

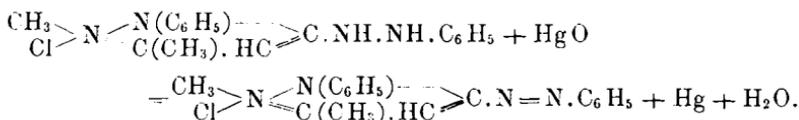
411. A. Michaelis und Karl Kobert:

Über Phenylhydrazino-pyrine und über das 1-Phenyl-3-methyl-5-azobenzol-pyrazol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

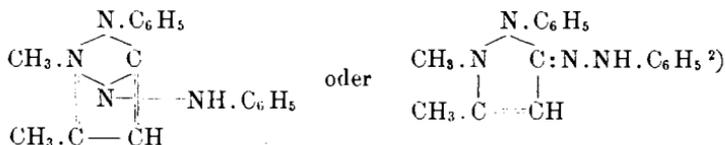
(Eingegangen am 7. Juli 1909.)

Die glatte Bildung des Anilopyrins¹⁾ bei der Einwirkung von Anilin auf das Antipyrinchlorid legte es nahe, auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das genannte Chlorid zu studieren. In der Tat hat sich ergeben, daß das Phenylhydrazin sowie die α -Alkylphenylhydrazine schon bei Wasserbadtemperatur auf das Antipyrinchlorid unter Bildung der entsprechenden Pyrine einwirken. Das Phenylhydrazino-pyrim erwies sich als ein sehr leicht veränderlicher, an der Luft schwarz werdender Körper, während das Methyl- und Äthylphenylhydrazino-pyrim schön krystallisierende, durchaus beständige Verbindungen darstellen. Das salzsaure Phenylhydrazino-pyrim läßt sich auch als Chlormethylat des Phenyl-methyl-hydrazobenzol-pyrazols auffassen und geht durch Quecksilberoxyd glatt in das Chlormethylat des Phenyl-methyl-5-azobenzol-pyrazols über.



Durch Erhitzen dieses Chlormethylats oder besser des entsprechenden Jodmethylats, ließ sich auch das Phenylmethyl-5-azobenzolpyrazol unter Abspaltung von Halogenalkyl leicht isolieren.

Phenylhydrazino-pyrim,



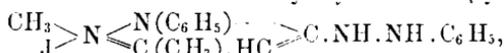
Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (9 g) und 1 Mol.-Gew. Antipyrinchlorid (10 g) in einem mit Steigrohr versehenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbad, wobei die Mischung schon nach etwa 10—15 Minuten fest wird. Das Reaktions-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3271 [1903]; Ann. d. Chem. **339**, 177.

²⁾ Bei der großen Anzahl von Stickstoffatomen, die in den Hydrazinopyrimen enthalten sind, halte ich es für wahrscheinlich, daß diese Pyrine in beiden oben angegebenen Formen reagieren. M.

produkt, das aus einem Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazino-pyrim und salzsaurem Phenylhydrazin besteht, wird in Wasser gelöst, die Lösung mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt und von den ab- geschiedenen Basen das Phenylhydrazin durch Destillation mit Wasser- dampf entfernt. Das zurückbleibende Phenylhydrazino-pyrim bildet ein dickes, gelbes Öl, das sich leicht in Salzsäure löst und aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder gefällt wird. Es erstarrt auch beim längeren Abkühlen nicht und wird an der Luft sehr schnell verändert, indem es sich fast momentan schwarz färbt. Wir haben es- daher in Form von Derivaten analysiert. Am leichtesten erhält man das

jodwasserstoffsäure Phenylhydrazino-pyrim,



oder das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-hydrazobenzol-pyrazols.

Zur Darstellung desselben wird das abgeschiedene gelbe Öl in nicht zu viel überschüssiger Salzsäure gelöst und das Filtrat mit konzentrierter, wäß- riger Jodkaliumlösung versetzt. Es scheidet sich dann das jodwasserstoff- saure Salz als Öl ab, das beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab zu einer krystallinischen Masse erstarrt und zuerst aus Alkohol unter Zusatz von Äther, dann aus Wasser umkrystallisiert wird.

0.1993 g Sbst.: 0.1137 g AgJ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{J}$. Ber. J 31.25. Gef. J 30.84.

Das Salz krystallisiert in gelben, zu Drusen vereinigten Blättchen und schmilzt bei 175°. Es ist löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Äther. Beim längeren Liegen an der Luft oxydiert es sich zu dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-azobenzol-pyrazols.

Das salzsaure Phenylhydrazino-pyrim, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{HCl}$, hinterbleibt beim Eindampfen der salzsauren Lösung des öligen Phenylhydrazinopyrim als harzige Masse, die erst beim längeren Verweilen der alkoholischen Lösung im Vakuumexsiccator neben Schwefelsäure erstarrt. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung entsteht das

Platindoppelsalz des Phenylhydrazino-pyrim, $(\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, als gelber Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet ein gelbes, nicht deutlich krystallinisches Pulver bildet, das sich nicht umkrystallisieren läßt. Das Salz schmilzt bei 161°.

0.1297 g Sbst.: 0.0264 g Pt.

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 20.16. Gef. Pt 20.35.

Auf Zusatz von Ferrocyankalium zu der salzsauren Lösung scheidet sich das Ferrocyanat in fester Form ab, wird aber schon beim Auswaschen mit heißem Wasser unter Blaufärbung verändert.

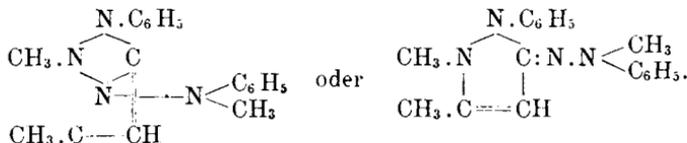
Das Jodmethylat, $\text{CH}_3 \text{J} > \text{N} \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{matrix} \text{HC} > \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht neben jodwasserstoffsäurem Phenylhydrazinopyrin beim Erhitzen einer ätherischen Lösung des Phenylhydrazinopyrins mit Jodmethyl am Rückflußkühler. Man entfernt alsdann den Äther und das überschüssige Jodmethyl durch Destillation und krystallisiert den rotbraunen Rückstand wiederholt aus Wasser um. Man erhält so das Jodmethylat in Form weißer Blättchen vom Schmp. 201°.

0.1977 g Sbst.: 0.1105 g AgJ.

Ber. J 30.22. Gef. J 30.23.

Daneben erhält man eine zweite Verbindung in Form gelber Blättchen, die sich ihrem Schmp. (175°) und ihrem Jodgehalt nach als jodwasserstoffsaures Methylphenylhydrazinopyrin ergaben.

Methylphenylhydrazinopyrin¹⁾,



Diese Verbindung wird ganz wie das Phenylhydrazinopyrin unter Anwendung von 2 Mol.-Gew. α -Methylphenylhydrazin (50 g) und 1 Mol.-Gew. Antipyrinchlorid (50 g) erhalten. Nachdem durch Natronlauge die Base und Methylphenylhydrazin abgeschieden und letzteres durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben ist, schüttelt man das Pyrin mit Äther aus, das, nachdem der Äther abdestilliert, beim Abkühlen und Reiben erstarrt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Zweckmäßig ist es, anfangs nur so viel Natronlauge zuzusetzen, bis das salzsaure Methylphenylhydrazin zersetzt, das salzsaure Pyrin aber noch unverändert ist, dann mit Wasserdampf zu destillieren, die zurückbleibende wäßrige Lösung mit Äther auszuschütteln und nun erst mit Natronlauge zu übersättigen. Man erhält das Methylphenylhydrazinopyrin so schneller ganz rein. Die Ausbeute beträgt aus den angegebenen Mengen der Komponenten fast 50 g.

0.1233 g Sbst.: 0.3387 g CO_2 , 0.0776 g H_2O . — 0.1834 g Sbst.: 29.8 ccm N (19°, 756 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Ber. C 74.00, H 6.80, N 19.17.

Gef. » 74.32, » 6.96, » 18.90.

¹⁾ Die pharmakologische Untersuchung des salzsauren Salzes und des Jodmethylats dieser Verbindung, die von Dr. Karl Kobert unter Leitung von Professor Kobert ausgeführt wurde, wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Das Methylphenylhydrazino-pyrimin bildet große, gelbe Krystalle, schmilzt bei 128° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, etwas in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert alkalisch. Das Pyrimin reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Erhitzen nicht, ammoniakalische Silberlösung leicht. Die Salze sind meistens in Wasser leicht löslich und krystallisieren schlecht, so z. B. das salzsaure und jodwasserstoffsäure Salz. Das Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{20}N_4, HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelbes, amorphes Pulver.

0.2272 g Subst.: 0.0448 g Pt.

Ber. Pt 19.59. Gef. Pt 19.71.

Das Pikrat, $C_{18}H_{20}N_4, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, krystallisiert aus Alkohol in kleinen gelben Schüppchen und schmilzt bei 114°.

0.2114 g Subst.: 0.4267 g CO_2 , 0.0809 g H_2O . — 0.1934 g Subst.: 29.1 cem N (20°, 764 mm).

$C_{24}H_{23}N_7O_7$. Ber. C 55.22, H 4.44, N 18.84.

Gef. » 55.06, » 4.25, » 18.45.

Das Ferrocyanat, $C_{18}H_{20}N_4, H_4Fe(CN)_6$, fällt aus der schwach salzsauren Lösung des Pyrimins sofort in fester Form und wird durch Abwaschen mit Wasser und Äther gereinigt. Es ist ein gelbliches Pulver, das beim Behandeln mit heißem Wasser blau wird und in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

0.1705 g Subst.: 0.0264 g Fe_2O_3 .

Ber. Fe 10.99. Gef. Fe 10.83.

Das Chromat, $C_{18}H_{20}N_4, H_2CrO_4$, fällt aus der essigsäuren Lösung des Pyrimins durch Kaliumdichromat und krystallisiert aus heißem Wasser in roten Nadeln.

0.1875 g Subst.: 0.0354 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 12.70. Gef. Cr 12.92.

Das Jodmethylat, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ J \end{matrix} > N < \begin{matrix} N(C_6H_5) \\ | \\ C(CH_3).HC \end{matrix} > C.N(CH_3).N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, bildet sich leicht beim Zusammenbringen der Komponenten schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Erwärmung. Die beim Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls hinterbleibende weiße Krystallmasse wird mit Äther gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0.3423 g Subst.: 0.1836 g AgJ.

$C_{19}H_{23}N_4J$. Ber. J 29.23. Gef. J 28.99.

Das Jodäthylat bildet weiße Blättchen, schmilzt bei 191° und ist mäßig leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Das Jodäthylat, $C_{18}H_{20}N_4, C_2H_5J$, in analoger Weise wie das Jodmethylat, jedoch unter Erwärmung mit dem Jodäthyl auf dem Wasserbade dargestellt, bildet weiße Krystallblättchen und schmilzt bei 130°.

0.2231 g Subst.: 0.1171 g AgJ.

Ber. J 28.33. Gef. J 28.37.

Das Chlormethylat, $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{C} \end{array} \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird durch Eindampfen des roten Filtrats, das man, wie oben beschrieben, bei der Oxydation des salzsauren Phenylhydrazinopyrins mit Quecksilberoxyd erhält, und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol dargestellt. Die dunkelrote Lösung hinterläßt beim Eindunsten das Chlormethylat als ölige Masse, die beim Behandeln mit Äther fest wird. Es wurde in Form des Platindoppelsalzes, $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, analysiert, das als brauner Niederschlag ausfällt und bei 206–207° schmilzt.

0.1911 g Sbst.: 0.0389 g Pt.

Ber. Pt 20.24. Gef. Pt 20.35.

Das Jodmethylat, $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{J} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{C} \end{array} \text{N}:\text{N} \text{C}_6\text{H}_5$, wie oben angegeben erhalten, bildet feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei 194°.

0.1333 g Sbst.: 0.0781 g AgJ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{J}$. Ber. J 31.42. Gef. J 31.67.

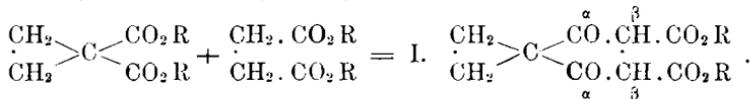
Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

412. Don Radulescu: Über eine neue Bildungsweise von Spirocyclanen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. Juli 1909.)

Wenn man die Claisensche Kondensation auf ein Gemisch von Trimethylen dicarbonsäureester und Bernsteinsäureester anwendet, so sollte man zu einem Spirocyclan-Abkömmling (I) nach folgender Gleichung gelangen:



Ein Derivat von dieser Konstitution müßte um so mehr Interesse beanspruchen, als man nach einfachen Methoden von ihm aus zwei Reihen von Derivaten (α und β) erhalten sollte, die leicht das Studium der (*cis-trans*-) Stereoisomerie bei dieser neuen Körperklasse ermöglichen lassen sollten.

Wenn man sich zur Erzielung der Kondensation des Natriumäthylats bedient, so dauert die Reaktion sehr lange, und man erhält als unerwünschtes Reaktionsprodukt hauptsächlich Succinylbernsteinsäureester.

Ganz anders verläuft die Reaktion bei Benutzung von Natriumamid als kondensierendes Agens. Dieses greift zuerst den Trimethy-