

Nachschrift. Den geringen Rest der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 241°, welcher uns noch zur Verfügung stand, haben wir verwerthet, um ihn auf sein Verhalten gegen Acetylchlorid und bei der Destillation zu prüfen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Säure durch Erhitzen mit Acetylchlorid unter gewöhnlichem Druck keine, bei der Destillation eine nennenswerthe Veränderung nicht erleidet. Das aus Aether umkristallisierte Destillationsproduct schmolz weitauß zum grössten Theil bei 240°, nur ein sehr geringer Theil zeigte bei etwa 190° eine Erweichung. Das aus Aether umkristallisierte Product der Einwirkung von Acetylchlorid hingegen schmolz glatt bei 241°.

572. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Monochloracetessigäthers auf Phenylhydrazin.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der Ueberschrift genannten Substanzen wirken äusserst heftig auf einander ein und liefern ein stark durch Schmieren verunreinigtes Reactionsproduct, wenn sie ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht werden. Ich löste daher Phenylhydrazin (2 Moleküle) in viel Aether und liess den mit Aether verdünnten Chloracetessigäther (1 Molekül) langsam zu dieser Lösung tropfen. Es scheidet sich salzaures Phenylhydrazin ab und der Aether hinterlässt nach dem Abdunsten einen prachtvoll krySTALLisirenden tiefrothen Körper, der grosse Aehnlichkeit mit Azobenzol besitzt. Nach der Analyse kommt ihm die Formel C₁₂H₁₄N₂O₂ zu.

Ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	Gefunden
C 66.06	66.34 pCt.
H 6.42	6.65 >
N 12.85	12.84 >

und er ist daher nach folgender Gleichung entstanden:



Das rohe Product ist durch eine geringe Menge schmieriger Nebenproducte verunreinigt, die leicht durch einmaliges Krystallisiren aus heissem Sprit, in dem der Körper sehr leicht löslich ist, entfernt werden. Man erhält so prachtvolle lange rothe Nadeln, die bei 50.5°

schmelzen. Da die Reaction nahezu glatt verläuft und der Körper in kaltem Sprit kaum löslich ist, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ.

Der Körper ist seiner Entstehung nach ein Aether und wird demgemäß durch alkoholisches Kali in das entsprechende Salz verwandelt. Die Verseifung wird so ausgeführt, dass man die Substanz in absolutem Alkohol in der Wärme löst und alkoholisches Kali zufügt. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad erstarrt die tiefrothe Flüssigkeit zu einer rothgelben Krystallmasse. Nach dem Absaugen wird das Kalisalz aus Sprit umkristallisiert und so in glänzenden rothgelben Schuppen erhalten, welche die erwartete Zusammensetzung besitzen:

Ber. für C ₁₀ H ₉ KN ₂ O ₂	Gefunden
C 52.63	52.51 pCt.
H 3.94	4.55 "
N 12.28	12.29 "

Die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt.

Das Salz ist äusserst löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Durch Versetzen der wässerigen Lösung mit einer Chlorcalciumlösung erhält man ein in Wasser schwerlösliches und daraus in prachtvollen rothgelben Schuppen krystallisirendes Kalksalz.

Wird das Kalisalz in wässriger Lösung mit einer Säure versetzt, so entsteht eine voluminöse Fällung von schmutziger Rosafarbe. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch und stellt nach dem Auswaschen, Filtriren und Trocknen auf einer porösen Platte ein bräunlich gelbes Pulver dar, das äusserst zersetzblich ist und bei dem Versuche, es umzukristallisiren, in schwarze Schmieren übergeht.

Die exsiccatorgetrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

C	69.27 pCt.
H	6.82 "
N	16.35 "

die darauf hinweisen, dass nicht die zu erwartende Säure C₁₀H₁₀N₂O₂, sondern das Anhydrid derselben vorliegt.

Es verlangt nämlich:

C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₀ H ₈ N ₂ O
C. 63.16	69.76 pCt.
H 5.26	4.65 "
N 14.74	16.28 "

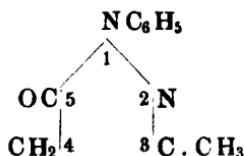
Reduction des rothen Körpers.

Der rothe Körper C₁₂H₁₄N₂O₂ wird durch reducirende Mittel sehr leicht entfärbt. Ich habe die Reduction in absolut alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Ammoniak mit Schwefelwasserstoff ausgeführt und dabei einen fast farblosen Syrup erhalten, der ein Ge-

menge von drei Körpern enthielt. Beim Behandeln mit Natrium-carbonatlösung bei Wasserbadtemperatur geht der grösste Theil des Syrups in Lösung. Es bleibt ein geringer harziger Rückstand, der nach dem Erkalten erstarrt und beim Krystallisiren aus Sprit ziegelrothe Nadeln liefert, die bei 154° schmelzen. Die minimale Ausbeute an diesem Körper hat bisher eine weitere Untersuchung desselben verhindert.

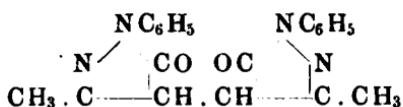
Die alkalische Lösung wird heiss mit Säure versetzt. Es entsteht eine voluminöse Fällung, die sich bald zu compacten Klumpen vereinigt. Man filtrirt heiss und lässt das Filtrat einige Tage stehen; es scheiden sich baumartig verzweigte Nadeln aus, die durch Krystallisiren aus wenig Wasser als kurze Prismen erhalten werden, die bei 127° schmelzen. Diese sind gänzlich verschieden von der aus heisser Lösung direct gefällten Substanz, die in Wasser gänzlich unlöslich ist und erst weit über 200° schmilzt.

Beide Substanzen sind bereits bekannt; sie sind von Knorr¹⁾ entdeckt und es ist die in Wasser lösliche das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon, für welches Knorr die Constitution



nachgewiesen hat.

Die in Wasser unlösliche Substanz ist das erste Oxydationsproduct der vorigen, welches Knorr als Bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon bezeichnet und dessen Constitution ist:



Diese Identität wird ausser durch völlige Uebereinstimmung sämmtlicher Eigenschaften, sowie die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung besonders noch durch die Fähigkeit der beiden Substanzen erwiesen, durch oxydirende Mittel in Pyrazolblau²⁾ überzugehen.

Ich will hier noch ein eigenthümliches Bromderivat des Bis-Pyrazolons beschreiben, dessen Knorr keine Erwähnung thut.

Wird das Bis-Pyrazolon in Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit einem Molekül Brom versetzt, so bildet sich ein gelber, harziger

¹⁾ Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

²⁾ Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 171.

Klumpen, der sich in kaltem Sprit vollständig auflöst. Aus dieser Lösung scheidet sich sofort ein farbloser Körper ab, der durch Kry stallisiren aus Sprit, in dem er mässig leicht löslich ist, in farblosen Nadeln erhalten wird, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind nach der Formel C₂₀H₂₁N₄O₄Br zusammengesetzt.

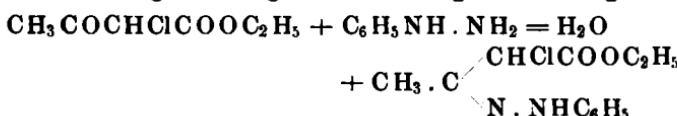
Ber. für C ₂₀ H ₂₁ N ₄ O ₄ Br	Gefunden
C 52.05	51.75 pCt.
H 4.55	4.66 >
N 12.15	12.45 >
Br 17.35	16.87 >

und sind demnach entstanden nach der Gleichung:

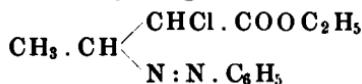


Dieser Körper geht durch Bromwasser glatt in Pyrazolblau über.

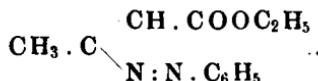
Der rothe aus Phenylhydrazin und Chloracetessigäther unter Austritt von Wasser und Salzsäure entstehende Körper giebt sich durch seine Farbe und sein Verhalten als Azokörper kund. Ich nehme an, dass seine Bildung nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



Der so entstandene Körper lagert sich um in:

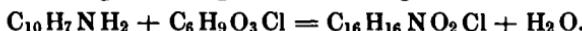


und dieser geht durch Salzsäureabspaltung über in:



Das ist β-Phenylazocrotonsäureäethyläther.

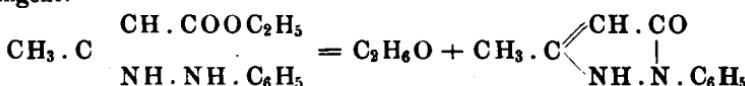
Dass die Wasserabspaltung bei obiger Reaction wirklich der primäre Vorgang ist, ergiebt sich aus dem Verhalten des α-Naphtylamins gegen Chloracetessigäther. Die beiden Substanzen reagiren in ätherischer Lösung nach folgender Gleichung:



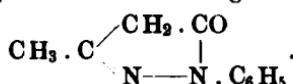
Das Reactionsproduct krystallisiert aus Sprit in farblosen, derben Prismen, die bei 75° schmelzen.

Ber. für C ₁₆ H ₁₆ NO ₂ Cl	Gefunden
C 66.32	66.88 pCt.
H 5.53	6.70 >
N 4.84	5.53 >

Durch Reduction des rothen Azokörpers entsteht die Hydrazoverbindung, die aber sofort unter Alkoholabspaltung Ringschliessung eingeht:



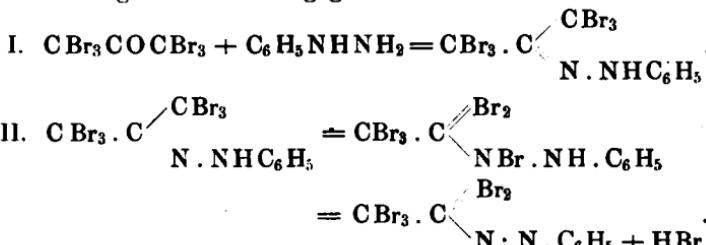
das ist die labile Form des Phenylmethylpyrazolons, die dem Antipyrin zu Grunde liegt und die sich umlagert in



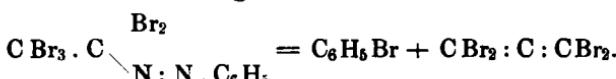
Wie oben erwähnt, entsteht neben dieser Verbindung auch gleichzeitig das erste Oxydationsproduct derselben (das zweite ist das Pyrazolblau), das Bispyrazolon. Die Entstehung desselben während eines Reductionsprocesses ist um so auffallender, da es in weit grösserer Menge als das Pyrazolon sich bildet. Ich sehe keine andere Möglichkeit als die, dass der Azokörper auf das Pyrazolon oxydirend einwirkt.

Ich beabsichtige die vorstehenden, vielfach noch lückenhaften Versuche genauer durchzuarbeiten und insbesondere auch die Einwirkung des Phenylhydrazins auf andere halogensubstituirte Ketonäther und Ketone auszudehnen.

Es liegen bereits einige hierauf bezügliche gelegentliche Beobachtungen vor. Levy und Jedlicka¹⁾ haben Phenylhydrazin auf Perbromaceton einwirken lassen und dabei unter Stickstoffentwicklung Monobrombenzol erhalten. Ohne Zweifel hatte sich hier intermediär eine unbeständige Azoverbindung gebildet.



Diese zerfiel dann in folgender Weise:

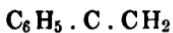


Ferner hat O. Hess²⁾ beobachtet, dass Monobromacetophenon und Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser und Bromwasserstoff

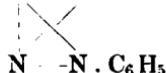
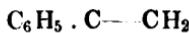
¹⁾ Levy und Jedlicka, diese Berichte XX, 2318.

²⁾ O. Hess, Ann. Chem. Pharm. 232, 234.

zu der Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$ zusammentreten, die in gelben Nadeln krystallisiert. Er hat dieselbe nicht genauer untersucht, glaubt aber, dass sie etwa die Constitution:



oder



besitzen werde.

Nach dem Obigen liegt es nahe, in dieser Verbindung ebenfalls einen Azokörper zu vermuten. Das Verhalten der Substanz gegen Reductionsmittel wird ein Mittel gewähren, über die Richtigkeit dieser Annahme zu entscheiden.

573. H. Drehschmidt: Ueber die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem machte Hr. Hempel¹⁾ darauf aufmerksam, dass bei der Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung zuweilen statt einer Verringerung eine Vermehrung des Gasvolumens eintrete, und erklärte diese Erscheinung dadurch, dass in der Absorptionsflüssigkeit enthaltenes Aethylen durch Kohlenoxyd ausgetrieben werde. Wenn nun auch eine solche Wirkung des Aethylens möglich ist, so ist die gegebene Erklärung in den meisten Fällen nicht ausreichend und sogar irrthümlich. Entfernt man nämlich vor dem jedesmaligen Gebrauch der Kupferchlorürlösung die schweren Kohlenwasserstoffe sorgfältig durch rauchende Schwefelsäure, so dass also die Möglichkeit einer Austreibung von Aethylen gar nicht vorliegt, so zeigt sich trotzdem, wie ich bei sehr häufigen Gasuntersuchungen Gelegenheit hatte, zu beobachten, statt der erwarteten Abnahme nicht selten eine Zunahme des Gasvolums, namentlich wenn die Menge des vorhandenen Kohlenoxyds nur gering ist. Da Kohlenoxyd von Kupferchlorür nur sehr lose gebunden wird, z. B. kann es durch nicht sehr starkes Erwärmen wieder ausgetrieben werden, so lag der Gedanke sehr nahe, dass in einem solchen Falle von der Lösung früher absorbirtes Kohlenoxyd wieder abgegeben werde. Eine weitere Untersuchung des Gasrestes, ausgeführt durch Verbrennung mittelst Palladiumasbest oder

¹⁾ Diese Berichte XX, 2344.