

279. Hermann Leuchs und Kurt Winzer: Über die Umsetzung des 2-Benzyl-hydrindon-phenylhydrazons mit Phenyl-hydrazin.

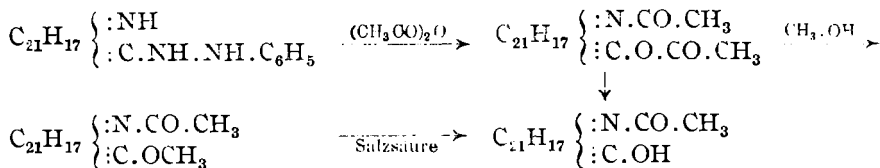
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 10. Juni 1925.)

Vor längerer Zeit¹⁾ wurde aus 2-Benzyl-1-hydrindon mit überschüssigem Phenyl-hydrazin bei 130° ein schwer löslicher krystallisierter Körper in guter Ausbeute erhalten, dem die Formel C₂₈H₂₅N₃ zugeschrieben wurde. Sie unterscheidet sich von der des gleichfalls dargestellten, zunächst entstehenden Phenyl-hydrazons C₂₂H₂₀N₂ um C₆H₅·N. Drei Strukturformeln wurden in Betracht gezogen, um die Einfügung dieses Restes in das Hydrazon-Molekül zu erklären. Aber keine dieser Formeln trifft für den Körper zu, dessen Zusammensetzung mit C₂₈H₂₅N₃ richtig festgestellt war.

Für seine Untersuchung hat sich zunächst die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid brauchbar erwiesen. Es schien anfangs, daß dieses ein einfaches Diacetylderivat geliefert habe, aber bald zeigte es sich, daß zugleich ein Phenylhydrazin-Rest abgespalten worden war. In dem entstandenen Körper C₂₆H₂₃O₃N war das eine Acetyl fest gebunden, während das andere so lose haftete, daß es schon beim Kochen mit Alkoholen als Essigsäure abgespalten wurde. Dabei bildeten sich nun Methoxyl- und Äthoxylverbindungen eines Monoacetylkörpers: C₂₅H₂₃O₂N und C₂₆H₂₅O₂N. Die Rückacetylierung dieser Körper gelang nicht. Hingegen wurden sie durch Eisessig oder Salzsäure, auch durch Phenyl-hydrazin verseift zu der gleichen Hydroxyl-monoacetyl-Verbindung C₂₄H₂₁O₂N, die so auch unmittelbar aus dem Diacetylkörper zu gewinnen ist. In ihr war das Hydroxyl weder mit Alkoholen noch Essigsäure-anhydrid, noch es oder eine andere Gruppe, mit Phenyl-hydrazin umsetzbar.

Man muß aus der letzten Tatsache schließen, daß das noch vorhandene Acetyl nicht ketonartig an Kohlenstoff, sondern am Stickstoff sitzt und daß das labile Acetoxyl nicht Teil einer enolisierten Ketogruppe gewesen ist, aus der es den Phenylhydrazin-Rest verdrängt hatte.

Es ergeben sich also folgende Reaktionen, die nicht umkehrbar sind:



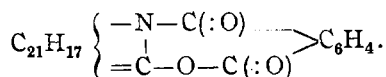
In sich leicht bildenden Halogenderivaten des letzten Körpers: C₂₄H₂₀O₂NBr, C₂₄H₂₀O₂NCl und C₂₄H₁₉O₂NCl₂ ist das Halogen aromatisch gebunden.

Ganz ähnlich verlief die Benzoylierung des Körpers C₂₈H₂₅N₃, die neben a, b-Dibenzoyl-phenyl-hydrazin ein Dibenzoylderivat C₃₆H₂₇O₃N lieferte, woraus wieder wie zuvor eine Monobenzoyl-methoxyl-Verbindung C₃₀H₂₅O₂N und ein Benzoyl-hydroxyl-Körper C₂₉H₂₃O₂N gewonnen wurden.

Etwas anders erfolgte die Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid. Es konnte zu 15% ein Körper C₃₀H₂₁O₃N isoliert werden, der monomolekular

¹⁾ H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 46, 2214 und 2205 [1913].

war, also nur einen Phthalsäure-Rest enthält. Dieser genügt ja, um ebenfalls die beiden Gruppen (HO)C: und HN: zu acylieren. Nur ergibt sich als Folge, daß dabei ein neuer Ring entsteht. In ihm müssen die beiden Reste —O.C: und —N: benachbart angenommen werden, wenn man nicht zu einem zu großen Ring gelangen will:



Diese ringförmige Bindung ist offenbar die Ursache für die Beständigkeit des Körpers gegen Eisessig-Salzsäure und gegen kochendes Methanol, zwei Mittel, die ihn im Gegensatz zu den anderen Acylderivaten ganz unverändert ließen.

Schließlich wurde noch das Verhalten von $C_{28}H_{25}N_3$ gegen starke Salzsäure untersucht. Beim Erhitzen damit wurde in guter Ausbeute ein Salz $C_{22}H_{17}N, HCl$ gewonnen und daraus mit Ammoniak die ebenfalls gut krystallisierte freie Base $C_{22}H_{17}N$. Salzsäure spaltet also auch Phenyl-hydrazin ab, wobei zum Unterschied von den anderen Fällen eine Doppelbindung entsteht. Wenn man die Analogie deutlich machen will, muß man sofort eintretende intramolekulare Alkylierung annehmen:



Das Salz und die Base scheinen übrigens Neigung zu haben, Chlorwasserstoff bzw. Wasser lose an die Doppelbindung anzulagern. Sicher ist aber, daß diese andere Moleküle fest binden kann. Dies zeigte sich bei der Behandlung der Base mit Essigsäure-anhydrid. Dabei entstand ziemlich glatt das gleiche Diacetylderivat wie aus dem Körper $C_{28}H_{25}N_3$. Demnach hatte sich das Anhydrid an $:C:N$ zu $CH_3.C(:O).O.C.N.C(:O).CH_3$ angelagert. Ebenso verband sich die Base zu einem kleinen Teil mit Phthalsäure-anhydrid zu dem zuvor erwähnten Derivat $C_{30}H_{21}O_3N$. Endlich zeigte sich, daß auch Phenyl-hydrazin bei 130° ganz glatt an die Base $C_{22}H_{17}N$ angelagert werden kann, und daß man dabei den Körper $C_{28}H_{25}N_3$ erhält, der den Ausgang der Untersuchung bildet.

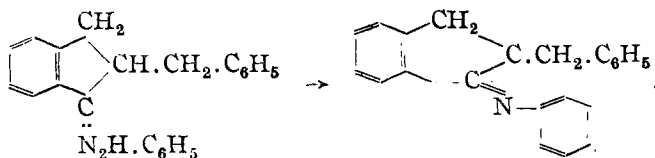
Seine Bildung wird also über die Base $C_{22}H_{17}N$ führen, und diese entspricht ihrer Formel nach einem Körper, der sich aus dem Benzyl-hydrindon-phenylhydrazon durch Abspaltung von Ammoniak nach der E.-Fischerschen Indol-Synthese ergeben muß.

In der Tat lieferte nun das genannte Hydrazon beim Kochen mit Salzsäure glatt das Salz $C_{22}H_{17}N, HCl$ und weiter die Base.

Demnach kann kein Zweifel sein, daß beim Erhitzen jenes Phenylhydrazons mit Phenyl-hydrazin auf 130° zuerst eine Art Indol-Synthese erfolgt und das erste Produkt sofort Phenyl-hydrazin zu dem Körper $C_{28}H_{25}N_3$ anlagert.

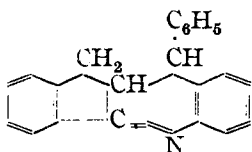
Solche Synthesen sind unseres Wissens bisher nur mit sauren Mitteln erzielt worden, während hier ein aminisches Medium vorliegt. Eine Rolle wird dabei die Fähigkeit des ersten Produktes, Phenyl-hydrazin zu binden, spielen. Diese Eigenschaft, die bei den Indolen nicht bekannt ist, muß durch eine besondere Konstitution veranschaulicht werden.

Da das α -C-Atom in dem Hydrazon ein tertiäres ist, kann die Abspaltung von Ammoniak nicht zu einem eigentlichen Indol, sondern nur zu einem Indolenin führen:



Auch diesen Indoleninen scheint die Fähigkeit, anzulagern, zu fehlen. Aber wichtiger ist uns ein anderer Grund, wenn wir noch eine zweite Formel in Betracht ziehen. Denn bei der Bildung des Körpers ist offenbar das Benzyl von Bedeutung. Wenigstens ist uns beim Vorliegen anderer Substituenten die Darstellung analoger Stoffe bisher nicht gelungen.

Wir möchten deshalb annehmen, daß der Ringschluß nicht nach der tertiären CH-, sondern nach der CH₂-Gruppe des Benzyls hin geht, die durch die Nähe des Phenyls reaktionsfähig gemacht ist. Demnach würde ein Dihydro-chinolin-Ring entstanden sein und das Produkt wäre: β, α -[*o*-Benzylen]- γ -phenyl-[β, γ -dihydro-chinolin]. Die Untersuchung ähnlicher Fälle soll über die vorliegenden Verhältnisse sicherer Auskunft geben und zeigen, ob sich auch sonst bei Indoleninen oder Dihydro-chinolinen diese merkwürdige Fähigkeit, Phenyl-hydrazin und Säure-anhydride anzulagern, und der eigentümliche Übergang der Acylderivate durch Alkohole in leicht verseifbare Äther finden.



Beschreibung der Versuche.

Benzyl-hydrindon und Phenyl-hydrazin.

Schon durch 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Keton mit 4 Tln. Base auf 130° wurde fast die ganze Ausbeute erhalten. Eine aus heißem Toluol zu sechsseitigen Täfelchen umkrystallisierte Probe bestätigte die alten Analysenzahlen:

$C_{28}H_{25}N_3$ (403). Ber. C 83.37, H 6.20. Gef. C 83.51, 83.71, H 6.33, 6.03.

Der Körper gibt mit Schwefelsäure und Eisen(III)-Salz eine smaragdgrüne Lösung. Dreistündiges Erhitzen mit 70 Raum-Tln. Methylalkohol-Ammoniak auf 100° ließ ihn unverändert. Eine Änderung des Schmelzpunktes erfolgte beim Kochen mit Alkali:

0.5 g erhitzte man mit 0.4 g reinem Natriumhydroxyd in 50 ccm absol. Alkohol 6 Stdn. am Rückflußkühler. Es blieben ungelöst I. 0.37 g derbe Tafeln, die von 190° bis 202° schmolzen. Aus dem Alkohol fielen II. 0.03 g vom Schmelzbereich 198° bis 206°. Das alkalische Filtrat enthielt keine Säure. I. ergab: Gef. C 83.14, H 6.31.

Beide Fraktionen fielen aus heißem Toluol in farblosen Täfelchen oder Prismen, die von 195° bis 204° schmolzen, während der Ausgangsstoff den Schmp. 190—192° hatte.

Es könnte sich um räumliche Umlagerungen handeln, da das Molekül 2 oder 3 asymmetrische C-Atome enthält.

Diacetylderivat, $C_{26}H_{23}O_3N$.

Man erhitzte 3 g des Körpers $C_{28}H_{25}N_3$ mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stdn. auf 100°, verdampfte im Vakuum und nahm mit ziemlich viel Äther (oder zuerst mit weniger Chloroform) auf. Dieser gab nach dem Einengen in einigen Krystallisationen 2.3 g bis 2.5 g Substanz (ber. 2.95 g). Es blieb nach Entfernung von Anhydrid-

Resten ein dickes braunes Öl, das nach zersetztem Phenyl-hydrazin roch. Die Krystalle löste man für die Analyse aus Äther zu rhombischen Tafeln um.

Sie verloren bei 100° und 15 mm nichts.

$C_{26}H_{23}O_3N$ (397). Ber. C 78.58, H 5.79, N 3.53.
Gef. „ 78.81, 78.70, 78.60, „ 6.24, 6.03, 5.81, „ 3.40, 3.51.

Der Körper schmilzt bei 155—157°. Er löst sich schwer in warmem Petroläther, leichter in heißem Ligroin, sonst ist er leicht oder sehr leicht löslich. Alkohole verändern ihn. Mit alkohol. $FeCl_3$ zeigt er keine Farb-reaktion.

Monacetyl-methoxyl-Verbindung $C_{25}H_{23}O_2N$.

Der Diacetylkörper ging beim Umlösen aus heißem Methylalkohol zum Teil, völlig bei längerem Kochen in einen anderen über, der nach dem Einengen zu 80% auskrystallisierte, während die Mutterlauge Essigsäure enthielt. Man löste ihn aus 20 Raum-Tln. heißem Methylalkohol zu $\frac{5}{6}$ an derben rhombischen Tafeln um.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{24}H_{23}O_2N$ (369).
Ber. C 81.30, H 6.24, $(OCH_3)_1$ 8.40, N 3.80.
Gef. „ 80.98, 81.35, 81.00, „ 6.70, 6.36, 6.21, „ 8.65, 8.28, „ 3.82.

Der Stoff schmilzt bei 164—166°. Er gibt mit dem vorigen eine Erniedrigung auf 135—140°. Er ist in Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in warmem Aceton, Essigester und Alkohol, in kaltem Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in heißem Ligroin. Schwefelsäure gibt eine schwach grün-gelbe Lösung, die mit Eisessig farblos wird. Alkohol. $FeCl_3$ färbt nicht. Die versuchte Rückacetylierung unter Aufarbeiten nur mit Äther gab das unveränderte Produkt (Schmp. 164—166°, Depr. negativ).

Monacetyl-äthoxyl-Derivat $C_{28}H_{25}O_2N$.

Es entstand mit Äthylalkohol in der gleichen Weise neben Essigsäure, krystallisierte beim Einengen aus und wurde aus wenig absol. Alkohol zu derben Polyedern oder rhomboedrischen Tafeln umgelöst.

Die Darstellung führte öfters zu einem Gemenge mit dem Körper $C_{24}H_{21}O_2N$. Man mußte dann durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder durch kalten Petroläther trennen.

Die Tafeln verloren bei 100° nichts.

$C_{28}H_{25}O_2N$ (383). Ber. C 81.46, H 6.53, OC_2H_5 11.75, N 3.67.
Gef. „ 81.08, 81.48, „ 6.67, 6.91, „ 11.25, „ 3.63.

Der Körper schmilzt bei 125—127°, ein Gemenge mit dem Diacetyl-derivat bei 110—115°. Er ist in kaltem Ligroin und gewöhnlichem Alkohol ziemlich leicht löslich. in Äther leicht, sonst sehr leicht.

Hydrolyse des Diacetyl- oder des Acetyl-methoxyl-Derivates.

Man löste je 0.6 g in 6 ccm heißem Eisessig, versetzte mit 6 ccm konz. Salzsäure²⁾ und erwärmte auf 50—60°. Es schieden sich 0.5 g derbe Prismen ab, die man bei 0° absaugte. Das Filtrat gab nichts mehr. Man krystallisierte aus wenig Aceton zu chlorfreien Prismen um.

Bei 100° kein Verlust.

$C_{24}H_{21}O_2N$ (355). Ber. C 81.13, H 5.98, N 3.94. Gef. C 80.77, 81.06, H 5.93, 6.18, N 3.90.

²⁾ Auch Eisessig allein bewirkte diese Hydrolyse zu dem Körper vom Schmp. 198°, ebenso wie mehrstündiges Erhitzen mit Phenyl-hydrazin auf 130°.

Der Stoff schmilzt bei 196—198°. Er ist in Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in heißem Essigester und den heißen Alkoholen, kaltem Benzol und Eisessig, schwer in warmem Äther und heißem Ligroin. Alkohol. Salzsäure verätherte den Körper nicht. Zweistündiges Erhitzen auf 100° mit Phenyl-hydrazin und Natriumacetat ließ ihn ebenso unverändert wie das mit Essigsäure-anhydrid und Acetat.

Bromid $C_{24}H_{20}O_2NBr$.

Man löste von dem Diacetyl- oder dem Acetyl-methoxyl- oder dem Monoacetylkörper $\frac{1}{1000}$ Mol. in 8 ccm Eisessig und fügte 1.2—2 Mol. Brom-Eisessig zu. Beim ersten und letzten fielen dann rötliche Krystalle eines Perbromids vom ungefähren Schmp. 170° (unt. Zers.). Man erhitzte, ohne diese abzufiltrieren, etwa 10 Min. auf 100° und versetzte die noch Brom enthaltende Lösung mit etwas schwefliger Säure. Es krystallisierten $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ farblose Nadeln, die man für die Analyse aus viel heißem Methylalkohol oder aus 30 Thn. heißem Eisessig zu spitzigen Blättchen oder Nadeln ($\frac{2}{3}$) umlöste.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{24}H_{20}O_2NBr$ (434).

Ber. C 66.37,

H 4.61,

Br 18.40, N 3.23.

Gef. „ 65.97, 65.94, 65.90, 66.30, „ 4.7, 4.73, 4.96, 4.85, „ 17.99, „ 3.20.

Der Körper sintert von 246° an und schmilzt bei 251—253°. Er ist in Äther kaum löslich, ziemlich in heißem Aceton, Alkohol, mehr in heißem Chloroform, Benzol. Alkohol. $FeCl_3$ färbt nicht. Laugen nehmen nicht auf. Das Brom ist nach dem Verhalten gegen Natriumäthylat aromatisch gebunden.

Chloride $C_{24}H_{19}O_2NCl_2$ und $C_{24}H_{20}O_2NCl$.

Eine Lösung des Diacetylkörpers in Eisessig gab beim längeren Einleiten von Chlor bei 20° einen krystallinischen Niederschlag (70%), der aus viel warmem Alkohol in feinen Nadelchen fiel.

$C_{24}H_{19}O_2NCl_2$ (424). Ber. C 67.91, H 4.50, N 3.30, Cl 16.72.

Gef. „ 68.05, „ 4.80, „ 3.17, „ 16.75.

Der Körper schmilzt bei 265°.

Bei kürzerem Einleiten von Chlor gewann man längliche sechsseitige Blättchen (aus viel Alkohol) vom Schmp. 238° des Monochlorkörpers.

$C_{24}H_{20}O_2NCl$ (389.5). Ber. C 73.94, H 5.13. Gef. C 73.47, H 5.19.

Dibenzoylverbindung $C_{30}H_{27}O_3N$.

3 g des Körpers $C_{28}H_{25}N_3$ erhitzte man mit 15 g Benzoesäure-anhydrid und 0.5 g Natriumbenzoat 4 Stdn. auf 100°. Dann verdünnte man, ohne zu filtrieren, mit $\frac{1}{2}$ l reinem Äther. Nach dem Stehen über Nacht war die Menge des krystallinischen Niederschlags 4.2 g. Man behandelte ihn solange mit ziemlich viel $n/1$ -Lauge, als diese noch etwas herauslöste, und bis der Niederschlag gegen 190° schmolz und mit Schwefelsäure-Eisen(III)-Salz eine grünliche Färbung gab.

Die Lauge lieferte beim Ansäuern gegen 2 g Substanz, die, von wenig Benzoesäure durch Bicarbonat befreit und aus Alkohol zu Nadeln umgelöst, bei 178° schmolz, mit Schwefelsäure-Eisen(III)-Salz eine rotviolette Färbung gab und sich in Lauge löste. Es lag demnach das a,b-Dibenzoyl-phenyl-hydrazin vor, von dem 2.4 g entstehen können.

Den in Lauge unlöslichen Anteil (1.75 g) löste man in 1 l warmem Äther. Nach dem Abdampfen auf 200 ccm fielen 1.3 g kurze derbe Prismen oder schiefe Tafeln.

Sie verloren bei 100° und 15 mm nichts.

$C_{26}H_{27}O_2N$ (521). Ber. C 82.92, H 5.20, N 2.69.

Gef. „ 82.94, 82.97, „ 5.40, 5.34, „ 2.92, 2.79.

Der Körper schmilzt bei 191–193°. Mit $C_{28}H_{25}N_3$ (Schmp. 190–192°) gibt er eine Erniedrigung auf 170°. Er löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol, ziemlich leicht in warmem Aceton und Essigester, schwer in heißem Ligroin und krystallisiert ebenso wie aus Äther. Warmer Eisessig löst leicht, heißer Alkohol ziemlich schwer, aber beide Mittel scheinen schnell zu verändern. Selbst warme 2-n. Lauge löst nicht. Schwefelsäure nimmt gelb auf, Eisen(III)-Salz färbt dann schwach grün. Die ganze Ausbeute war 2.1 g (statt 3.9 g), da das erste Äther-Filtrat noch 0.35 g lieferte.

Monobenzoyl-methoxyl-Verbindung $C_{30}H_{25}O_2N$.

1.2 g Dibenzoylkörper kochte man mit 90 ccm Methylalkohol bis zur Lösung (1 Stde.) und dann noch eine Stunde. Nach dem Verdampfen des Alkohols nahm man mit Bicarbonat-Lösung und Chloroform auf. Aus jenem gewann man 0.25 g Benzoesäure (ber. 0.28 g), während dieses Krystalle hinterließ, die man aus 40 ccm heißem Methylalkohol zu rechtwinkligen oder schwach schiefen, derben Täfelchen (auch Säulen) umlöste. Es wurden in zwei Fraktionen 0.65 g und 0.20 g erhalten (ber. 1.0 g). Daneben schieden sich wenig Flocken ab, die mit der Lösung abgossen wurden. Man krystallisierte nochmals aus 50 Raum-Tln. heißem Methylalkohol um ($\frac{9}{10}$).

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{30}H_{25}O_2N$ (431). Ber. C 83.52, H 5.79, $(OCH_3)_1$ 7.2, N 3.25.

Gef. „ 83.54, 83.78, „ 6.05, 5.60, „ 7.4, 7.2, „ 3.21.

Der Körper schmilzt bei 163–164°. Er gibt mit der Acetyl-methoxyl-Verbindung $C_{25}H_{23}O_2N$ (Schmp. 164–166°) eine Erniedrigung auf 135–140°. Er ist in warmem Äther ziemlich löslich, schwer in warmem Petroläther und kaltem Methylalkohol, sonst leicht löslich. Alkohol. $FeCl_3$ färbt nicht; Schwefelsäure und Fe(III)-Salz ebenso wie beim Dibenzoylkörper.

Monobenzoylderivat $C_{29}H_{23}O_2N$.

Man löste 0.6 g Dibenzoylderivat in 6 ccm Eisessig bei 100°, fügte in 2 Min. 6 ccm 12-n. Salzsäure zu und hielt 10 Min. bei 100°. Nach dem Verwässern schüttelte man mit Chloroform aus und entsäuerte dieses mit Bicarbonat-Lösung. Sein Rückstand krystallisierte aus wenig heißem Methylalkohol in farblosen prismatischen Säulen (auch Tafeln): 0.4 g (ber. 0.48 g). Die Benzoyl-methoxyl-Verbindung gab so das gleiche Produkt.

Bei 100° kein Verlust.

$C_{29}H_{23}O_2N$ (417). Ber. C 83.45, H 5.50, N 3.36. Gef. C 83.20, 83.49, H 5.59, 5.70, N 3.30.

Der Stoff schmilzt bei 160–161°. Er zeigt mit dem Methoxylkörper $C_{30}H_{25}O_2N$ (Schmp. 163–164°) eine Erniedrigung auf 135–140°. Er löst sich in Äther und heißem Ligroin schwer, sonst ziemlich leicht bis leicht.

Bromid $C_{29}H_{22}O_2NBr$.

1.04 g Dibenzoylderivat ($\frac{2}{1000}$ Mol.) übergieß man mit 20 ccm Eisessig und fügte $\frac{3}{1000}$ Mol. Brom zu. Der Niederschlag verschwand ziemlich schnell,

und man erwärmte noch kurz auf 100°. Nach dem Entfernen von Brom mit wenig schwefliger Säure krystallisierten flache, sechseckige oder gezackte Prismen aus: 0.8 g. Wasser fällte noch 0.1 g unreinen Stoff. Man krystallisierte aus heißem Eisessig (5–10 Tln.) oder wenig warmem Aceton wieder zu farblosen Prismen um: 0.6 g.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{26}H_{22}O_2NBr$ (496). Ber. C 70.16, H 4.44. Gef. C 70.35, H 4.65.

Der Körper schmilzt bei 208–209°. Er ist in Chloroform sehr leicht löslich, leicht in warmem Benzol, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther. Beim Kochen mit Natriumäthylat blieb er unverändert, ohne Brom abzuspalten.

Monophthaloylderivat aus $C_{28}H_{25}N_3$.

2 g erhitzte man mit 10 g Phthalsäure-anhydrid und 0.2 g Natriumacetat 3 Stdn. auf 130°. Beim Aufnehmen in 500 ccm warmem Äther blieben 0.8 g, die mit kalter $n_{1/1}$ -Lauge 0.3 g (Schmp. 245°) zurückließen. Man krystallisierte aus 12–15 ccm heißem Eisessig zu 0.23 g quadratischen Täfelchen vom Schmp. 256–258° um.

Bei 100° kein Verlust.

$C_{30}H_{21}O_2N$ (443). Ber. C 81.26, H 4.74, N 3.16, Mol.-Gew. 443.

Gef. „ 81.01, „ 5.07, „ 3.22, „ 437.

0.068 g in 15.2 g Eisessig: Erniedrigung 0.04°.

Der Körper ist meist sehr schwer löslich. Schwefelsäure löst gelb, Eisen-(III)-Salz färbt grünlich. Nach dem Erwärmen mit Eisessig-Salzsäure krystallisierte der Körper unverändert. Das gleiche war nach 4-stdg. Kochen in sehr viel Methylalkohol der Fall.

Das erste ätherische Filtrat enthielt nach Behandlung mit Ammoniak und Wasser neben wenig des Körpers vom Schmp. 256° 0.4 g gelbes a-Phthaloyl-phenyl-hydrazin vom Schmp. 178°³⁾.

Spaltung des Körpers $C_{28}H_{25}N_3$ durch Salzsäure.

Man erhitzte 5 g mit 500 ccm 12-n. Salzsäure kurz bis zur Lösung. Aus der durch Glaswolle filtrierten grüngelben Flüssigkeit schieden sich in der Kälte ebensolche Prismen ab, die man auf Ton abpreßte: 4 g.

Ihr Verlust bei 100° und 15 mm (zum Teil HCl) schwankte zwischen 1 und 13%.

$C_{22}H_{17}N$, HCl (331.5). Ber. C 79.64, H 5.43, N 4.23, Cl 10.71.

Gef. „ 79.22, „ 5.53, „ 4.34, „ 11.18.

Andere Proben wie auch eine aus 100 Raum-Tln. 5-n. HCl umkrystallisierte zeigten schlechtere Werte (gef. C 78.66, 78.22, H 5.71, 5.50). Hingegen gab eine aus Chloroform mit 2 Volumen Äther in fast farblosen Prismen oder Nadeln gefällte Probe nach einem Verlust von 1% bei 100°: C 79.37, H 5.61.

Das Salz schmilzt bei 206–208° unter Gasentwicklung. Es ist in Chloroform leicht löslich. Aus dem Hydrochlorid (1 g) wurde die freie Base durch Verreiben mit wäßrigem Ammoniak und Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Sie krystallisierte aus 40 ccm warmem Petroläther in farblosen Prismen: 0.7 g.

Sie verloren bei 78° und 15 mm 0–5.54%. (Ber. 1 H_2O 5.75.)

$C_{22}H_{17}N$ (295). Ber. C 89.49, H 5.76. Gef. C 89.27, H 5.82.

³⁾ Beilstein, IV., S. 710.

Der Körper schmolz wasserhaltig bei 110—115⁰, wasserfrei oder getrocknet bei 123—124⁰. Er ist meist sehr leicht löslich; leicht in Aceton, absol. Alkohol, ziemlich leicht in warmem Äther und heißem Ligroin. Aus 5 Raum-Tln. warmem Methylalkohol fielen bei 0⁰ prismatische Säulen, die, auf Ton getrocknet, bei 115—120⁰ schmolzen, nach einem Verlust von 5% bei 78⁰ bei 123⁰ bis 124⁰. Sie waren methoxyl-frei. Die getrocknete Base krystallisierte nicht mehr aus Methylalkohol.

Durch Acetylierung wie beim Körper $C_{28}H_{25}N_3$ unter Aufarbeiten mit Äther wurde aus 1 g Base 1 g Produkt erhalten, das aus Aceton zu sechseckigen Blättchen vom Schmp. 154—156⁰ umkrystallisiert wurde.

$C_{26}H_{23}O_2N$ (397). Ber. C 78.58, H 5.79. Gef. C 78.46, H 5.94.

Auch der Vergleich der anderen Eigenschaften und die Mischprobe bestätigten das Vorliegen des Acetylderivats aus dem Körper $C_{28}H_{25}N_3$.

Beim 5-stdg. Erhitzen von 0.4 g Base mit 0.3 g Phthalsäure-anhydrid und 0.05 g wasserfreiem Acetat auf 130⁰ erhielt man 0.04 g in Äther und Bicarbonat-Wasser unlöslichen Stoff, der aus viel Methylalkohol in quadratischen Blättchen vom Schmp. 256⁰ krystallisierte und danach das Monophthaloylderivat aus $C_{28}H_{25}N_3$ war.

Anlagerung von Phenyl-hydrazin an die Base $C_{22}H_{17}N$.

Eine Mischung von 0.2 g Base mit 2 g Phenyl-hydrazin hielt man 7 Stdn. auf 130⁰. Nach dem Verdünnen mit Äther schieden sich über Nacht 0.18 g gelbliche Tafeln und Polyeder ab. Die Mutterlauge lieferte nach Entfernung des Phenyl-hydrazins noch 0.05 g. Nach dem Schmp. 192⁰ und der Mischprobe lag der Körper $C_{28}H_{25}N_3$ vor. Die berechnete Ausbeute daran ist 0.28 g.

Ein ähnlicher Versuch mit Anilin gab z. T. unveränderte Base $C_{22}H_{17}N$, sonst kein krystallisiertes Produkt.

2-Benzyl-hydrindon-phenylhydrazon und Salzsäure.

1 g Hydrazon wurde beim Kochen mit 15 ccm 12-n. Salzsäure zuerst ölig, erstarrte dann wieder, und es krystallisierte das entstandene Hydrochlorid zum Teil aus der Lösung. Man schüttelte mit Chloroform aus, engte dieses auf 10 ccm ein und versetzte mit 20 ccm Äther. Es fielen 0.8 g grünliche prismatische Nadeln, die ebenso wie das Salz $C_{22}H_{17}N, HCl$ bei 206—208⁰ (unt. Zers.) schmolzen und in gleicher Weise die bei 123—124⁰ schmelzende freie Base lieferten.

Hrn. Dr. W. Robert Leuchs danken wir für die Hilfe bei einigen Versuchen.