

Katalytische Hydrierung der
2.4-Dimethyl-3-vinyl-pyrrol-5-carbonsäure.

1 g Vinyl-carbonsäure wurden in Methylalkohol unter Zusatz von 10% Platinmohr katalytisch hydriert. Innerhalb 6 Stdn. wurden 120 ccm Wasserstoff aufgenommen, während 140 ccm berechnet waren. Die Differenz rührt daher, daß die freie Kryptopyrrol-carbonsäure Kohlensäure abgespalten hatte, die in der Wasserstoff-Atmosphäre nachgewiesen werden konnte. Die alkohol. Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, wodurch die Kohlensäure-Abspaltung vervollständigt wurde, und der Ätherauszug gab mit ätherischer Pikrinsäure Kryptopyrrol-Pikrat, Schmp. 135°; Misch-Schmelzpunkt mit reinem Kryptopyrrol-Pikrat identisch. Ausbeute fast quantitativ. 0.1000 g Subst.: 14.3 ccm N (15°, 723 mm). — $C_{14}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 15.91. Gef. N 16.12.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure
auf 2.4-Dimethyl-3-vinyl-pyrrol-5-carbonsäure.

2 g Vinyl-carbonsäure wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1.96) und 10 ccm Eisessig 1 Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt und nach Entfärben mit Jodphosphonium und Abdestillieren des Eisessig-Jodwasserstoffs soda-alkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Neben starker Verharzung ging ein Öl über, das mit ätherischer Pikrinsäure ein Pikrat vom Schmp. 91° gab und sich durch den identischen Misch-Schmelzpunkt als Dimethyl-pyrrol-Pikrat erwies.

0.1132 g Subst.: 17.5 ccm N (15°, 723 mm). — $C_{12}H_{12}O_7N_4$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.43.

Auch bei starker Verdünnung der Jodwasserstoffsäure wurde dasselbe Resultat erhalten. Mit starken Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure, tritt weitgehende Verharzung ein, und es entstehen in Alkali unlösliche, amorphe, orange gefärbte Körper. Dieses Resultat wurde sowohl bei der Carbonsäure wie beim Ester erhalten. Wahrscheinlich tritt Ringsprengung ein, weil bei der Destillation Ammoniak auftritt.

508. Hermann Leuchs und Georg Kowalski:
Über das Verhalten einiger Hydrindone gegen Phenyl-hydrazin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. November 1925.)

In Hinsicht auf die Umsetzung des β -Benzyl-hydrindon-phenylhydrazons mit Phenyl-hydrazin bei 130°, die zu dem Körper $C_{28}H_{25}N_3$ ¹⁾ führt, wurden andere Hydrindone der gleichen Behandlung unterworfen und gelegentlich auch sonst untersucht.

Das α -Hydrindon selbst lieferte so indes nichts weiter als das bekannte Phenyl-hydrazon, sogar nach langem Erhitzen mit viel Base auf 155° bis 160°. Für dieses Derivat sind im Schrifttum²⁾ Schmelzpunkte angegeben, die von 120° bis 131° wechseln. Es wurde festgestellt, daß es gewöhnlich von 124–128° braun schmilzt, nach dem Auskochen mit Methanol bei 131° bis 133°, aber nach dem Umkösen wieder bei 124–128°. Im evakuierten Röhrchen wurde ein Schmelzpunkt von 134–135° ohne Zersetzung gefunden.

¹⁾ H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 46, 2214 [1913], 58, 1520 [1925].

²⁾ B. 22, 2021 [1889]; Soc. 65, 493; König, Dissertat., Leipzig 1889.

Es handelt sich bei den Abweichungen also nur um Verunreinigung durch Umlösen und katalytisch verstärkte Zersetzung beim Erhitzen im offenen Röhrchen. Demnach liegt nicht ein Übergang in struktur- oder stereoisomere Formen des Hydrazons vor. Ein solcher ließ sich auch durch sonst wirksame Mittel, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und andere nicht herbeiführen.

Das durch Kochen des Hydrazons mit Salzsäure dargestellte *o*-Benzylendindol, $C_{15}H_{11}N^3$, lagerte im Gegensatz zu dem Körper $C_{22}H_{17}N^1$ aus dem Hydrazon des Benzyl-hydrindons weder Chlorwasserstoff salzartig noch Phenyl-hydrazin bei 150° an. Auch Essigsäure-anhydrid bei 100° war ohne Wirkung, und erst langes Kochen damit lieferte schließlich ein Derivat $C_{17}H_{13}ON$, das ein Monoacetylkörper ist, während sich im Vergleichsfalle CH_3CO - und (CH_3CO) -O- angelagert hatten.

Das schon dargestellte Oxim⁴⁾ des Hydrindons gab beim Erhitzen mit Acetylchlorid keine Umlagerung der beim Benzyl-hydrindon-oxim aufgefundenen Art, das über das Imin in β -Benzal-hydrindon⁵⁾ übergeht, während das β -[Benzyl-*o*-carbonsäure]- α -hydrindon-oxim so das Lacton des β -[Benzyl-*o*-carbonsäure]- β -oxy- α -hydrindons⁶⁾ liefert. Das Hydrindon-oxim wurde nur in das Acetylderivat Kippings verwandelt und nicht weiter verändert.

Das noch nicht gewonnene 2-Äthyl-1-hydrindon wurde in der üblichen Weise aus α -Äthyl-hydrocinnamoylchlorid dargestellt. Es ist ein aromatisch riechendes Öl, das unter 18 mm bei 144° siedet, während das Hydrindon wasserfreie Krystalle und solche mit 3 Mol. H_2O bildet.

An krystallisierten Derivaten wurden der 2-Bromkörper, das Semi-carbazon und das ziemlich beständige *p*-Bromphenyl-hydrazon erhalten. Mit Hydroxylamin konnte unter den verschiedensten Bedingungen keine Umsetzung erzielt werden. Dies fällt auf, da sowohl das Hydrindon⁴⁾ als das 2-Methyl-⁶⁾ wie das 2-Benzyl-hydrindon⁷⁾ leicht Oxime liefert. Dies erinnert an die Feststellung, daß im Gegensatz zum Bis-1-hydrindon-2,2'-spiran weder das 1-Hydrindon-1-tetralon-2,2'-spiran⁸⁾ noch das Bis-1-tetralon-2,2'-spiran⁹⁾ mit Hydroxylamin oder mit Phenyl-hydrazin umsetzbar gewesen ist. Mit Phenyl-hydrazin reagierte indes das Äthyl-hydrindon, jedoch krystallisierte das Hydrazon nicht, was seine Unbeständigkeit erhöhte. Auch hier gab stärkeres Erhitzen mit mehr Base keinen Körper, der dem erwähnten $C_{28}H_{25}N_3$ analog gewesen wäre.

Bevor die Natur dieses Körpers als Anlagerungsprodukt von Phenyl-hydrazin an ein Indolenin oder Dihydro-chinolin erkannt war, schien eine ähnliche Reaktion auch bei dem Bis-hydrindon-2,2'-spiran und dem β -[Benzyl-*o*-carbonsäure]- α -hydrindon⁹⁾ möglich. Es ergab sich aber, daß das Spiran mit Phenyl-hydrazin bei 130° neben dem bekannten zweifachen Phenyl-hydrazon I (Schmp. 201°)⁹⁾ ein damit isomeres, schwerer lösliches (II) vom Schmp. 222° lieferte. Es zeigt zum Unterschiede von I, das sich mit Eisen (III)-Salz in Schwefelsäure blau färbt, eine grüne Farbreaktion. Ein drittes Hydr-

³⁾ B. 22, 2021 [1889]; Soc. 65, 494.

⁴⁾ Soc. 65, 489; B. 22, 2021 [1889]; König, Dissertat., Leipzig 1889.

⁵⁾ H. Leuchs und H. Rauch, B. 48, 1531 [1915].

⁶⁾ Soc. 88, 915. ⁷⁾ B. 48, 1538 [1915].

⁸⁾ H. Leuchs und F. Reinhardt, B. 57, 1208 [1924].

⁹⁾ H. Leuchs und D. Radulesen, B. 46, 196 ff. [1912].

azon konnte nicht gefunden werden, sondern nur wenig Phenyl-hydrazid der Säure⁹⁾, die durch Aufspaltung des Spirans entsteht. Zum Vergleich wurde es aus dem Chlorid¹⁰⁾ dieser Säure dargestellt.

Die beiden Hydrazone sind offenbar stereoisomer; sie sind sehr beständig, da es nicht gelang, I durch Erhitzen mit der Base auf 130° in II umzuwandeln. Auch zeigte sich, daß Spiran und Base, wenn gleich bei 130° gemischt, beide Hydrazone nebeneinander lieferten, während beim Kochen in Alkohol nur Hydrizon I entstanden war.

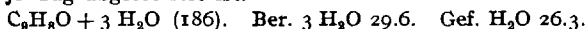
Das β -[Benzyl-*o*-carbonsäure]- α -hydrindon⁹⁾ gab mit Phenyl-hydrazin bei 130° nur gleiche Mengen des Phenyl-hydrazids der Säure und von Di-phenylhydrizon II des Spirans. Da I dabei nicht nachgewiesen werden konnte, wird es sich nicht aus durch Anhydrierung entstandenem Spiran gebildet haben, sondern aus dem nicht isolierten Phenyl-hydrizon der Spiransäure oder dem Phenyl-hydrazid unter Wasser-Abspaltung und weiterer Einwirkung von Phenyl-hydrazin.

Beschreibung der Versuche.

Hydrindon.

Das Keton wurde in bekannter Weise¹¹⁾ dargestellt. Es zeigte sich, daß die bei der Dampf-Destillation aus Wasser erhaltenen langen Prismen¹²⁾ viel Krystallwasser enthielten.

Sie verloren bei 20° und 15 mm über P₂O₅ in 24 Stdn. 26.3%, wobei ein Verdampfungsverlust von 1% je Tag abgerechnet ist.



1-Hydrindon-oxim und Acetylchlorid.

1 g Oxim¹³⁾ (Schmp. 146°) erhitzte man im Rohr mit 10 ccm Chlorid 1½ Stdn. auf 95°. Die braune Lösung wurde verdampft. Aufnehmen in Alkohol gab 0.5 g des bei 85° schmelzenden Acetylderivates¹³⁾ des Oxims, Verwässern und Ausziehen des Filtrats noch 0.3 g.

1-Hydrindon-phenylhydrizon¹⁴⁾.

1 g Keton lieferte beim Erhitzen mit 2 g Phenyl-hydrazin auf 100° und Aufnehmen in Methanol 1.5 g (statt 1.7 g) gelbliche Krystalle vom Schmelzbereich 124—128° (braun). Man kochte sie mit 10 Tln. Methanol aus. Die Lösung gab rechtwinklige Prismen: Schmelzbereich 124—128°. Das Ungelöste war heller, sinterte von 129° und schmolz bei 131—133° (braun), nach dem Umlösen aus Methanol aber wieder bei 124—128°. Im evakuierten Röhrchen schmolzen die Proben ziemlich scharf bei 134—135° gelblich und ohne Zersetzung, die umgelösten bisweilen 1—2° niedriger. Das Umlösen erzeugt demnach eine Verunreinigung, die beim Erhitzen an der Luft die Zersetzung katalysiert und den Schmelzpunkt erniedrigt, ihn aber im Vakuum kaum beeinflußt.

Bei Versuchen, das Hydrizon in warmem Methanol durch Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff¹⁵⁾ oder 5-proz. Chlorwasserstoff umzulagern,

¹⁰⁾ B. 46, 2430 [1913]. ¹¹⁾ Soc. 65, 485; A. 376, 271; B. 57, 847 [1924].

¹²⁾ Nach S. Gabriel, B. 22, 2018 [1889], fielen aus wäßriger Lösung schöne rhomboedrische Tafeln.

¹³⁾ Soc. 65, 489; B. 22, 2021 [1889]; König, Dissertat., Leipzig 1889.

¹⁴⁾ B. 22, 2021 [1889]; Soc. 65, 493; König, Dissertat., Leipzig 1889.

¹⁵⁾ M. Busch und Mitarbeiter, B. 57, 1784 [1924].

blieb es unverändert. 1 g Keton wurde mit 6 g Phenyl-hydrazin 7 Stdn. auf 130° oder auf 155–160° erhitzt. In der Kälte fielen Krystalle, die mit Methylalkohol isoliert wurden. 1 g. Sie hatten den Schmelzpunkt des Hydrazons.

o-Benzylen-indol¹⁶⁾.

Das durch Kochen mit Salzsäure aus dem Hydrazon gewonnene Benzylen-indol zeigte in reinem Zustande nach Sinterung und Bräunung den Schmelzpunkt 254°, im evakuierten Röhrchen ohne Verfärbung scharf 254–255° (Angaben: 225–235° und 245°). Es reagierte weder mit Phenyl-hydrazin in 7 Stdn. bei 150° noch mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat bei 100°. Erst bei langem Kochen entstand ein einfaches Acetylderivat: Man kochte 1 g mit 40 ccm Anhydrid und 0.4 g geschmolzenem Natriumacetat 5 Stdn., verdampfte im Vakuum und behandelte nochmals ebenso. Die Isolierung mit Chloroform und Tierkohle, dann mit Äther gab 0.5 g stark lichtbrechende, farblose, derbe oder lange Prismen, die bei 100° nichts verloren,

$C_{17}H_{18}ON$ (247). Ber. C 82.59, H 5.26, N 5.67. Gef. C 82.21, H 5.59, N 5.59.

Der Körper schmilzt bei 130°. Er ist in Chloroform, Aceton sehr leicht löslich, in heißem Eisessig leicht, in warmem Alkohol etwa 1:40, in warmem Äther etwas schwerer.

Die Mutterlaugen enthielten noch 0.1 g Benzylen-indol, das durch Chloroform vom Acetylkörper befreit werden kann.

2-Äthyl-1-hydrindon.

25 g α -Äthyl-hydrocinnamoylchlorid¹⁷⁾ in 50 g Petroläther ließ man zu 25 g Aluminiumchlorid und wenig Petroläther auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln zutropfen. Die entstehende braunrote Masse wurde noch bis zum völligen Zerfließen erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser trieb man mit Dampf über. Dem Petroläther folgte ein schwach gelbes Öl, das man unter Aussalzen ausätherte und im Vakuum destillierte. Es ging unter 18 mm bei 144° über, krystallisierte aber nicht. Die Ausbeute war 65–75% der Theorie.

$C_{11}H_{18}O$ (160). Ber. C 82.50, H 7.5. Gef. C 82.10, 82.26, H 7.7, 7.6.

Das Keton ist in organischen Mitteln, auch Petroläther, sehr leicht löslich, sehr schwer in Wasser, krystallisiert aber daraus nicht als Hydrat. Es ist von gelblicher Farbe und riecht aromatisch. Das Semicarbazon erhielt man nach 3-stdg. Kochen von 0.8 g Keton in 16 ccm absol. Alkohol mit 1.2 g Semicarbazidsalz in 1 ccm Wasser und 0.75 ccm 10-n. Lauge durch Fällen mit Wasser: 1.1 g. Aus 50 ccm absol. Alkohol kurze, beiderseits zugespitzte Prismen, die bei 200–203° hellbraun schmolzen.

$C_{12}H_{15}ON_3$ (217). Ber. C 66.36, H 6.92, N 19.35.
Gef. „ 66.19, 66.56, „ 7.20, 6.99, „ 19.45.

Das Oxim konnte unter den verschiedensten Bedingungen nicht erhalten werden. Das Keton blieb unverändert, das Öl war frei von Stickstoff. Das Phenyl-hydrazon bildete sich bei 1-stdg. Erhitzen von 1.6 g Keton mit 1.1 g Phenyl-hydrazin und 0.2 g geschmolzenem Natriumacetat auf 100° unter sichtbarer Wasser-Abspaltung. Es krystallisierte aber weder gleich mit Petroläther noch nach dem Waschen mit Essigsäure noch sonstwie.

¹⁶⁾ B. 22, 2021 [1889]; Soc. 65, 494.

¹⁷⁾ Beilstein II, 1857, Erg.-Bd. II, 1072; Mohr, J. pr. [2] 71, 305 [1905].

Das *p*-Bromphenyl-hydrizon wurde in derselben Weise hergestellt. Es krystallisierte beim Waschen mit Essigsäure. Man löste es aus 30 Raumteilen warmem Petroläther (Sdp. 40–50°) zu fast farblosen Prismen um: 2 g aus 1.6 g Keton.

$C_{17}H_{17}N_2Br$ (329). Ber. C 62.06, H 5.17, N 8.51, Br 24.29.
Gef. „ 62.26, „ 5.26, „ 8.55, „ 24.38.

Der Körper schmilzt bei 82°. Er hält sich an der Luft ziemlich lange, verschmiert aber endlich. Schneller zersetzt er sich in Äther und Alkohol, auch in Petroläther nach und nach.

Phenyl-hydrizon und Phenyl-hydrazin.

Man erhitzte 1.6 g Keton mit 9 g Phenyl-hydrazin 7 Stdn. auf 130°. Es traten dabei Wasser und Ammoniak auf. Das rote, harzige Produkt schied, in 30–10 ccm Äther aufgenommen, nichts ab, auch wenn der Überschuß der Base vorher im Vakuum abdestilliert war. Ausschluß der Luft und andere Abänderungen brachten kein besseres Ergebnis.

2-Brom-2-äthyl-1-hydrindon.

1.6 g Keton in 8 ccm Chloroform versetzte man mit 1.6 g Brom in 8 ccm. Durch Eindunsten der bald entfärbten Flüssigkeit erhielt man 2.1 g farblose Blättchen, die man aus wenig Petroläther oder Alkohol zu domatischen, taflichen Prismen vom Schmp. 45–46° umlöst.

$C_{11}H_{11}OBr$ (239). Ber. C 55.23, H 4.60. Gef. C 55.09, H 4.78.

Di-phenylhydrizon II des Bis-hydrindon-spirans.

2 g Spiran¹⁸⁾ wurden mit 8 g Phenyl-hydrazin 3 (oder 7) Stdn. im Ölbad auf 130° erhitzt. Die in der Kälte abgeschiedenen Krystalle (2.55 g; ber. 3.46 g) filtrierte man nach dem Verdünnen mit Äther ab. Sie schmolzen unscharf bei 214°, nach zweimaligem Auskochen mit je 75 ccm Alkohol bei 220–222° nach Sintern von 210° an: 1.5 g Hydrizon II.

Der erste alkoholische Auszug gab 0.6 g Krystalle. Aus Benzol umgelöst, zeigten sie den Schmp. 201° und die sonstigen Eigenschaften des Di-phenyl-hydrizons I¹⁸⁾ des Spirans, sehr viel größere Löslichkeit in Alkohol, farblose, prismatische Nadeln, auch rechtwinklige Prismen daraus, blaue Färbung mit Fe(III)-Salz und Schwefelsäure. Zur Analyse löste man das Hydrizon II aus viel heißem Alkohol zu gelblichen, glänzenden, vier- oder sechsseitigen Blättchen um.

Bei 78° und 15 mm kein Verlust.

$C_{20}H_{24}N_4$ (428). Ber. C 81.30, H 5.61, N 13.09, Mol.-Gew. 428.
Gef. „ 81.22, „ 5.76, „ 13.59, 12.98, „ 416, 416*).

*) In 1.63- und 2.27-proz. Benzol-Lösung.

Der Stoff ist in Benzol, warmem Chloroform ziemlich leicht, in Äther ziemlich löslich. Mit Eisenchlorid und Vitriolöl gibt er eine grüne Färbung.

Die gründliche Untersuchung der bei der Zerlegung der 2.55 g erhaltenen Mutterlaugen lieferte nur wieder die Hydrzone I und II. Das erste ätherische Filtrat gab nach Entfernung der Base noch 0.8 g Hydrizon I und 0.1 g als letzte Krystallisation, die aus Alkohol in farblosen Tafeln oder Würfeln fiel.

¹⁸⁾ B. 45, 195, 196 [1912].

Es lag das Phenyl-hydrazid des β -[Benzyl-*o*-carbonsäure]- α -hydrindons¹⁹⁾ vor, das zum Vergleich aus dem Chlorid²⁰⁾ dieser Säure dargestellt wurde.

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ (356). Ber. C 77.53, H 5.62, N 7.87.
Gef. „ 77.73, „ 5.70, „ 8.05, 8.0.

Der Körper schmilzt gegen 238° unter Zersetzung. Er ist in Chloroform, heißem Eisessig leicht löslich, schwer in Alkohol, Äther. Verdünnte Alkalien lösen nicht. Mit Vitriolöl und Eisenchlorid gibt er eine rotviolette Färbung (Reaktion von C. Bülow).

Bei dem Versuch, das Phenyl-hydrazon I durch 3-stdg. Erhitzen mit 4 Tln. Phenyl-hydrazin auf 130° in II umzulagern, wurde I ganz unverändert zurückgewonnen.

2-[Benzyl-*o*-carbonsäure]- γ -hydrindon und Phenyl-hydrazin. 2 g Säure²¹⁾ erhitze man 7 Stdn. mit 8 g Base auf 130°. Auf Reiben oder Zusatz von Äther krystallisierten 0.6 g aus, die sich als das Di-phenyl-hydrazon II des Spirans erwiesen. Nach weiteren 7 Stdn. Erhitzens wurden 0.9 g Phenyl-hydrazid der Säure und noch 0.4 g Hydrazon II isoliert.

Anhang: Hermann Leuchs: Nachträge zu den Arbeiten über α -Hydrindon- β -oxalester (mit Georg Kowalski)²²⁾ und Anthroxansäure²³⁾.

Es war uns leider entgangen, daß Hr. S. Ruhemann²⁴⁾ schon den Hydrindon-oxalester dargestellt hat. Auch einige Derivate sind bereits von ihm beschrieben. Im allgemeinen besteht gute Übereinstimmung in den Eigenschaften, soweit sie von beiden Seiten festgestellt sind. Nur bei dem pyrazol-artigen Anhydrid $C_{18}H_{16}O_2N_2$, das von uns aus den neuen isomeren Phenyl-hydrazonen des Esters, von Ruhemann aus diesem unmittelbar dargestellt wurde, und das wir anders formulieren, beobachteten wir einen Schmelzpunkt von 126–127° gegen 117–118°. Wir halten trotzdem beide Körper für identisch.

Hr. v. Auwers hat mich freundlich darauf aufmerksam gemacht, daß er im besonderen auch die Anthroxansäure in Form ihres Äthylesters, ebenso wie die Anthranile spektrochemisch untersucht²⁵⁾ und so für sie dieselben Formeln abgeleitet hat, wie ich aus Spaltversuchen mit der Anthroxansäure²³⁾. Ich hatte nur allgemein angegeben, daß diese Formeln aus spektrochemischen Gründen schon für die Isoxazole bevorzugt würden. Diese Bemerkung bezog sich auf die bekannten Untersuchungen v. Auwers' über Isoxazole und Benzisoxazole.

¹⁹⁾ B. 45, 197 [1912]. ²⁰⁾ B. 46, 2431 [1913]. ²¹⁾ B. 45, 197 [1912].

²²⁾ B. 58, 2288 [1925]. ²³⁾ B. 58, 1452 [1925].

²⁴⁾ Soc. 101, 1729, 2542 [1912]. ²⁵⁾ A. 437, 78 [1924].