.: 0.4734 g CO<sub>2</sub>, 0.1018 g H<sub>2</sub>O. — 0.1960 g Sbst.: 0.5078 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O. — 0.1838 g 12 ccm N (19°, 740 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.40, H 6.12, N 7.14.  
 Gef. » 70.63, 70.46, 70.65, » 6.25, 6.17, 6.20, » 7.30.

Der Körper löst sich in concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure, in Letzterer mit gelber Farbe. In Alkali ist er in der Kälte unlöslich, in der Hitze wird Benzaldehyd-Geruch bemerkbar. Er ist leicht löslich in warmem, löslich in kaltem Chloroform, Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Erwärmt man ihn 10–15° über seinen Schmelzpunkt, so zerfällt er glatt in Acetessigester und Phenylmethylbenzylidenpyrazolon. Ein Oxim des Anlagerungsproductes liess sich nicht darstellen.

b) durch Diäthylamin. 0.25 g Acetessigester und 0.5 g Phenylmethylbenzylidenpyrazolon wurden mit etwas Alkohol versetzt und einige Tropfen Diäthylamin hinzugegeben. Nach einiger Zeit tritt völlige Lösung ein und nach 12 Stunden wurde auf Zusatz von Wasser ein Körper vom Schmp. 160° gefällt, der mit dem unter a) beschriebenen völlig identisch ist.

0.2544 g Sbst.: 0.6516 g CO<sub>2</sub>, 0.1384 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.40, H 6.12.  
 Gef. » 69.95, » 6.04.

#### Condensation von Phenylmethylpyrazolon mit Benzalacetessigester.

a) durch Natriumalkoholat. 0.9 g Phenylmethylpyrazolon und 1 g Benzalacetessigester wurden in Alkohol-Lösung mit 1 Mol. Natriumalkoholat versetzt. Das Reactionsgemisch blieb so lange stehen, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr ausfiel, wozu 12–16 Stunden erforderlich waren. Man verdünnt jetzt mit Wasser auf das drei- bis vier-fache Volumen und versetzt mit verdünnter Salzsäure. Es fällt ein Körper, der im rohen Zustande bei 130–140° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 160° schmilzt.

Der Körper ist identisch mit dem aus Phenylmethylbenzylidenpyrazolon und Acetessigester erhaltenen.

0 1960 g Sbst.: 0.5078 g CO<sub>2</sub>, 0.1096 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.40, H 6.12.

Gef. » 70.61, » 6.20.

b) durch Diäthylamin. 0.3 g Phenylmethylpyrazolon und 0.33 g Benzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Diäthylamin 12—14 Stunden sich selbst überlassen. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Körper vom Schmp. 160°, der mit dem früher beschriebenen völlig identisch ist. Die Ausbeute ist hier fast quantitativ.

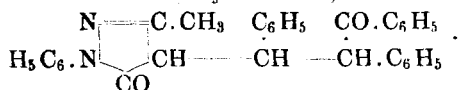
0.2484 g Sbst.: 0.6404 g CO<sub>2</sub>, 0.1376 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.40, H 6.12.

Gef. » 70.29, » 6.15.

Alle Versuche, diesen Körper durch Wasserabspaltung mittels Kalilauge oder mittels Salzsäure in das weiter oben beschriebene Cyclohexenonderivat zu verwandeln, schlugen bis jetzt fehl. Der Körper blieb mit Salzsäure unverändert und durch concentrirte Kalilauge wurde er tiefgreifend zersetzt.

Condensation von Phenylmethylbenzylidenpyrazolon mit Desoxybenzoin,



a) durch Natriumalkoholat. Aequivalente Mengen 0.5 g Desoxybenzoin und 0.6 g Phenylmethylbenzylidenpyrazolon wurden in Alkohol gelöst mit 0.1 g Natriumalkoholat versetzt. Das Gemisch bleibt stehen bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht. Alsdann fällt durch das vier- bis fünf-fache Volumen Wasser und Versetzen mit verdünnter Salzsäure ein gelblichweisser, flockiger Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Krystalle vom Schmp. 201° liefert.

0.1680 g Sbst.: 0.4990 g CO<sub>2</sub>, 0.0874 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 6 ccm N (13°, 761 mm).

C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.22, H 5.31, N 6.10.

Gef. » 81.01, » 5.77, » 5.87.

Lässt man das Condensationsgemisch, nachdem durch Wasser keine Fällung mehr eintritt, drei bis vier Tage stehen, so erhält man nach dem Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol einen wasserreicheren Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 195° schmilzt.

0.1950 g Sbst.: 0.5592 g CO<sub>2</sub>, 0.1024 g H<sub>2</sub>O. — 0.1988 g Sbst.: 0.5720 g CO<sub>2</sub>, 0.1058 g H<sub>2</sub>O. — 0.2132 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 764 mm).

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.15, H 5.88, N 5.88.

Gef. » 78.20, 78.47, » 5.83, 5.89, » 5.78.

Auch wenn man den Körper vom Schmp.  $201^{\circ}$  längere Zeit an der Luft stehen lässt, so verwandelt er sich allmählich in den bei  $195^{\circ}$  schmelzenden, welcher luftbeständig ist. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Körper sind annähernd gleich: löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol und auch in Salzsäure. Kalilauge zersetzt sie unter Auftreten von Aldehyd-Geruch. Durch Erwärmen um etwa  $10^{\circ}$  über den Schmelzpunkt tritt glatter Zerfall in Desoxybenzoïn und Phenylmethylbenzylidenpyrazolon ein. Ein Oxim konnte nicht erhalten werden.

b) durch Diäthylamin. 0.4 g Phenylmethylbenzylidenpyrazolon und 0.3 g Desoxybenzoïn wurden mit wenig Alkohol versetzt und 2–3 Tropfen Diäthylamin, das mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt war, hinzugegeben. Bei häufigem Umschütteln tritt bald Lösung ein, nach etwa 12 Stunden fällt auf Zusatz von Wasser ein Körper vom Schmp.  $201^{\circ}$ , der nach längerem Stehen (ca. 4 Wochen) an der Luft 1 Mol. Wasser aufnimmt.

0.1494 g Sbst.: 0.4290 g  $\text{CO}_2$ , 0.0784 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. C 78.15, H 5.88.

Gef. » 78.31, » 5.82.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 373. E. Knoevenagel und A. Erler: Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Cyclohexenone.

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

Je 5 g Dimethylcyclohexenon<sup>1)</sup> wurden in einer Glasbombe mehrere Stunden mit dem gleichen Gewicht kohlen-sauren Ammoniums 6–8 Stunden auf  $130$ – $140^{\circ}$  erhitzt<sup>2)</sup>. Es bildete sich eine geringe Menge einer Base, die als salzsaures Salz isolirt wurde. Aus 5 g Keton wurden etwa 0.5 g der Base erhalten. Versuche, die Ausbeute durch Wechsel der Mengenverhältnisse oder dadurch zu erhöhen, dass Aetzkalk, der so eingeführt wurde, dass er nicht mit dem Keton und dem festen Ammoniumcarbonat in Berührung kam, die frei werdende Kohlensäure aufnehmen konnte, hatten keinen besonderen Erfolg. Auch mit alkoholischem Ammoniak wurde beim Erhitzen auf  $150^{\circ}$  während 8 Stunden keine bessere Ausbeute erzielt. Von mehreren Versuchen wurde das salzsaure Salz der Base, das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 111.

<sup>2)</sup> Da viele Bomben dem Druck nicht widerstanden, wurde in verschlossenen Mannesmannröhren dem Druck im Innern der Glasbombe, durch Aether im Mannesmannrohr, das Gleichgewicht gehalten.