

tricyclohexyläther-trihydrochlorid mit 150 ccm Wasser, worauf 2.5 g Tricyclohexylester kristallisieren. Zur Analyse trocknet man bei 20°/15 Torr.

$C_{24}H_{39}O_3N$ (437.6) Ber. C 65.87 H 8.98 N 3.20 Gef. C 65.99 H 9.13 N 3.22

Chloroximino-essigsäure-cyclohexylester: In die Lösung von 25 g Nitroessigsäure in 65 g Cyclohexanol wird 24 Stdn. bei Raumtemp. Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 2tägigem Aufbewahren bei 0° haben sich 17 g Chloroximino-essigsäure-cyclohexylester abgeschieden, die man aus Leichtbenzin zu Nadeln vom Schmp. 108° umkristallisiert. Zur Analyse wird bei 20°/15 Torr getrocknet.

$C_8H_{12}O_3NCl$ (205.8) Ber. C 46.72 H 5.88 N 6.81 Cl 17.24

Gef. C 46.57 H 5.86 N 6.61 Cl 17.15

Amidoximino-essigsäure-cyclohexylester: Man versetzt Chloroximino-essigsäure-cyclohexylester mit überschüss. alkohol. Ammoniak, läßt die Lösung nach einigen Stdn. an der Luft eindunsten und kristallisiert den Rückstand zunächst aus Wasser, danach aus Benzin zu Prismen vom Schmp. 114° um. Zur Analyse wird bei 20°/15 Torr getrocknet.

$C_8H_{14}O_3N_2$ (188.2) Ber. N 14.88 Gef. N 14.76

Die Verbindung gibt in warmem Wasser mit Eisen(III)-chlorid anfangs blauviolette, später braunrote Farbreaktion.

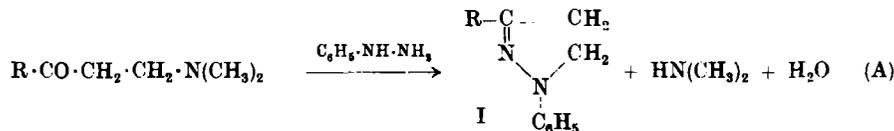
175. Jan Thesing und Carl-Heinz Willersinn: Über Hydrazin- und Hydroxylamin-Derivate, V. Mitteil.¹⁾: Die Umsetzung von Mannich-Basen mit Phenylhydrazin²⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]
(Eingegangen am 30. Januar 1956)

Phenylhydrazin reagiert mit Mannich-Basen aus Naphtholen zu β -alkylierten Phenylhydrazinen, mit Trimethyl-skatyl-ammonium-methylsulfat (IV) dagegen unter Alkylierung am α -ständigen Stickstoff des Phenylhydrazins zu *N*-Phenyl-*N*-skatyl-hydrazin, das sich mit Benzaldehyd zum 5-Pyridazo[4.5-*b*]indol XII umsetzt. Dieses Pyridazo-indol kann auch unmittelbar aus dem quartären Gramin-salz, Benzaldehyd-phenylhydrazon und Alkali erhalten werden.

Wie schon aus älteren Arbeiten hervorgeht, können zu Alkylierungsreaktionen befähigte Mannich-Basen mit Phenylhydrazin je nach ihrer Konstitution in verschiedener Weise reagieren:

Mannich-Basen aus Ketonen liefern nach C. Mannich und M. Bauroth³⁾ über die entspr. Phenylhydrazone nach Gl. (A) Pyrazoline der Formel I; die Aminogruppen-Austauschreaktion⁴⁾ zwischen den beiden Reaktionspartnern erfolgt also am α -ständigen Stickstoffatom des Phenylhydrazins.



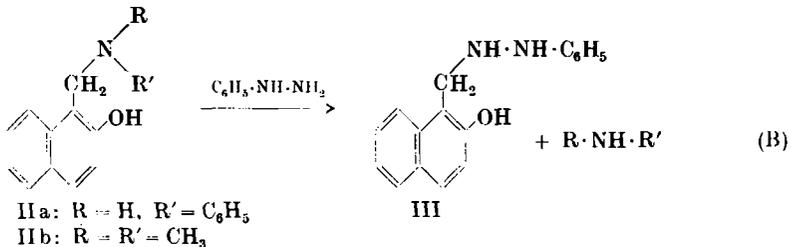
¹⁾ IV. Mitteil.: J. Thesing u. G. Michel, *Angew. Chem.* **67**, 516 [1955].

²⁾ Beiträge zur Chemie des Indols, VII. Mitteil.; VI. Mitteil.: J. Thesing, S. Klüsendorf, P. Ballach u. H. Mayer, *Chem. Ber.* **88**, 1295 [1955].

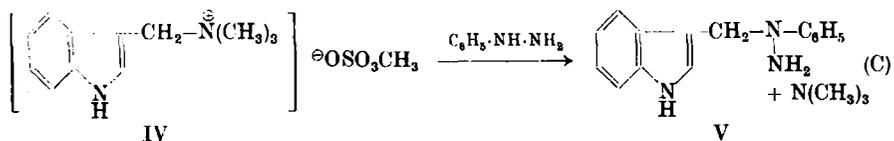
³⁾ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1108 [1924]; weitere Lit. bei F. F. Blicke, *Org. Reactions*, Bd. 1 (Wiley & Sons, New York 1942), S. 320.

⁴⁾ Lit. vergl. J. Thesing, *Chem. Ber.* **87**, 507 [1954].

Bei der Umsetzung von Mannich-Basen aus Phenolen mit Phenylhydrazin wird hingegen kein Wasser, sondern nur Amin abgespalten, und man erhält Substanzen, denen von M. Betti⁵⁾ bzw. von D. Philpott und W. J. Jones⁶⁾ ohne nähere Untersuchung die Konstitution von β -substituierten Phenylhydrazinen zugeschrieben wurde. Wir haben im Falle des aus 1-Anilinomethyl-naphthol-(2) (IIa) und Phenylhydrazin erhältlichem⁶⁾ substituierten Phenylhydrazin, dessen angenommene Struktur III auf einfache Art sichern können, indem wir das Phenylhydrazon des 2-Hydroxy-naphthaldehyds-(1) mit Lithiumalanat zu III reduzierten. Das so erhältliche β -substituierte Phenylhydrazin III erwies sich identisch mit der aus IIa und Phenylhydrazin gewonnenen Substanz. Es kann also kein Zweifel bestehen, daß die Umsetzung der phenolischen Mannich-Base IIa mit Phenylhydrazin im Sinne Gl. (B) zu einem symmetrisch-disubstituierten Hydrazin geführt hat; das gleiche dürfte auch für die aus anderen Mannich-Basen von Naphtholen und Phenylhydrazin gewonnenen Substanzen^{5, 6)} gelten.



Wir haben nun am Beispiel der Umsetzung des aus der Mannich-Base Gramin (= 3-Dimethylaminomethyl-indol) und Dimethylsulfat leicht erhältlichen quartären Salzes IV⁷⁾ mit Phenylhydrazin eine dritte Reaktionsmöglichkeit zwischen derartigen Reaktionskomponenten verwirklichen können: Macht man eine wäßrige Lösung von IV und Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur mit $2n$ NaOH alkalisch, so scheidet sich in quantitativer Ausbeute eine Base vom Schmp. 117° ab, die die Zusammensetzung eines Phenylskatylhydrazins hat. Diese Base ist jedoch nicht das erwartete *symm.* Phenylskatylhydrazin (VI); wir haben VI in Analogie zur Darstellung von III durch Reduktion von β -Indolaldehyd-phenylhydrazon mit Lithiumalanat hergestellt. Das *symm.* Hydrazin VI schmilzt bei 120 – 121° , es erwies sich auf Grund der Mischprobe, des UV-Spektrums und seiner Reaktionsweise als verschieden von unserer Base vom Schmp. 117° . Das quartäre Salz IV hatte also keine Alkylierung des Phenylhydrazins in β -Stellung in Analogie

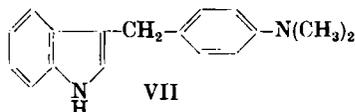
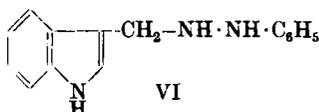


⁵⁾ Gazz. chim. ital. **31** II, 191 [1901].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1938**, 337.

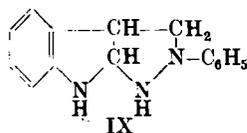
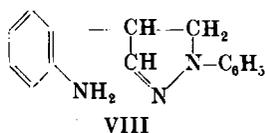
⁷⁾ C. Schöpf u. J. Thesing, Angew. Chem. **63**, 377 [1951].

zur Umsetzung nach Gl. (B) bewirkt. Zum anderen konnte die Skatylierung des Phenylhydrazins auch nicht am aromatischen Kern erfolgt sein, da die erhaltene Base vom Schmp. 117° die typischen Eigenschaften von Mannich-Basen mit aromatischen Aminen als basischer Komponente zeigt. So wird diese Base in der gleichen Weise wie das von uns kürzlich untersuchte Methylphenyl-skatyl-amin⁸⁾ schon bei Zimmertemperatur von Säuren unter Bildung amorpher Produkte zerstört. Weiterhin konnten wir mit der Base vom Schmp. 117° bei Zimmertemperatur in saurer Lösung Dimethylanilin zu *N,N*-Dimethyl-*p*-skatyl-anilin (VII)⁸⁾ alkylieren. In der Base vom Schmp. 117° muß der Skatylrest also sehr locker gebunden sein, was nur dann zutreffen kann, wenn er an einem der beiden Stickstoffatome steht. Daß er sich tatsächlich am α -ständigen Stickstoff befindet, ergibt sich aus der Umsetzung unserer Base



mit Benzaldehyd, die zu dem gleichen Reaktionsprodukt führt, das man auch aus IV und dem unter den Reaktionsbedingungen nur am α -ständigen Stickstoff alkylierbaren Benzaldehyd-phenylhydrazon erhält. Wir werden für diese Substanz weiter unten die Konstitution XII ableiten.

Durch diese Versuche wird die Lage des Skatylrestes in der Base vom Schmp. 117° festgelegt. Es bleibt noch zu klären, ob bei der Bildung dieser Base lediglich eine Skatylierung des Phenylhydrazins nach Gl. (C) zu V eingetreten war, oder ob das quartäre Salz IV etwa nach Gl. (A) wie eine Mannich-Base aus einem Keton unter Ringöffnung der heterocyclischen Hälfte des Indolkerns⁹⁾ zu dem Pyrazolin-Derivat VIII reagiert hatte. Schließlich könnte unserer Base auch die Konstitution IX zukommen, wobei eine Substanz dieser Struktur sowohl aus V als auch aus VIII hervorgegangen sein könnte.



Die Entscheidung, welche der drei Formeln V, VIII oder IX die Konstitution unserer Substanz vom Schmp. 117° richtig wiedergibt, gelang nun auf Grund der folgenden Beobachtungen zugunsten der Formel V:

1. Die Substanz vom Schmp. 117° ließ sich mit Lithiumalanat in Äther nicht reduzieren, was mit der Struktur V, nicht aber mit VIII für diese Verbindung vereinbar ist. Von einer Substanz der Struktur VIII muß man erwarten, daß sie, wie die eingangs beschriebenen Phenylhydrazone, von Lithiumalanat zum entspr. Pyrazolidin reduziert wird.

2. Die Substanz reagiert mit Keten in Äther zu einem Monoacetyl-Derivat, das in analoger Weise wie die Ausgangssubstanz V mit Dimethylanilin in

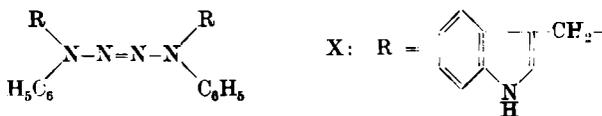
⁸⁾ J. Thesing u. H. Mayer, Chem. Ber. 87, 1084 [1954].

⁹⁾ So reagieren 3-Acyl-indole nach C. Alberti, Gazz. chim. ital. 77, 398 [1947], mit Hydrazin unter Öffnung des Pyrrolrings zu 4-[*o*-Amino-phenyl]-pyrazolen.

saure Lösung unter Abspaltung von β -Acetyl-phenylhydrazin das *p*-substituierte Dimethylanilin VII liefert. Auch diese Ergebnisse vertragen sich nur mit einer Formulierung unserer Substanz als *N*-Phenyl-*N*-skatyl-hydrazin (V); dem Monoacetyl-Derivat kommt demnach die Konstitution eines *N*-Acetyl-*N'*-phenyl-*N'*-skatyl-hydrazins zu¹⁰⁾.

Bei der Umsetzung von V mit Benzoylchlorid und Pyridin konnten wir dagegen kein Benzoyl-Derivat von V erhalten. Das empfindliche Hydrazin V wird von diesen Reagenzien bereits bei Zimmertemperatur zerstört; wir isolierten neben schmierigen Reaktionsprodukten nur *N*-Phenyl-*N'*-benzoyl-hydrazin sowie *N,N'*-Tribenzoyl-phenylhydrazin. Die besondere Empfindlichkeit des Hydrazins V zeigt sich schon beim Aufbewahren der Substanz in Methanol-Lösung, in der sich V schon bei Zimmertemperatur innerhalb von 24 Stdn. vollständig zu schmierigen, nicht weiter untersuchten Substanzen zersetzt. Vielleicht erleidet V, das man als Mannich-Base aus Indol, Formaldehyd und Phenylhydrazin auffassen kann, hierbei eine Rückspaltung¹¹⁾ zu diesen Komponenten, die dann in unübersichtlicher Weise miteinander weiterreagieren.

3. Für die Struktur V unseres Hydrazins war weiterhin auch sein Verhalten bei der Oxydation¹²⁾ beweisend. Während die Oxydation mit Quecksilberoxyd nur amorphe Reaktionsprodukte lieferte, erhielten wir aus V und *p*-Benzochinon in Methanol bei -20° in 60-proz. Ausbeute das 1.4-Diphenyl-1.4-diskatyl-tetrazen-(2) (X). In diesem Tetrazen X sind erwartungsgemäß die C-N-Bindungen, an denen die Skatylreste haften, in analoger Weise wie in V und dessen Monoacetyl-Derivat, stark gelockert, so daß auch mit X eine Skatylierung von Dimethylanilin in saurer Lösung zu VII gelingt. Die Bildung von VII aus X beweist andererseits, daß bei der Dehydrierung von V der Indolkern nicht in Mitleidenschaft gezogen wurde.



4. Schließlich haben wir am Beispiel der eingangs erwähnten Umsetzung mit Benzaldehyd die Reaktionsweise unseres *asymm.* Hydrazins V gegenüber Aldehyden geprüft. Wir erhielten aus V und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit 90-proz. Ausbeute eine Substanz der Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3$ vom Schmp. $142\text{--}143^\circ$, für die sowohl die Konstitution des entsprechenden Phenyl-skatyl-hydrazons XI als auch des isomeren 5-Pyridazo-[4.5-*b*]indols XII¹³⁾ möglich erschien. Eine Entscheidung, ob Formel XI oder XII die Struktur dieser Substanz richtig wiedergibt, gestattet das Er-

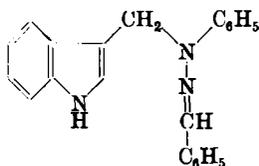
¹⁰⁾ Der schwach basische Indolstickstoff wird also von Keten unter diesen Bedingungen nicht acetyliert. Diese Beobachtung stimmt mit dem Ergebnis eines Vergleichsversuchs überein, bei dem man Keten unter den gleichen Bedingungen auf Indol einwirken ließ und keine Reaktion zwischen den beiden Substanzen feststellte.

¹¹⁾ Rückspaltungen von Mannich-Basen in die Ausgangskomponenten sind bereits mehrfach beobachtet worden, vergl. z. B. K. J. Karrman u. E. Bladh, Acta chem. scand. 4, 1541 [1950]; W. E. Bachmann u. L. B. Wick, J. Amer. chem. Soc. 72, 3388 [1950]; D. Taber, E. I. Becker u. P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. 76, 776 [1954].

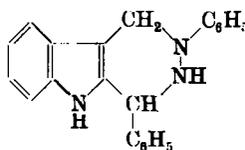
¹²⁾ Lit. vergl. H. Wieland, Die Hydrazine (Enke, Stuttgart 1913), S. 34 und 38f.

¹³⁾ Zur Nomenklatur vergl. The Ring Index (Reinhold Publishing Corp. New York 1940), S. 224.

gebnis der Zerewitoff-Bestimmung, nach dem die Verbindung 2 aktive H-Atome enthält, also das Pyridazo-indol XII ist¹⁴). Weiterhin veränderte sich die Substanz vom Schmp. 142–143° nicht bei 5stdg. Kochen mit Lithiumalanat in Äther; auch diese Tatsache spricht, nach dem, was wir eingangs über die Reduzierbarkeit von Phenylhydrazonen gehört hatten, gegen die Konstitution XI für diese Verbindung.



XI

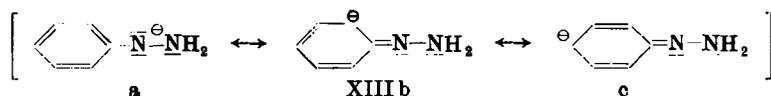


XII

Wie bereits angedeutet, erhält man das gleiche Pyridazo-indol XII auch aus dem quartären Graminsalz IV, Benzaldehyd-phenylhydrazon und Alkali bei Zimmertemperatur in wäßrig-acetonischer Lösung; hierbei wird also die Iminogruppe des Phenylhydrazons skatyliert und das entstandene Phenylskatylhydrazon XI cyclisiert sich bereits unter den milden Reaktionsbedingungen zu XII. Mit der gleichen Leichtigkeit, mit der sich das Benzaldehyd-phenylhydrazon an das Indol-Derivat zu XII addiert, kann es sich allerdings auch wieder abspalten: So konnten wir aus XII und Benzoylchlorid in Pyridin kein Benzoyl-Derivat von XII erhalten, sondern isolierten *N*-Benzoyl-benzaldehyd-phenylhydrazon.

Man konnte nun annehmen, daß die Anwesenheit von Alkali für den unterschiedlichen Ablauf der Alkylierung mit der Mannich-Base IIa bzw. dem quartären Salz einer Mannich-Base (IV) nach Gl. (B) bzw. Gl. (C) verantwortlich war.

Es sei hier an den Verlauf der Umsetzung von Phenylhydrazin bzw. Phenylhydrazinnatrium mit Alkylhalogeniden erinnert: Während das freie Phenylhydrazin erwartungsgemäß hauptsächlich am stärker basischen β -ständigen Stickstoff reagiert, erhält man aus Phenylhydrazin-natrium und Alkylhalogeniden α -Substitutionsprodukte¹⁵). Man kann dieses Ergebnis nur so erklären, daß im Phenylhydrazin-natrium das mesomere Anion XIII a \leftrightarrow b \leftrightarrow c (das Metall ersetzt den am stärksten aciden Wasserstoff) der Reaktionspartner des Alkylierungsmittels ist, das an dem hier stärker nucleophilen α -ständigen Stickstoff aus der Grenzstruktur XIII a zum asymm. Hydrazin reagiert.



Die Anwesenheit von Alkali würde dann die Ausbildung des mesomeren Anions XIII a \leftrightarrow b \leftrightarrow c begünstigen, das dann aus XIII a heraus mit einer Mannich-Base oder dem quartären Salz einer Mannich-Base im Sinne der

¹⁴) Dieses heterocyclische Ringsystem wurde erstmalig von H. King u. E. T. Stiller, J. chem. Soc. [London] 1937, 466, dargestellt.

¹⁵) Lit. vergl. H. Wieland, l. c.¹²), S. 20.

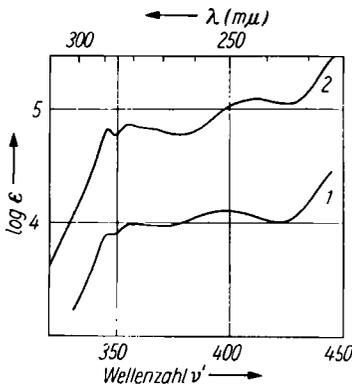
Gl. (C) reagieren würde. Diese Ansicht trifft jedoch offenbar nicht zu, denn wir konnten aus IV und Phenylhydrazin ohne Alkali ebenfalls nur das *asymm.* Hydrazin V erhalten. Umgekehrt bekamen wir aus der Mannich-Base IIb, Phenylhydrazin und Alkali das gleiche *symm.* disubstituierte Hydrazin III, das wir auch aus IIa und Phenylhydrazin ohne Alkali erhalten hatten. Nach diesen Ergebnissen möchten wir annehmen, daß die jeweiligen sterischen Verhältnisse für den Ablauf der Alkylierungsreaktion nach Gl. (B) oder (C) verantwortlich sind.

Für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Badischen Anilin- & Sodafabrik sowie Hrn. Prof. Dr. Cl. Schöpf sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche¹⁶⁾

N-Phenyl-N'-skatyl-hydrazin (V)

a) Aus IV, Phenylhydrazin und Alkali: Zur Lösung der äquimolaren Mengen IV⁷⁾ (14.3 g) und Phenylhydrazin (5.15 g) in 125 ccm Wasser ließ man bei Zimmertemp. innerhalb von 25 Min. die 3 molare Menge (72 ccm) 2*n* NaOH zutropfen. Hierbei entstand



Abbild. 1. UV-Spektren¹⁶⁾ von N-Phenyl-N'-skatyl-hydrazin (V, Kurve 1) sowie von N-Phenyl-N''-skatyl-hydrazin (VI, Kurve 2) in Methanol. Kurve 2 ist um 1 Einheit log ϵ nach oben verschoben

Monoacetyl-Derivat: 2 mMol V wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst und bis zur Sättigung (etwa 0.036 Mol) Ketene aus einem Ketenerzeuger nach Ott eingeleitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielten wir in praktisch quantitativer Ausbeute das Monoacetyl-Derivat von V mit dem Rohschmp. 159–163°. Zur Reinigung wurde mit Äther aus der Hülse extrahiert, man erhielt farblose Nadeln vom Schmp. 177–178°; weiteres Umkristallisieren aus Äther veränderte den Schmp. nicht mehr.

$C_{17}H_{17}ON_3$ (279.3) Ber. C 73.10 H 6.14 N 15.05 Gef. C 73.45 H 6.17 N 14.89

¹⁶⁾ Alle Schmelzpunkte unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden in Methanol mit einem Unicam-Spektrophotometer SP 500 aufgenommen.

¹⁷⁾ Es empfiehlt sich, die empfindliche Substanz möglichst nur kurze Zeit zu erwärmen: bei 15 Min. langem Kochen in Äthanol wird V vollständig zerstört.

¹⁸⁾ Wie M. S. Kharasch u. O. Reinmuth, Grignard-Reactions of Nonmetallic Substances (Prentice-Hall Inc., New York 1954), S. 1170, angeben, liefert die NH_2 -Gruppe *asymm.* disubstituierter Hydrazine bei der Zerewitinoff-Bestimmung nur 1 akt. Wasserstoff.

eine weiße Emulsion, und es entwich Trimethylamin. Aus dieser Emulsion schied sich V zunächst als farbloses Öl ab, das nach etwa 20 Min. beim Reiben mit dem Glasstab kristallisierte. Das Reaktionsprodukt wurde im Mörser fein zerrieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute praktisch quantitativ (11.2 g) vom Schmp. 109–111° (Sint. ab 107°). Aus Methanol oder Äthanol¹⁷⁾ farblose Prismen vom Schmp. 116–117°. UV-Spektrum von V vergl. Abbild. 1.

$C_{15}H_{15}N_3$ (237.3) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71
Gef. C 75.89 H 6.49 N 17.81

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff in Anisol: Gef.: 2.06, 2.10, 2.13 (bei 21°), 2.37, 2.30, 2.26 (bei 90°) akt. H¹⁸⁾.

Die Substanz gab im Gemisch mit VI vom Schmp. 121° eine Schmp.-Erniedrigung auf etwa 100°. Sie wurde durch 1stdg. Kochen mit überschüssigem Lithiumalanat in Äther praktisch nicht verändert.

Benzoylierungsversuch: Zur Lösung von 2 mMol V in 2 ccm Pyridin gab man das Gemisch von 1.4 g (10 mMol) Benzoylchlorid und 3 ccm Pyridin. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort rot, erwärmte sich schwach, und es schied sich langsam ein krist. Niederschlag ab. Man bewahrte das Gemisch über Nacht bei Zimmertemp. auf und verdünnte mit 25 ccm Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt als zähe, ölige Substanz abschied. Die wäßrige Schicht wurde dann abgessen und der Rückstand durch Anreiben mit Äther zur Kristallisation gebracht. Man erhielt 0.32 g (38.1% d. Th., bez. auf Tribenzoyl-phenylhydrazin) farbloser Kristalle vom Schmp. 188–192° (Sint. ab 180°). Aus Methanol Prismen vom Schmp. 202–203.5° (Lit.¹⁹): 197–200°. Keine Schmp.-Erniedrigung mit einem authent.¹⁹) Präparat vom Schmp. 202.5–203.5°.

$C_{27}H_{20}O_3N_2$ (420.4) Ber. C 77.14 H 4.80 N 6.66 Gef. C 77.35 H 4.90 N 6.80

b) Aus IV, Phenylhydrazin ohne Alkali: Die Lösung von 1.5 g (0.005 Mol) IV⁷) und 0.54 g (0.005 Mol) Phenylhydrazin in 20 ccm Methanol wurde 1 $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 50° erwärmt und hierbei Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet. Dann dampfte man i. Vak. bei 50° zur Trockne ein. Der Rückstand wurde zur Abtrennung des Phenylhydrazins mit Cyclohexan durchgerieben, wobei er langsam kristallisierte. Man goß das Cyclohexan ab, gab 20 ccm Wasser zu und ätherte aus. Als Ätherrückstand erhielt man 0.875 g (73% d. Th.) eines hellgelben Öls, aus dem beim Anreiben mit 3 ccm Cyclohexan 0.56 g (47.3% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 102–106° (Sint. ab 88°) isoliert wurden. Aus Methanol Schmp. 114.5–115.5°; keine Schmp.-Erniedrigung mit nach a) dargestelltem V.

N-Phenyl-N'-skatyl-hydrazin (VI): 2 mMol β -Indol-aldehyd-phenylhydrazon und 0.56 g Lithiumalanat wurden in 100 ccm absol. Äther 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, unverbrauchtes Lithiumalanat mit feuchtem Äther hydrolysiert und ausgefallenes Aluminiumhydroxyd durch Zugabe von 100 ccm 10-proz. Natronlauge in Lösung gebracht. Man trennte die äther. Schicht ab und ätherte aus; als Ätherrückstand blieben 0.47 g (99.3% d. Th.) gelblicher Kristalle vom Schmp. 114–116° (Sint. ab 110°). Aus Methanol farblose Stäbchen oder Blättchen vom Schmp. 120–121°. UV-Spektrum von VI vergl. Abbild. 1.

$C_{15}H_{15}N_3$ (237.3) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.99 H 6.33 N 17.77

Ein Versuch, die gleiche Reduktion durch 3stdg. Kochen der Reaktionskomponenten in Tetrahydrofuran zu bewerkstelligen, führte nur zu rotbraunen, schmierigen Reaktionsprodukten. VI wird von Eisessig etwas langsamer als V unter Bildung von im wesentlichen amorphen Reaktionsprodukten zersetzt. Führt man diese Zerstörung des Moleküls mit Säure in Gegenwart von Dimethylanilin durch, so erhält man im Gegensatz zur gleichen Umsetzung von V mit Dimethylanilin kein N,N-Dimethyl-p-skatyl-anilin (VII). Statt dessen entstehen in 22-proz. bzw. 1.4-proz. Reinausbeuten 2 krist. Verbindungen vom Schmp. 206–207° (Zers., aus Alkohol) bzw. 193–194° (Zers., aus Benzol), die wir noch nicht näher untersucht haben.

Die Benzoylierung von VI gelang unter den gleichen Bedingungen, unter denen V zerstört wird. Das Benzoyl-Derivat wurde zuerst ölig erhalten, kristallisierte dann nach etwa 1 Tag und wurde durch Anreiben mit Äther von anhaftenden Schmierern befreit. Rohausbeute: 51% d. Th. vom Schmp. 174–178° (Sint. ab 167°); aus Äthanol Stäbchen vom Schmp. 186–187°.

$C_{22}H_{19}ON_3$ (341.4) Ber. C 77.39 H 5.61 N 12.31 Gef. C 77.35 H 5.56 N 12.26

1.2.3.4-Tetrahydro-2.4-diphenyl-pyridazo[4.5-b]indol (XII)

a) Aus V und Benzaldehyd: 200 mg V und 90 mg Benzaldehyd wurden heiß in 2 ccm Äthanol gelöst, die Lösung 4 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt und dann die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 0.25 g (91.6% d. Th.) vom Schmp. 138 bis 139°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Methanol erhielt man über 78% d. Th. farbloser Stäbchen vom konst. Schmp. 142–143°.

$C_{22}H_{19}N_3$ (325.4) Ber. C 81.20 H 5.89 N 12.91 Gef. C 81.25 H 6.26 N 12.81

Bestimmung des akt. Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff in Anisol: Gef. 1.15 (21°), 2.00 (87°) akt. H.

¹⁹) G. Lockemann u. O. Liesche, Liebigs Ann. Chem. **342**, 38 [1905].

Die Substanz wurde durch 5stdg. Kochen mit der 10mol. Menge Lithiumalanat in Äther nicht verändert.

Benzoylierungsversuch: Die Lösung von 1 mMol XII in 3 ccm Pyridin wurde mit 0.7 g (5 mMol) Benzoylchlorid bei Zimmertemp. 2 Tage aufbewahrt. Dann verdünnte man mit Wasser und erhielt nach längerem Stehenlassen sowie Reiben mit dem Glasstab 0.30 g (99% d. Th.) einheitlicher Nadeln vom Schmp. 105–107°. Durch Umkristallisieren aus 60-proz. wäßrigem Methanol sowie aus Cyclohexan erhielt man die Substanz mit dem Schmp. 115.5–116.5°.

$C_{20}H_{16}ON_2$ (300.3) Ber. C 79.98 H 5.37 N 9.33 Gef. C 79.92 H 5.82 N 9.75

Eine Mischprobe mit authent.²⁰⁾ *N*-Benzoyl-benzaldehyd-phenylhydrazon vom Schmp. 115–116° (Lit.²⁰⁾: 114°) ergab keine Schmp.-Erniedrigung.

b) Aus IV und Benzaldehyd-phenylhydrazon: Zur Lösung von 0.49 g (2.5 mMol) Benzaldehyd-phenylhydrazon und 0.75 g (2.5 mMol) IV in 140 ccm wäßrigem Aceton (1:2) ließ man unter Rühren die Mischung von 7.5 ccm 1*n*NaOH und 20 ccm Aceton zutropfen, wobei Trimethylamin entwich. Das Reaktionsgemisch wurde dann i. Vak. bis zur Abscheidung eines Öls eingedampft. Anschließend füllte man bis auf etwa 500 ccm mit Wasser auf und kühlte 3 Stdn. mit fließendem Wasser, wobei das Öl kristallin erstarrte. Es waren 0.65 g (80% d. Th.) hellbrauner Kristalle vom Schmp. 104 bis 107° (Sint. ab 95°). Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 142–143°, die im Gemisch mit unter a) erhaltenem XII vom gleichen Schmp. keine Schmp.-Erniedrigung gaben.

1.4-Diphenyl-1.4-diskatyl-tetrazen-(2) (X): Zur Lösung von 4.74 g (0.02 Mol) V in 200 ccm Methanol ließ man bei –20° unter gutem Rühren die Lösung von 2.16 g (0.02 Mol) *p*-Benzochinon in 200 ccm Methanol innerhalb von 35 Min. zutropfen. Man rührte noch 2 Stdn. bei derselben Temperatur, filtrierte das ausgefallene, hellbraune, kristalline Reaktionsprodukt ab und wusch mit Methanol, bis das Filtrat farblos ablief. Ausbeute: 2.89 g (61.5% d. Th.) vom Schmp. 172–173° (Sint. ab 168°, Zers.). Zur Reinigung löste man heiß in Tetrahydrofuran und gab in der Hitze das doppelte Volumen Methanol zu; Schmp. 177.5° (Zers.).

$C_{30}H_{26}N_4$ (470.6) Ber. C 76.56 H 5.57 N 17.86 Gef. C 76.21 H 5.63 N 17.53

N,N-Dimethyl-*p*-skatyl-anilin (VII)

a) Aus V: Man ließ die Lösung von 1.19 g (5 mMol) V in 20 ccm Tetrahydrofuran-Alkohol-Gemisch (1:1) innerhalb von 20 Min. bei 0° zu einer Lösung von 12.1 g (0.1 Mol) Dimethylanilin in 25 ccm Eisessig zutropfen. Die klare, zuerst gelbe Lösung färbte sich über Nacht rot; sie wurde mit 150 ccm Wasser und 20 ccm 5*n*HCl versetzt, ausgeäthert und dann mit 2*n*NaOH alkalisch gemacht. Man entfernte nun das überschüss. Dimethylanilin durch Wasserdampfdestillation. Im Destillierkolben fielen 1.20 g (96% d. Th.) rohes VII vom Schmp. 115–118° (Sint. ab 108°) kristallin aus. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan und aus Alkohol erhielt man VII mit dem Schmp. 143.5–144°; keine Schmp.-Erniedrigung mit authent.²¹⁾ VII.

b) Aus *N*-Acetyl-*N'*-phenyl-*N'*-skatyl-hydrazin: Dieser Versuch wurde mit einer Lösung von 0.84 g (3 mMol) der Acetyl-Verbindung in 20 ccm Tetrahydrofuran-Methanol-Gemisch (1:1) in der gleichen Weise wie a) angesetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit 5*n*HCl schüttelte man mit 3 mal 40 ccm Chloroform aus, wusch das Chloroform mit 2*n*HCl und entsäuerte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Trotz dem Ausschütteln mit 2*n*HCl war im Chloroform-Rückstand neben β-Acetyl-phenylhydrazin vom Schmp. 126–127° (Mischprobe), das durch Auskochen mit Wasser leicht abgetrennt werden konnte, 0.309 g (41% d. Th.) VII vom Schmp. 139–140° (Mischprobe). Aus der sauren wäßrigen Lösung konnten nach dem Alkalisigmachen und einer Wasserdampf-Destillation noch 60% d. Th. rohes VII vom Schmp. 110–118° erhalten werden, aus dem durch Umkristallisieren 35% der reinen Base VII (Mischprobe) isoliert wurden.

²⁰⁾ R. Walther, J. prakt. Chem. [2] 58, 463 [1896].

²¹⁾ J. Thesing, H. Mayer u. S. Klüssendorf, Chem. Ber. 87, 901 [1954].

c) Aus X: Man ließ eine Lösung von 1.175 g (2.5 mMol) des Tetrazens X in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran innerhalb von 35 Min. unter gutem Rühren bei 0–5° zu 0.1 Mol Dimethylanilin in eine Mischung von 100 ccm Eisessig und 100 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen, bewahrte das Ganze 1½ Stdn. bei 0° auf und verdünnte mit dem dreifachen Volumen Wasser. Hierbei fielen 40 mg unverändertes X aus, das abgesaugt wurde.

Das Filtrat wurde i. Vak. vom Tetrahydrofuran befreit, mit 20 ccm konz. HCl angesäuert, neutrale Anteile ausgeäthert, die wäßrige Phase alkalisch gemacht und das Dimethylanilin mit Wasserdampf bei vermindertem Druck abdestilliert. Im Destillierkolben blieben 0.93 g (74.3% d. Th.) VII vom Schmp. 105–128° (Sint. ab 90°). Durch Umkristallisieren aus 90-proz. wäßr. Methanol erhielt man daraus reines VII (Mischprobe).

N-Phenyl-N'-[2-hydroxy-naphthyl-(1)-methyl]-hydrazin (III)

a) Aus 1-Anilinomethyl-naphthol-(2) (IIa): 1.75 g (7 mMol) IIa und die äquimol. Menge Phenylhydrazin wurden heiß in 15 ccm Äthanol gelöst, 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt, etwas eingeengt, mit 20 ccm 2*n*HCl angesäuert und das gebildete III ausgeäthert. Ausb. 0.53 g (28.6% d. Th.) einer noch schmierigen Substanz, die beim Umkristallisieren aus Chloroform 0.16 g III vom Schmp. 204.5–205° (Zers.) ergab. Eine nochmalige Umkristallisation aus Chloroform lieferte die Substanz mit dem Schmp. 207 bis 208° (Zers.). Mischprobe mit dem nach c) dargestellten III vom Schmp. 207–208° ohne Schmp.-Erniedrigung. Aus der sauren Lösung fallen beim Aufbewahren der Mutterlauge noch 0.2 g III aus.

Bei einer Wiederholung des Versuchs unter Zugabe der 2mol. Menge Natriumalkoholat und Aufarbeitung des Ansatzes unter Vermeidung von Säurezugabe erhielten wir keine kristallisierte Substanz.

b) Aus 1-Dimethylaminomethyl-naphthol-(2) (IIb): Die Lösung von 1.01 g IIb und 0.56 g Phenylhydrazin in 20 ccm Methanol wurde unter Durchleiten von Stickstoff 2 Stdn. auf etwa 50° erwärmt, die entstandene gelbe Schmiere mit 10 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. Beim Anreiben des öligen Ätherrückstandes mit Methanol erhielt man 0.107 g des Hydrazins III vom Schmp. 201–204° (Zers.); keine Schmp.-Erniedrigung mit nach c) dargestelltem III.

c) Aus 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon: 0.52 g (1.99 mMol) des Phenylhydrazons wurden in 300 ccm absol. Äther mit 0.42 g (11 mMol) Lithiumalanat 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich zunächst rotbraun, dann orange und war nach 4 Stdn. nur noch blaßgelb. Nun hydrolysierte man unverbrauchtes Lithiumalanat mit feuchtem Äther bei 0°, nahm in 2*n*HCl auf und ätherte den nur schwach basischen Hydrazokörper III aus. Ausb. 89.5% d. Th. vom Schmp. 194–197° (Schwärzung und Sint. ab 160°). Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhielt man III mit dem Schmp 207–208° (Zers.). Keine Schmp.-Erniedrigung mit nach a) oder b) dargestelltem III.