

gangen war und größtenteils aus mitgerissenem Säurechlorid bestand, zu der Hauptmenge des Chlorids und führte nun die Vakuum-Destillation zu Ende. Das α,β -Dibrom-buttersäurechlorid siedete unter 12 mm Druck bei 78—85°, davon die Hauptmenge bei 82.5° Kohler gibt Sdp.₂₀ 112° an.

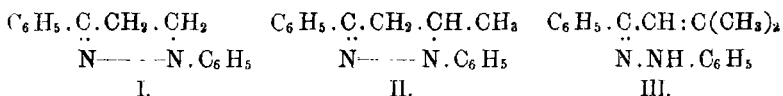
16 g dieses Chlorids und 6.3 g Benzol in 32 ccm Schwefelkohlenstoff versetzte man unter Kühlung allmählich mit 9.5 g Aluminiumchlorid und gab dann sofort Eis und Salzsäure zu. Nach dem Verdunsten der Schwefelkohlenstoff-Schicht hinterblieb das Keton als schöne, weiße Krystallmasse, die mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Auch dieses Präparat schmolz konstant bei 98—99°.

Marburg, Chemisches Institut.

123. Karl v. Auwers und Elisabeth Lämmerhirt:
Über Phenylhydrazin-Derivate ungesättigter fett-aromatischer Ketone und ihre Umwandlungsprodukte.

(Eingegangen am 12. Februar 1921.)

Bei Untersuchungen über das Vinyl-phenyl-keton und dessen Homologe fand Kohler¹⁾, daß die Stammsubstanz in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von wenig Essigsäure mit Phenylhydrazin unter lebhafter Wärme-Entwicklung ein Kondensationsprodukt liefert, in dem wahrscheinlich das 1.3-Diphenyl-pyrazolin (I) vorliegt. Unter gleichen Bedingungen schien das Propenyl-phenyl-keton mit Phenylhydrazin nicht zu reagieren, lieferte aber in der Hitze das 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazolin (II). Beim Isobutenyl-phenyl-



nyl-keton endlich blieb die Reaktion bei der Bildung des amorphen Phenylhydrazons (III) stehen, das sich rasch zersetzte, anscheinend ohne dabei in ein Pyrazolin überzugehen.

Diese Beobachtungen entsprechen der von Auwers und Voß²⁾ festgestellten Gesetzmäßigkeit, wonach im allgemeinen Phenylhydrazone von der Form $\text{R}' \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}$ mit aliphatischem R, sich leichter in Pyrazoline verwandeln als solche mit aromatischem R, die Raumerfüllung der mit dem Kohlenstoff 5 verbundenen Substituenten demnach bei dieser Reaktion eine Rolle zu spielen scheint.

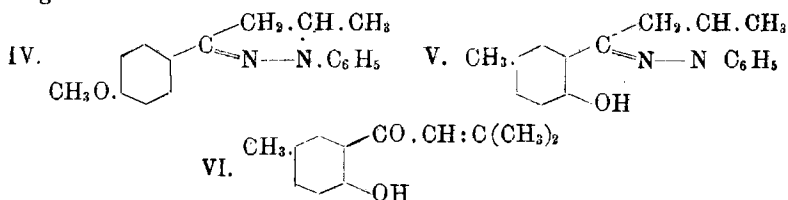
¹⁾ Am. 42, 375 [1909].

²⁾ B. 42, 4411 [1909].

Übrigens fanden wir, daß der Unterschied zwischen den beiden ersten Ketonen nicht so groß ist, wie Kohler annahm, denn auch beim Propenyl-phenyl-keton vollzieht sich die Pyrazolin-Bildung schon bei gewöhnlicher Temperatur; nur verläuft der Prozeß langsamer und — beim Arbeiten mit kleineren Mengen — ohne merkliche Wärme-Entwicklung. Immerhin beginnt schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit das Pyrazolin-Derivat, sich aus der Lösung abzuscheiden, wenn diese nicht allzu verdünnt ist.

Aus Isobutenyl-phenyl-keton und Phenylhydrazin entsteht dagegen in der Kälte nur das Phenylhydrazon, das jedoch durch Erwärmen in alkoholisch-essigsaurer Lösung gleichfalls zum Pyrazolin wird.

Ein Hydroxyl oder Alkoxyl im Kern derartiger ungesättigter Ketone ändert in der Regel nichts am Verlauf der Reaktion; beispielsweise wurden aus dem Propenyl-*p*-anisyl-keton und dem Propenyl-*p*-kresyl-keton in normaler Weise die Pyrazoline IV und V gewonnen.



Ganz anders verläuft dagegen die Einwirkung von Phenylhydrazin und dessen Substitutionsprodukten auf das Isobutenyl-*p*-kresyl-keton (VI), worüber im Folgenden berichtet werden soll.

Beim ersten Versuch erhitzte man äquimolekulare Mengen von Keton und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad. Dabei entstand ein kräftig gelb gefärbter Körper vom Schmp. 123—124°, dessen Analysen darauf hindeuteten, daß an seiner Bildung 2 Mol. Phenylhydrazin teilgenommen hatten, doch ließ sich aus den zunächst erhaltenen Zahlen nicht mit Sicherheit eine bestimmte Formel ableiten.

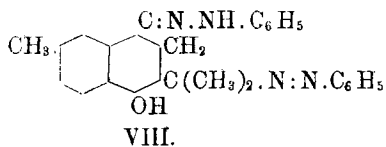
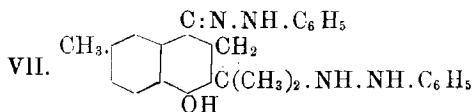
Um die Verbindung reiner und in besserer Ausbeute zu gewinnen, ließ man darauf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Keton und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol und Eisessig bei Zimmertemperatur stehen. Nach kurzer Zeit begannen sich schwach gelb gefärbte, rosettenförmig verwachsene Nadelchen auszuscheiden, deren Menge mit der Zeit beträchtlich zunahm. Anfangs machte die Substanz einen völlig einheitlichen Eindruck; als sie aber mit der Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte, war ein Teil von ihr in die derberen Krystalle des tief gelb gefärbten Körpers vom Schmp. 123—124° übergegangen. Die

möglichst von dieser Beimengung befreite ursprüngliche Verbindung schmolz bei 117—118° und lieferte bei den Analysen gleichfalls keine brauchbaren Zahlen.

Wieder ein anderes Produkt entstand, als der zweite Versuch mit der Abänderung wiederholt wurde, daß man das Gemisch von Anfang an auf dem Wasserbad kochte. Man erhielt lichtbräunlich gefärbte Prismen, die bei 154—155° schmolzen. Als man aber Versuch Nr. 2 nochmals in der Kälte durchführte und dabei den zunächst auskrySTALLISIERENDEN Körper, sobald die Abscheidung vollendet schien, abfiltrierte, besaß das Reaktionsprodukt den Schmp. 139—141°, während bei längerem Stehen wieder die unter 120° schmelzende Substanz auftrat. Beim Kochen mit Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Essigsäure, blieb die Verbindung vom Schmp. 139—141° bald unverändert, bald ging sie in den Körper vom Schmp. 123—124°, bald in den vom Schmp. 154—155° über, so daß Regellosigkeit zu herrschen schien.

Da keine der verschiedenen Verbindungen die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion zeigte, war kaum anzunehmen, daß eine von ihnen zu dieser Körpergruppe gehöre. Auch die Annahme einer Stereoisomerie zwischen einzelnen von ihnen, auf die anfangs die Analysen hinzuweisen schienen, mußte fallen gelassen werden. Die Beobachtung, daß der gelbe Körper vom Schmp. 123—124° in besonders reichlicher Menge entstand, wenn Lösungen des ursprünglichen Reaktionsproduktes in offenen, weiten Gefäßen an der Luft gestanden hatten, legte schließlich den Gedanken nahe, daß bei der Bildung der einzelnen Substanzen Oxydationsvorgänge eine Rolle spielen könnten, und diese Erkenntnis führte dann zur völligen Aufklärung aller Erscheinungen.

Das erste Produkt der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Keton ist stets der Körper vom Schmp. 139—141°, der sich als die Verbindung VII erwies, also durch Anlagerung von 1 Mol. Phenylhydrazin an das Phenylhydrazon des Ketons entstanden ist und als Phenylhydrazon des β -Phenylhydrazino-isobutyl-*p*-kresylketons bezeichnet werden kann.



Bewiesen wird dies, abgesehen von den auf diese Formel stim-

menden Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen, durch die Tatsache, daß die Substanz in passenden Lösungsmitteln schon in der Kälte an Salzsäure 1 Mol. Phenylhydrazin abgibt, vor allem aber durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. In der Verbindung vom Schmp. 123—124°, die zuerst durch freiwillige Oxydation des Hydrazido-hydrazons gewonnen wurde, liegt nämlich das zugehörige Azoderivat VIII, das Phenylhydrazon des β -Benzolazo-isobutyl-*p*-kresyl-ketons, vor. Man erhält diesen Körper glatt, wenn man auf die Hydrazoverbindung Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd, Quecksilberoxyd u. a. einwirken läßt, oder ihn in Lösung mit Sauerstoff schüttelt. Auch seine Formel wurde durch Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen bestätigt.

Die Produkte vom Schmp. 117—118°, die man bei den ersten Versuchen isoliert hatte, erwiesen sich als Gemische des Hydrazo- und Azo-Körpers, die sich durch Umkrystallisieren nicht trennen ließen, aber hierbei, wenn man die Lösungen samt den ausgeschiedenen Krystallen im offenen Gefäß stehen ließ, allmählich in das reine Azoderivat übergingen.

Daß sich Phenylhydrazin, wie Anilin, Hydroxylamin und andere Basen, an die Doppelbindung α, β -ungesättigter Säuren und deren Ester anlagern kann, ist mehrfach beobachtet worden; in der Regel gehen die betreffenden Verbindungen gleich unter Abspaltung von Wasser oder Alkohol in Pyrazolidone über. Dagegen sind unseres Wissens Anlagerungsprodukte von Phenylhydrazin an Ketone von der eben beschriebenen Art bis jetzt nicht bekannt geworden, denn entweder bilden sich die normalen Phenylhydrazone der ungesättigten Ketone, oder diese primären Produkte gehen freiwillig oder unter dem Einfluß höherer Temperatur oder bestimmter Agenzien in isomere Pyrazoline über, wodurch das etwa vorhandene Additionsbestreben der Doppelbindung befriedigt wird.

Die Natur des bei 154—155° schmelzenden Körpers wurde am raschesten erkannt, denn Analyse und unmittelbarer Vergleich mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat zeigten, daß er das bereits bekannte Phenylhydrazon des *o*-Aceto-*p*-kresols¹⁾ (IX) war. Die Bildung dieser Verbindung bietet das meiste Interesse, da sie durch Zerreißen der Seitenkette des Anlagerungsproduktes zustande kommt, die durch schwache Säuren bewirkt wird. Systematische Versuche ergaben nämlich, daß der Körper vom Schmp. 139—141° in Alkohol stundenlang gekocht werden kann, ohne sich zu verändern, wenn man die Lösung in einem ziemlich ge-

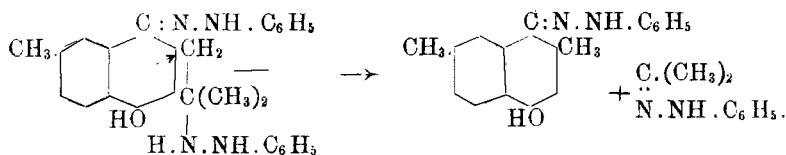
¹⁾ Auwers und Dannehl, A. 365, 343 [1909].

füllten Erlenmeyer-Kolben unter Rückfluß sieden läßt, so daß die Luft nur beschränkten Zutritt hat. Kann die Luft während des Kochens einwirken, so entsteht allmählich infolge von Oxydation der gelbe Azokörper; eine Spaltung findet aber auch dann nicht statt. Erst wenn der Lösung Eisessig zugefügt wird, bildet sich das Phenylhydrazon des Aceto-kresols, und zwar um so leichter, je mehr Säure man anwendet. Jedoch empfiehlt es sich nicht, mehr als etwa das gleiche Volumen Eisessig zuzugeben, da bei stärkerer Konzentration und namentlich in rein essigsaurer Lösung Nebenreaktionen auftreten, die leicht zur Bildung schmieriger Produkte führen.

Der Azokörper vom Schmp. 123—124° wird durch Kochen mit einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure nicht gespalten.

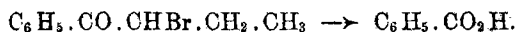
Die Entstehung der verschiedenen Produkte bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Keton ist nunmehr vollkommen verständlich. Kocht man das Gemisch in rein alkoholischer Lösung, so erhält man je nach der Dauer des Erhitzens und dem Maße des Luftzutritts während des Versuchs entweder das reine Phenylhydrazido-phenylhydrazon oder den reinen Azokörper oder Gemische von beiden. Arbeitet man aber in alkoholisch-essigsaurer Lösung, so hängt es von der Temperatur ab, ob das Anlagerungsprodukt vom Schmp. 139—141° oder dessen Spaltprodukt, das Phenylhydrazon des Aceto-kresols, entsteht.

Da, wie bemerkt, Salzsäure schon in der Kälte 1 Mol. Phenylhydrazin aus dem Additionsprodukt abspaltet, liegt die Annahme nahe, daß auch beim Kochen mit der alkoholischen Essigsäure zunächst Phenylhydrazin austritt, und dabei die Kette zerreißt. Man könnte aber auch denken, daß unter dem Einfluß der Säure eine Atomverschiebung und damit verbundene Spaltung in folgendem Sinne stattfindet:



Trotz vieler Bemühungen ist es uns bis jetzt leider nicht gelungen, experimentelle Anhaltspunkte für die eine oder die andere Auffassung zu gewinnen, denn wir konnten bei unseren Versuchen weder Phenylhydrazin noch Aceton noch dessen Phenylhydrazon nachweisen. Bei Gelegenheit sollen diese Versuche in größerem Maßstab wiederholt werden, da die Aufklärung dieser eigenartigen Spaltung erwünscht ist.

Erinnert sei daran, daß, wie kürzlich¹⁾ berichtet wurde, in α -Stellung halogenierte fett-aromatische Ketone mit und ohne Hydroxyl im Kern durch kochendes Pyridin in aromatische Säuren verwandelt werden, z. B.



Da sich hierbei vermutlich die Base zunächst an das gebromte Keton anlagert, haben beide Spaltungsprozesse eine gewisse Ähnlichkeit mit einander, wenn auch ihr Verlauf im einzelnen verschiedenen ist.

Um die Ergebnisse der geschilderten Untersuchung durch eine Bestätigung noch sicherer zu gestalten und gleichzeitig zu prüfen, ob sich substituierte Phenylhydrazine bei diesen Umsetzungen ebenso wie die Stammsubstanz verhalten, haben wir entsprechende Versuche mit *p*-Brom- und *p*-Nitro-phenylhydrazin angestellt.

Die mit *p*-Brom-phenylhydrazin durchgeführte Untersuchung verlief genau in der gleichen Weise. Nur tritt die Spaltung des Anlagerungsproduktes weniger leicht ein als bei dem nicht-bromierten Körper, denn zur Vollendung der Reaktion bedarf es eines stärkeren Zusatzes von Eisessig und längeren Erhitzens.

Versuche, das normale Monobrom-phenylhydrazon des Ketons oder das isomere Pyrazolin-Derivat zu gewinnen, führten nicht zum Ziel, denn bei Anwendung von freiem oder essigsaurem Brom-phenylhydrazin entstand regelmäßig das Biderivat, auch wenn die Komponenten in äquimolekularem Verhältnis angewandt wurden; salzsaures Brom-phenylhydrazin aber wirkte in der Kälte nicht ein und lieferte in der Hitze ein harziges Produkt.

Als darauf zum Vergleich das Keton mit salzsaurem Phenylhydrazin angesetzt wurde, verhielt es sich ähnlich indifferent; denn nachdem das Gemisch beider Körper in alkoholisch-wässriger Lösung mehrere Tage bei einer Temperatur von 30–40° gestanden hatte, erhielt man beim Aufarbeiten das Keton unverändert zurück.

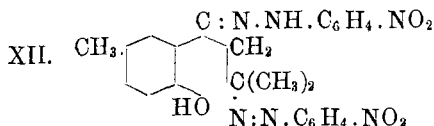
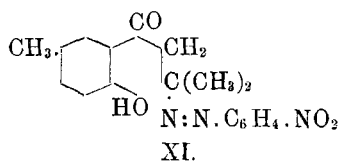
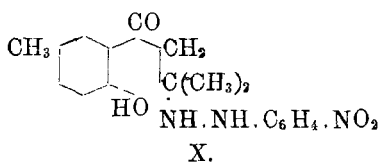
Etwas anders verläuft die Umsetzung des Isobutenyl-*p*-kresylketons mit *p*-Nitro-phenylhydrazin oder dessen salzsaurem Salz.

Ein Biderivat, wie in den anderen Fällen, konnte aus der freien Base und dem Keton nicht gewonnen werden, vielmehr blieb bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur die Reaktion regelmäßig bei der Bildung einer Verbindung äquimolekularer Mengen beider Bestandteile stehen. Beim ersten Versuch ent-

¹⁾ Auwers und Lämmerhirt, B. 53, 428 [1920].

stand ein gelber Körper, der anfangs bei 125—126° schmolz; als man aber seine benzolische Lösung, die zu einer Molekulargewichts-Bestimmung gedient hatte, eindunsten ließ, zeigte der Rückstand den Schmp. 158°. Bei allen späteren Versuchen wurde diese Substanz unmittelbar erhalten; sie schied sich in derben, bräunlich-roten oder bräunlich-gelben Krystallen ab, die beim Verreiben ein hellgelbes Pulver lieferten.

Da die Verbindung verschieden ist von dem bei 165—166° schmelzenden normalen *p*-Nitro-phenylhydrazon des Ketons (s. unten) und durch Eisenchlorid, ähnlich wie die oben erwähnten Anlagerungsprodukte, sofort oxydiert wird, darf man in ihr das β -[*p*-Nitro-phenylhydrazino]-isobutyl-*p*-kresyl-keton (X) erblicken und in seinem, bei 76—77° schmelzenden Oxydationsprodukt das β -[*p*-Nitro-benzolazo]-isobutyl-*p*-kresyl-keton (XI), wenn auch die Analysen aus unbekannten Gründen für beide Substanzen stets etwas zuviel Kohlenstoff und Wasserstoff lieferten.



In welchem Verhältnis die nur einmal erhaltene Verbindung vom Schmp. 125—126° zu den anderen Körpern steht, bleibt vorläufig ungeklärt, doch stellt sie vermutlich eine labile Nebenform des bei 158° schmelzenden Körpers dar. Das Auftreten verschieden gefärbter, leicht umwandelbarer Modifikationen ist bekanntlich schon häufig bei Derivaten des Nitro-phenylhydrazins und ähnlichen Verbindungen beobachtet worden¹⁾.

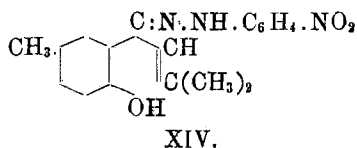
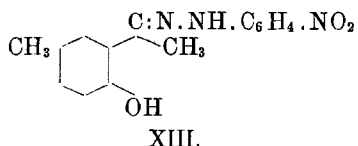
Obwohl die beiden Substanzen X und XI eine Carbonylgruppe besitzen und in ihrem Bau einander recht ähnlich sind, verhalten sie sich doch durchaus verschieden gegen salzsaures *p*-Nitro-phenylhydrazin. Denn das Anlagerungsprodukt (158°) kann man einen Tag lang in Alkohol mit jenem Reagens kochen, ohne daß es angegriffen wird, während die Azoverbindung (76—77°) unter den gleichen Bedingungen glatt ein schwer lösliches, rotbraun gefärbtes Produkt liefert, das in rohem Zustande bei 213—215° schmilzt und

¹⁾ Vergl. z. B. Literatur bei Auwers, B. 50, 1585 [1917].

nach einer Stickstoff-Bestimmung das *p*-Nitro-phenylhydrazon von der Formel XII darstellt.

Die Indifferenz des *p*-Nitro-phenylhydrazino-isobutyl-*p*-kresylketons (X) gegen *p*-Nitro-phenylhydrazin erinnert an das in der voranstehenden Mitteilung erwähnte Verhalten des analogen Semicarbazido-Derivates, $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, das nicht mit einem zweiten Molekül Semicarbazid zu reagieren vermag.

Läßt man freies *p*-Nitro-phenylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung auf das Isobutenyl-*p*-kresyl-keton einwirken, so entsteht, auch ohne Anwesenheit von Essigsäure, unter Abspaltung eines Teiles der Seitenkette, wie bei den analogen Versuchen mit essigsaurem Phenylhydrazin und dessen *p*-Bromverbindung, das entsprechende Derivat des Aceto-*p*-kresols (XIII).



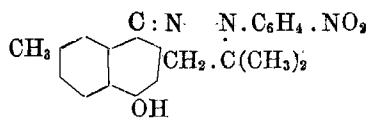
Allerdings bilden sich Nebenprodukte dabei, und es konnte deshalb der Schmelzpunkt des *p*-Nitro-phenylhydrazons nur auf 222—223°, statt 246—247°, gebracht werden. Der Schmelzpunkt derartiger Substanzen wird jedoch häufig schon durch geringe Beimengungen stark herabgedrückt¹⁾, und da der Schmelzpunkt eines Gemisches der fraglichen Substanz mit einem reinen Präparat bei 230° lag, braucht an der Natur des Körpers nicht gezweifelt zu werden.

Während zwischen den salzsauren Salzen des einfachen und des *p*-Brom-phenylhydrazins und Isobutenyl-*p*-kresyl-keton bei gewöhnlicher Temperatur keine Umsetzung stattfindet, verwandelt das wirksamere *p*-Nitro-phenylhydrazin-Chlorhydrat schon in der Kälte, rascher bei gelinder Wärme, das Keton in sein normales *p*-Nitro-phenylhydrazon. Auch bei Anwendung der 3-fach molekularen Menge des Hydrazins entsteht nur dieses Monoderivat. Der Körper ist braunrot gefärbt und schmilzt bei etwa 165—166°.

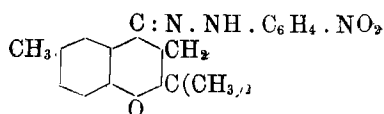
Da kein Additionsprodukt gebildet wird, kommt es auch zu keiner Zerreißung der Seitenkette, wenn man das Keton mit salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin in alkoholischer Lösung kocht. Dagegen entstehen unter diesen Bedingungen zwei andere Körper: in größerer Menge ein leuchtend gelb gefärbter vom Schmp. 210—211° und daneben ein roter, der bei 202° schmilzt. Der zweite ist nichts anderes

¹⁾ Vergl. z. B. Auwers und Thies, B. 53, 2288 [1920].

als das bereits bekannte *p*-Nitro-phenylhydrazon des 2.2.6-Trimethyl-chromanons¹⁾ (XVI); die ungesättigte Seitenkette des Hydrazons schließt sich also in derselben Weise zum Ring, wie in der Stammsubstanz, dem Isobutenyl-*p*-kresyl-keton.



XV.



XVI.

In dem gelben Körper liegt aller Wahrscheinlichkeit nach das 5.5-Dimethyl-1-[*p*-nitro-phenyl]-3-*p*-kresyl-pyrazolin (XV) vor. Streng bewiesen ist die Konstitution der Verbindung allerdings noch nicht, doch stehen ihre Eigenschaften mit dieser Auffassung im Einklang; auch kommt kaum eine andere Formel für sie in Betracht.

Das Nitro-phenylhydrazon des ungesättigten Ketons isomerisiert sich also unter den angegebenen Bedingungen in doppelter Weise, indem in einem Teil der Moleküle der sauerstoff-haltige Sechsering der Chromanone, in einem anderen der stickstoff-haltige Fünfring des Pyrazolins gebildet wird.

Da es von Interesse war, festzustellen, welches der beiden Ring-systeme leichter entstehe, wurde eine Reihe von Umlagerungs-versuchen mit dem fertigen *p*-Nitro-phenylhydrazon angestellt.

Als der Körper mit Alkohol und ein paar Tropfen Salzsäure gekocht wurde, entstand glatt das Pyrazolin vom Schmp. 210–211°, während siedender Alkohol allein nicht umlagernd wirkte. Auch beim Erhitzen mit Aceton im Rohr auf 100° blieb das Hydrazon im wesentlichen unverändert.

Es ist seinerzeit²⁾ mitgeteilt worden, daß das Isobutenyl-*p*-kresyl-keton und seine Homologen durch Laugen mit größter Leichtigkeit quantitativ in die isomeren Chromanone verwandelt werden. Man ließ daher das Nitro-phenylhydrazon des Ketons in wäßrig-acetonischer Lösung mit Natronlauge stehen, in der Erwartung, das Chromanon-Derivat vom Schmp. 202° zu erhalten. Überraschenderweise entstand aber nur das Pyrazolin. Auch eine Wiederholung dieses Versuches führte zu dem gleichen Ergebnis. Es ist dies um so auffallender, als nach Versuchen von Auwers und Voß (a. a. O.) die Nitrogruppe die Isomerisierung von Phenylhydrazonen ungesättigter

¹⁾ Auwers und Lämmerhirt, A. 421, 58 [1920].

²⁾ A. 421, 16, 47 [1920].

Ketone zu Pyrazolinen im allgemeinen erschwert, und unseres Wissens bis jetzt auch noch nicht beobachtet worden ist, daß Alkalien diesen Prozeß begünstigen.

Ebenso unerwartet war die Wirkung von Eisessig auf das Hydrazon. Bekanntlich kann man die Umlagerung von Hydrazonen in Pyrazoline am sichersten durch siedenden Eisessig bewirken. Es war daher, zumal nach den Ergebnissen der anderen Umlagerungsversuche, sehr wahrscheinlich, daß das Nitro-phenylhydrazon beim Kochen mit Eisessig in das Pyrazolin vom Schmp. 210—211° übergehen würde. Von 5 Versuchen lieferten aber nur 2 diesen Körper, bei den 3 anderen entstand das bei 202° schmelzende Chromanon-Derivat. Worauf das verschiedene Ergebnis der einzelnen Versuche zurückzuführen ist, können wir nicht angeben; denn daß bei den Versuchen, die das Pyrazolin geliefert hatten, länger gekocht worden war, kann nicht der Grund sein, da die Umwandlung in das Chromanon-Derivat rasch vor sich geht, und fertiges *p*-Nitro-phenylhydrazon des Trimethyl-chromanons, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, durch siedenden Eisessig nicht verändert wird. Auch ist nicht einzusehen, wie aus dem Chromanon-Derivat mit seinem sehr widerstandsfähigen sauerstoffhaltigen Ring ein Pyrazolin werden sollte.

Besonders überraschend ist die Bildung des Chromanon-Derivates bei diesen Versuchen auch deswegen, weil das Isobutenyl-*p*-kresyl-keton selber lange mit Eisessig gekocht werden kann, ohne zum Chromanon zu werden.

Man steht also vor den bemerkenswerten Gegensätzen, daß Laugen, die das Keton in das Chromanon verwandeln, das Hydrazon in das Pyrazolin überführen, dagegen Eisessig, der das Keton nicht umlagert, sein Hydrazon zum entsprechenden Chromanon-Derivat isomerisiert.

Bemerkt sei in diesem Zusammenhang noch, daß auch das Oxim des Isobutenyl-*p*-kresyl-ketons durch Alkalien nicht in ein Chromanon-oxim übergeführt wird, sondern unverändert bleibt.

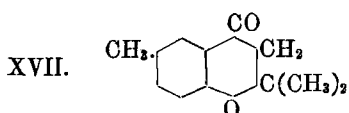
Aus all diesen Tatsachen geht hervor, wie viele, zurzeit noch unberechenbare Faktoren bei der Ringbildung mitsprechen, und wie schwer es ist, zu entscheiden, ob ein Ringsystem vor einem anderen bevorzugt ist.

Daß von allen hier besprochenen ungesättigten Ketonen nur das Isobutenyl-*p*-kresyl-keton Phenylhydrazino-phenylhydrazone liefert, die anderen dagegen Pyrazoline, läßt sich auf Grund folgender Überlegungen verstehen:

Für die Entstehung der Pyrazoline kommen theoretisch zwei Wege in Betracht: entweder bildet sich zunächst das Phenylhydra-

zon, das sich mehr oder weniger leicht in das Pyrazolin umlagert, oder das Phenylhydrazin lagert sich zuerst an die Doppelbindung in der Seitenkette an, worauf das so entstandene Hydrazino-Derivat die gleiche Umwandlung erleidet. Nach den Beobachtungen an aliphatischen ungesättigten Ketonen und Aldehyden schlägt die Reaktion den ersten Weg ein, und das Verhalten des hydroxylfreien Isobutenyl-phenyl-ketons bestätigt dies auch für die in Rede stehenden Ketone. Ist das Streben zur Pyrazolin-Bildung hinreichend groß, so wird der Ringschluß bereits eintreten, bevor sich ein zweites Molekül des Hydrazins an die Äthylen-Bindung anlagern kann; das Pyrazolin-Derivat ist dann das einzige Produkt der Reaktion.

Nur wenn die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls herabgesetzt ist, oder das zunächst gebildete Hydrazon keine Neigung zur Umwandlung in das Pyrazolin besitzt, kann es zur Bildung von Hydrazino-hydrazonen kommen. Nun nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Keton und Phenylhydrazin vom Vinyl-phenyl-keton über das Propenyl-phenyl-keton zum Isobutenyl-phenyl-keton ab, die endständige *gem.*-Dimethylgruppe wirkt also hemmend. Doch genügt ihr Einfluß allein nicht, um die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls soweit herabzudrücken, daß die Anlagerung *leichter erfolgt. Dies ist erst der Fall, wenn außerdem ein *ortho*-ständiges Hydroxyl im Molekül vorhanden ist, denn daß derartige Substituenten die Umsetzung aromatischer Ketone mit Reagenzien verschiedener Art erschweren, ist bekannt. So wird im Isobutenyl-*p*-kresyl-keton die Äthylen-Doppelbindung zum Angriffspunkt der Reaktion, wie die Entstehung des Monosemicarbazido-Derivates (s. die voranstehende Mitteilung) und der *p*-Nitro-phenylhydrazino-Verbindung beweist. Lassen die beiden hemmenden Gruppen überhaupt noch eine Reaktion des Carbonyls zu, so entstehen die Hydrazino-hydrazone, im anderen Fall, wie bei den eben angeführten Beispielen, kommt die Reaktion mit der Bildung des Anlagerungsproduktes zum Stillstand.



Der hier festgestellte reaktionshinderliche Einfluß eines β -ständigen *gem.*-Dimethyls steht nicht vereinzelt da, denn es wurde seiner-

zeit¹⁾ mitgeteilt, daß das 2.2.6-Dimethyl-chromanon (XVII) sich mit Keton-Reagenzien erheblich langsamer umsetzt als das 6-Methyl- und das 2.6-Dimethyl-Derivat. Noch auffallender war, daß diese Verbindung sich im Gegensatz zu den anderen, daraufhin untersuchten Chromanonen mit Grignardschem Reagens nicht zur Reaktion bringen

¹⁾ Auwers und Lämmerhirt, A. 421, 22 ff. [1920].

läßt. Man wird daher erwarten dürfen, diesem merkwürdigen Einfluß β -ständigen *gem*.-Dimethyls noch bei anderen Gelegenheiten zu begegnen.

Zusammenfassung.

1. Ketone vom Typus $C_6H_5.CO.CH:CH.R$ liefern mit freien Hydrazinen Pyrazoline, solche vom Schema $C_6H_5 \begin{smallmatrix} CO.CH:CR \\ OH(o-) \end{smallmatrix} R'$ entweder Monohydrazino-Derivate oder Hydrazino-hydrazone.

2. Die Hydrazino-hydrazone werden leicht zu Azokörpern oxydiert und durch Kochen mit verd. Essigsäure zu den Hydrazonen von *o*-Aceto-phenolen abgebaut.

3. Das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Isobutenyl-*p*-kresyl-ketons lagert sich je nach den Versuchsbedingungen in ein Pyrazolin oder in ein Chromanon um.

Versuche.

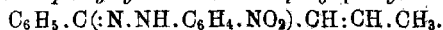
5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazolin (II).

Kohler¹⁾ gibt an, daß Propenyl-phenyl-keton und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht miteinander zu reagieren scheinen, daß aber bei mehrstündigem Kochen das obige Pyrazolin entsteht. In Wirklichkeit findet die Reaktion aber bereits bei Zimmertemperatur statt, denn aus einer Lösung äquimolekularer Mengen von Keton und Phenylhydrazin in einem Gemisch gleicher Raumteile Alkohol und Eisessig beginnt das Pyrazolin sich schon nach kurzer Zeit abzuscheiden. Durch Erhitzen der abfiltrierten Mutterlauge kann die Umsetzung vollendet werden.

Der Körper schmilzt nach Kohler bei 108°; wir fanden den Schmelzpunkt an einem Präparat, das mehrfach aus Alkohol umkristallisiert worden war, konstant bei 104–105°.

Daß die Substanz entsprechend Kohlers Annahme ein Pyrazolin-derivat und kein Phenylhydrazon ist, bewies ein Reduktionsversuch mit Eisessig und Natrium-amalgam, bei dem keine Spur von Anilin entstand. Auch gibt die Verbindung in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine prachtvolle tiefblaue Färbung.

p-Nitro-phenylhydrazon des Propenyl-phenyl-ketons,



Dieser Körper schied sich über Nacht als gelbes Krystallpulver aus einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Keton und salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin ab. Aus Essigester gewann man ihn in kleinen, rötlich-braunen Prismen. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen 151–152°.

20.525 mg Sbst.: 51.135 mg CO₂, 10.845 mg H₂O. — 32.990 mg Sbst.: 4.7 ccm N (26°, 715 mm).

¹⁾ A. a. O., S. 394.

$C_{16}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 68.3, H 5.4, N 14.9.

Gef. » 67.9, » 5.9, » 14.8.

Die Substanz gibt die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion nicht, dagegen liefert sie bei der Reduktion *p*-Phenylendiamin, ist somit ein Hydrazon. Wie in anderen Fällen¹⁾ wirkt also die Nitrogruppe der Pyrazolin-Bildung entgegen.

Isobutenyl-phenyl-keton und Phenylhydrazin.

Da Versuche, das Isobutenyl-phenyl-keton aus β,β -Dimethyl-acrylsäurechlorid und Benzol zu gewinnen, im wesentlichen statt seiner das 3,3-Dimethyl-hydrindon-1 geliefert hatten (vergl. die voranstehende Mitteilung), stellten wir die Verbindung nach Kohler²⁾ aus α,β -Dibrom-isovalerophenon und Jodkalium dar, gewannen sie aber, da wir wegen der Kostspieligkeit des Verfahrens nur in kleinem Maßstabe arbeiten konnten, nicht in völlig reinem Zustand. Wir haben uns daher darauf beschränkt, qualitativ zu prüfen, ob dieses ungesättigte Keton durch Phenylhydrazin einerseits in ein Pyrazolin verwandelt, andererseits in der Seitenkette gespalten werden kann.

Aus äquimolekularen Mengen von Keton und Phenylhydrazin, die in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur gestanden hatten, wurde bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine zähe Substanz erhalten, die sich nicht in den kristallisierten Zustand überführen ließ und keine Spur von Pyrazolin-Reaktion gab. Sie war daher vermutlich unreines Phenylhydrazon, von dem Kohler angibt, daß es bei 88° schmilzt, aber schon nach wenigen Stunden unter Braunfärbung ölig wird.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Keton mit der doppelt-molekularen Menge Phenylhydrazin mehrere Stunden in einer Mischung von 3 Tln. Eisessig und 1 Tl. Alkohol gekocht. Das Reaktionsprodukt, ein Öl, zeigte die typische Pyrazolin-Reaktion. Um festzustellen, ob daneben etwa durch Spaltung des Phenylhydrazons des Acetophenons entstanden sei, destillierte man die geringe Menge Öl im Vakuum und kühlte das Destillat stark ab. Das erstarrte Produkt schmolz nach dem Verreiben mit Methylalkohol und Abpressen auf Ton bei 60° und änderte bei Wiederholung dieser Behandlung seinen Schmelzpunkt nicht, während Acetophenon-phenylhydrazon bei 105° schmilzt. Der Körper, der die Pyrazolin-Reaktion zeigte, stellte vermutlich das 5,5-Dimethyl-1,3-diphenyl-pyrazolin dar; zu einer Analyse reichte die geringe Menge nicht aus.

5-Methyl-1-phenyl-3-p-anisyl-pyrazolin³⁾ (IV).

1 g *p*-Crotonyl-anisol (1 Mol.-Gew.) und 0.5 g Phenylhydrazin (1 Mol.-Gew.) wurden in 5 ccm einer Mischung von gleichen Raum-

¹⁾ Vergl. Auwers und Voß, B. 42, 4414 [1909].

²⁾ Am. 42, 398 [1909].

³⁾ Von Hrn. Th. Meißner bearbeitet.

teilen Alkohol und Eisessig bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Stunden schieden sich gelblich gefärbte Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Als das ungesättigte Keton mit der doppelt-molekularen Menge Phenylhydrazin in einer Mischung von $\frac{3}{4}$ Alkohol und $\frac{1}{4}$ Eisessig einmal bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, ein anderes Mal auf dem Wasserbad erhitzt wurde, entstand der gleiche Körper.

Aus Älkohol krystallisiert die Substanz in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei $137-138^{\circ}$ schmelzen. In kaltem Benzol und Chloroform sowie in heißem Leichtbenzin löst sie sich mit blauer Fluorescenz; dagegen fluorescieren die Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig nicht. In konz. Schwefelsäure gibt der Körper mit Eisenchlorid eine starke Blauviolett-färbung.

0.1190 g Sbst.: 10.8 ccm N (14° , 746 mm).

$C_{17}H_{18}ON_2$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.4.

5-Methyl-1-phenyl-3-p kresyl-pyrazolin (V).

Ein äquimolekulares Gemisch von Propenyl-*p*-kresyl-keton und Phenylhydrazin in Alkohol und etwas Eisessig wurde einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem darauf die Flüssigkeit stark eingedampft worden war, schied sich ein Öl ab, das beim Erkalten erstarrte. Einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol genügte zur Reinigung.

Das Pyrazolin bildet feine, schwach gelblich gefärbte, seiden-glänzende Nadelchen vom Schmp. $122.5-123^{\circ}$. In Alkohol ist es leicht löslich, schwerer in Methylalkohol. Eisenchlorid färbt die Lösung in konz. Schwefelsäure tiefblau.

0.1607 g Sbst.: 14.4 ccm N (12° , 749 mm).

$C_{17}H_{18}ON_2$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.4.

Um zu prüfen, ob durch Behandlung mit überschüssigem Phenylhydrazin und konzentrierterer Säure eine Zerreißung der Seitenkette bewirkt werden könne, wiederholte man den Versuch, jedoch in halb alkoholischer, halb eisessigsaurer Lösung und unter Anwendung der zweifach molekularen Menge Phenylhydrazin. Nach 5-stündigem Kochen ließ man erkalten, fällte, da sich nichts freiwillig abschied, das Reaktionsprodukt mit Wasser, nahm es in Äther auf, schüttelte die Lösung mit verd. Salzsäure durch, trocknete über Natriumsulfat und destillierte schließlich den Äther ab. Es hinterblieb ein dunkel-braunes Öl, das beim Verreiben mit Methylalkohol, rascher noch beim Impfen mit dem beschriebenen Pyrazolin-Derivat, erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper bei 120° und gab mit dem ersten Präparat keine Schmelzpunkts-

Erniedrigung, war also mit diesem identisch. Andere Reaktionsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei einem dritten Ansatz versuchte man ein Biderivat zu gewinnen, indem man 1 Mol.-Gew. des Ketons mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, vermisch mit dem gleichen Volumen Eisessig, in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen ließ. Als nach einigen Tagen noch keine Ausscheidung stattgefunden hatte, arbeitete man das Reaktionsgemisch in der gleichen Weise wie beim zweiten Versuch auf. Wiederum erhielt man zunächst ein Öl, das sich schon durch seine starke Färbung mit Schwefelsäure und Eisenchlorid als Pyrazolin zu erkennen gab, so daß auf seine weitere Reinigung verzichtet werden konnte.

Phenylhydrazon des β -Phenylhydrazino-isobutyl-p-kresyl-ketons (VII).

Gibt man zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molg. Isobutenyl-p-kresyl-keton 2 Molg. Phenylhydrazin, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt sind, und läßt die Mischung bei Zimmertemperatur stehen, so beginnen sich je nach der Konzentration der Lösung nach $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ oder 1 Stde. kleine, gelbliche, rosettenförmig verwachsene Nadeln auszuschcheiden, deren Menge rasch zunimmt. Sobald die Abscheidung vollendet ist, filtriert man, wäscht die so gut wie reine Substanz mit Alkohol und krystallisiert sie aus einem Gemisch von Schwerbenzin und Benzol um; doch ist dies für die Verwendung zu weiteren Versuchen nicht erforderlich.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man das Keton (1 Molg.) mit Phenylhydrazin (2 Molg.) in alkoholischer Lösung ohne Eisessig eine oder mehrere Stunden auf dem Wasserbade kocht und die Flüssigkeit dann erkalten läßt.

Der Körper bildet schwach gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. $139-141^{\circ}$; in Petroläther, Äther und kaltem Alkohol ist er schwer, in heißem Alkohol und Benzol leicht löslich.

0.2217 g Sbst.: 0.5990 g CO_2 , 0.1449 g H_2O . — 20.760 mg Sbst.: 56.300 mg CO_2 , 13.425 mg H_2O . — 0.1348 g Sbst.: 18.1 ccm N (19° , 747 mm). — 0.1417 g Sbst.: 19.1 ccm N (21° , 751 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{ON}_4$. Ber. C 74.2, H 7.3, N 14.4.

Gef. » 73.7, 74.0, » 7.3, 7.2. » 15.1, 15.1.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in 15.0 g Benzol:

0.1325 g Sbst.: 0.110° Depr. — 0.2668 g Sbst.: 0.225° Depr. — 0.3916 g Sbst.: 0.335° Depr.

K = 50. Mol.-Gew.: Ber. 388. Gef. 401, 395, 390.

Als die Substanz in Essigester oder lauwarmem Alkohol mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt wurde, schied sich schon nach kurzer Zeit salzsaures Phenylhydrazin in weißen Blättchen aus. Filtrierte man und ließ die Flüssigkeit verdunsten, so hinterblieben Ge-

mische verschiedener Produkte, unter denen sich unverändertes Ausgangsmaterial und dessen Oxydationsprodukt nachweisen ließen. Ob daneben das Monophenylhydrazon des ungesättigten Ketons oder das isomere Pyrazolin-Derivat oder das Phenylhydrazon eines Chromanons entstanden war, konnte bei den nur in kleinem Maßstab angestellten Versuchen nicht ermittelt werden.

Phenylhydrazon des β -Benzolazo-isobutyl-p-kresyl-ketons (VIII).

Über die Entstehung dieser Verbindung aus dem beschriebenen Biderivat vom Schmp. 139—141° ist bereits im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden.

Läßt man die alkoholische Lösung des ursprünglichen Reaktionsprodukts in einem weiten Becherglas oder einer Schale an der Luft stehen, so scheidet sich der Azokörper allmählich aus, jedoch dauert es mehrere Tage, bis die Oxydation vollendet ist.

Wesentlich rascher vollzieht sich der Vorgang, wenn man die Hydrazoverbindung in benzolischer Lösung mit Sauerstoff schüttelt. Am besten aber bewirkt man die Umwandlung in das Azoderivat durch gelinde Oxydationsmittel. Als z. B. eine Probe des Körpers vom Schmp. 139—141° einige Minuten in verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid gekocht worden war, fiel beim Ausspritzen mit Wasser der reine Azokörper aus. Eine andere Probe wurde kurz mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd und etwas Natronlauge erhitzt. Das ausgefällte Produkt war nach einmaligem Umkrystallisieren rein. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wurde beim Eintragen in die heiße alkoholische Lösung des Hydrazokörpers sofort geschwärzt und oxydierte diesen gleichfalls zur Azoverbindung, jedoch erhielt man nur dann ein reines Produkt, wenn kein Überschuß von Quecksilberoxyd angewandt worden war.

Die Substanz krystallisiert in feinen, glasglänzenden, orangegelben, Nadeln, die bei 123—124° schmelzen. Sie ist in Äther, Eisessig und Benzol leicht löslich; in Alkohol erst in der Hitze und kann aus diesem Mittel gut umkrystallisiert werden.

0.1691 g Sbst.: 0.4611 g CO₂, 0.1074 g H₂O. — 19.940 mg Sbst.: 54.845 mg CO₂, 13.265 mg H₂O. — 0.1668 g Sbst.: 22.15 ccm N (21°, 748 mm). — 31.245 mg Sbst.: 4.3 ccm N (27°, 718 mm).

C₂₄H₂₆ON₄. Ber. C 74.6, H 6.8, N 14.5.

Gef. • 74.4, 75.0, » 7.1, 7.4, » 14.8, 14.2.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in 15.0 g Benzol:

0.1223 g Sbst.: 0.105° Depr. — 0.2329 g Sbst.: 0.202° Depr. — 0.3541 g Sbst.: 0.302° Depr.

K = 50. Mol.-Gew.: Ber. 386. Gef. 388, 384, 391.

Eine Probe, die mehrere Stunden mit einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gekocht worden war, wurde unverändert zurückgewonnen. Als man aber den Körper einen Tag mit Eisessig kochte und die Lösung dann im Vakuum-Exsiccator eindunsten ließ, hinterblieb ein schmieriges Produkt. Ob es ein Pyrazolin-Derivat enthielt, wurde nicht untersucht. Beim Übergießen einer mit Alkohol angefeuchteten Probe mit starker Salzsäure ging zunächst fast alles mit dunkel-braunroter Farbe in Lösung; nach kurzer Zeit krystallisierte aber der Azokörper wieder aus. Beim Erwärmen mit Salzsäure verschmierte die Substanz.

Phenylhydrazon des o-Aceto-p-kresols (IX).

Diesen Körper erhält man regelmäßig in guter Ausbeute und sofort fast rein, wenn man das Isobutenyl-*p*-kresyl-*keton* in konzentrierter alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Phenylhydrazin, im gleichen Volumen Eisessig gelöst, auf dem Wasserbad erhitzt. Wir haben bei unseren Versuchen das Gemisch immer mehrere Stunden erwärmt, doch ist die Reaktion vielleicht schon in kürzerer Zeit beendet. Der größte Teil des Reaktionsprodukts scheidet sich beim Erkalten ab, den Rest spritzt man mit Wasser aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt der Körper bei 154–155° und ist rein.

Obwohl ein Vergleich der Substanz mit einem Präparat, das durch Kondensation von *o*-Aceto-*p*-kresol mit Phenylhydrazin gewonnen war, keinen Zweifel an seiner Identität mit diesem Phenylhydrazon ließ, wurde der Körper doch zur völligen Sicherheit analysiert.

0.2233 g Sbst.: 0.6087 g CO₂, 0.1421 g H₂O. — 0.2155 g Sbst.: 22.6 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₅H₁₆ON₂. Ber. C 75.0, H 6.7, N 11.7.

Gef. » 74.3, » 7.1, » 11.9.

Ebenso glatt bildete sich dieser Körper, wenn man das Biderivat vom Schmp. 139–141° einige Stunden mit einer Mischung von halb Alkohol und halb Eisessig unter Rückfluß kochte, während das bei 123–124° schmelzende Azoderivat bei der gleichen Behandlung unverändert blieb. Erhitzte man die alkoholische Lösung der Hydrazoverbindung mit Alkohol und ein paar Tropfen Salzsäure, so erhielt man ein schmieriges Produkt, das nicht näher untersucht wurde.

Um zu ermitteln, in welcher Form der Rest — C(CH₃)₂.NH.NH.C₆H₅ — aus dem Hydrazino-hydrazon abgesprengt wird, goß man die letzte alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Aceto-kresol-Phenylhydrazons aus Isobutenyl-*p*-kresyl-*keton* und Phenylhydrazin in Wasser, zog mehrfach mit Äther aus, schüttelte die Lösung zur Entfernung etwa vorhandenen Phenylhydrazins mit verd.

Salzsäure durch, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Bei der Siedetemperatur des Aceton-phenylhydrazons, das hätte entstanden sein können, ging nichts über; erst bei weit höherer Temperatur erhielt man ein geringes Destillat, das sofort erstarrte und anscheinend die letzten Reste des Phenylhydrazons vom Aceto-kresol darstellte.

Bei einem anderen Versuch, bei dem man das Biderivat vom Schmp. 139—141° durch Kochen mit Alkohol und Eisessig gespaltet hatte, versuchte man nach der Abscheidung des Reaktionsprodukts aus dem alkalisch gemachten Filtrat etwa entstandenes Phenylhydrazin mit Wasserdampf überzutreiben und im Destillat mit Fehlingscher Lösung nachzuweisen. Man erhielt ein milchig getrübbtes Destillat, daß keine Reaktion auf Phenylhydrazin gab. Man schüttelte darauf das Destillat mit Äther durch und unterwarf den nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers erhaltenen Rückstand der Vakuum-Destillation. Weder Phenylhydrazin noch Aceton-phenylhydrazon gingen über, sondern wiederum nur ein wenig des Kresolderivats.

Um endlich noch auf Aceton zu prüfen, verwandelte man bei einem neuen Versuch das ungesättigte Keton durch Kochen mit einer wäßrigen Lösung von Phenylhydrazin und Eisessig in das Spaltungsprodukt vom Schmp. 154—155°, behandelte das mit überschüssigem Alkali versetzte Filtrat mit Wasserdampf und suchte im Destillat Aceton nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg.

p-Brom-phenylhydrazon des β -[*p*-Brom-phenylhydrazino]-isobutyl-*p*-kresylketons, $(\text{CH}_3)(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}(\text{N.NH.C}_6\text{H}_4\text{Br}).\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{NH.NH.C}_6\text{H}_4\text{Br}$.

Ließ man auf eine rein alkoholische Lösung des Isobutenyl-*p*-kresylketons etwas mehr als 2 Mol.-Gew. *p*-Brom-phenylhydrazin einwirken, so erhielt man, mit Ausnahme eines Versuches (s. unten), in guter Ausbeute die oben genannte Verbindung. Ging die Umsetzung in der Kälte vor sich, so schied sich je nach der Konzentration der Lösung das Produkt nach kürzerer oder längerer Zeit in kleinen, derben, gelblichen Krystallen aus; gab man die heißen Lösungen der Komponenten zusammen, so entstand sofort ein Niederschlag, doch wurde auch in solchen Fällen zur Vervollständigung der Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbad gekocht.

Arbeitete man in gemischter Lösung — Alkohol und Eisessig in wechselndem Verhältnis —, so waren die Ergebnisse in der Kälte die gleichen; nur einmal, als die Lösung reichlich verdünnt gewesen war und bis zum nächsten Tage an der Luft gestanden hatte, wurde bei der Aufarbeitung schließlich an Stelle des Hydrazinoderivates der

Azokörper gewonnen. Als Nebenprodukt erhielt man diese Substanz auch bei anderen Versuchen aus den Mutterlauge, jedoch nicht regelmäßig.

Wurde eine konzentrierte alkoholisch-essigsäure Lösung — $\frac{3}{4}$ Alkohol, $\frac{1}{4}$ Eisessig — von Keton und Brom-phenylhydrazin gekocht, so entstand überwiegend das Anlagerungsprodukt, da es sich unter diesen Umständen rasch ausschied und dann beim weiteren Kochen nicht mehr verändert wurde. Aus dem Filtrat ließ sich das Spaltungsprodukt (s. unten) isolieren. War die Lösung so verdünnt, daß erst nach einiger Zeit die Abscheidung stattfand, so bildete sich das Spaltungsprodukt, namentlich wenn man die Menge des Eisessigs vermehrte. Weitere Einzelheiten über diese Versuche brauchen nicht angegeben zu werden, da sich in den meisten Fällen die verschiedenen Produkte durch fraktionierte Krystallisation leicht trennen ließen.

Das Phenylhydrazino-phenylhydrazon pflegte bereits als Rohprodukt um 165° zu schmelzen und brauchte nur einmal aus Benzin + Benzol oder reinem Benzol umkrystallisiert zu werden, um völlig rein zu sein.

Der Körper scheidet sich meist in kleinen, hellgelben, glasglänzenden Prismen aus, die bei $167\text{--}170^{\circ}$ schmelzen. Vereinzelt wurden Präparate erhalten, die erst bei $168.5\text{--}170.5^{\circ}$ schmolzen. In Äther, Petroläther, Methyl- und Äthylalkohol ist die Substanz auch in der Hitze schwer löslich; Benzol und Eisessig nehmen sie in der Kälte schwer, in der Hitze leicht auf.

0.1969 g Sbst.: 0.3810 g CO_2 , 0.0878 g H_2O . — 0.1738 g Sbst.: 14.8 ccm N (10° , 754 mm). — 0.1802 g Sbst.: 6.55 ccm $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$. — 0.1783 g Sbst.: 6.5 ccm $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{ON}_4\text{Br}_2$. Ber. C 52.7, H 4.8, N 10.3, Br 29.3.

Gef. » 52.8, » 5.0, » 10.1, » 29.1, 29.1.

In alkoholischer Lauge löst sich die Verbindung mit gelber Farbe und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Salzsäure zersetzt den Körper unter Abspaltung von *p*-Brom-phenylhydrazin; andere faßbare Substanzen wurden nicht erhalten.

p-Brom-phenylhydrazon des β -[*p*-Brom-benzolazo]-isobutyl-*p*-kresyl-ketons,
 $(\text{CH}_3)(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$.

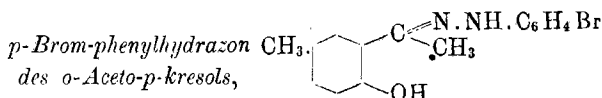
In kürzester Frist und quantitativer Ausbeute gewinnt man diesen Körper, wenn man die Hydrazoverbindung in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid erhitzt. Beispielsweise gab man zu einer alkoholischen Lösung von 2.1 g Substanz 1.25 g Eisenchlorid in wenig Wasser und kochte das Ganze $\frac{1}{4}$ Stde. am Steigrohr. Beim Erkalten schied sich das Azoderivat in schönen Krystallen aus.

Die Entstehung der Verbindung bei der langsamen freiwilligen Oxydation jener Substanz wurde schon erwähnt.

Glänzende, orangefarbige Nadeln vom Schmp. 145—146°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Hydrazokörpers.

0.1696 g Sbst.: 6.23 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₂₄H₂₄ON₄Br₂. Ber. Br 29.4. Gef. Br 29.4.



Auch nach tagelangem Kochen mit Alkohol wurde das Additionsprodukt vom Schmp. 170° unverändert zurückgewonnen. Ersetzte man aber den Alkohol zur Hälfte durch Eisessig, so blieb die Lösung nach dem Erkalten klar, ein Zeichen, daß eine Reaktion stattgefunden hatte. Man dunstete die Lösung im Exsiccator über Kalk ein und fügte dann vorsichtig Wasser hinzu. Beim Krätzen schied sich eine krystallinische Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 185—186° schmolz.

Zur Gewinnung eines Vergleichpräparates versetzte man eine alkoholische Lösung von 1 g Aceto-*p*-kresol (1 Mol.-Gew.) mit einer alkoholisch-essigsauen Lösung von 1.58 g *p*-Brom-phenylhydrazin (1 $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew.) und kochte trotz der sofort erfolgten Krystallabscheidung das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad. Die mit Alkohol gewaschenen Krystalle schmolzen bei 185°; nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 185—186°.

Der Körper bildet schwach gelb gefärbte derbe Prismen; seine Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der beiden anderen Bromderivate.

0.2253 g Sbst.: 7.1 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₁₅H₁₅ON₂Br. Ber. Br 25.1. Gef. Br 25.2.

β-[*p*-Nitro-phenylhydrazino]-isobutyl-*p*-kresyl-keton (X).

Eine alkoholische Lösung von 1 Tl. Isobutenyl-*p*-kresyl-keton und 2 Tln. freiem *p*-Nitro-phenylhydrazin wurde einige Stunden auf 30—40° erwärmt und blieb dann über Nacht stehen. Es hatten sich gelbe Krystalle abgeschieden, die mit Methylalkohol verrieben und dann aus einem Gemisch von Schwerbenzin und Benzol umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen, kräftig gelb gefärbten Prismen schmolzen bei 125—126°.

Eine kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol fiel nicht befriedigend aus, da die Menge der zur-Verfügung stehenden Substanz zu gering war. Als man die Lösung verdunsten ließ, fand man, daß der Rückstand nunmehr bei 158° schmolz.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem die Lösung von Keton und *p*-Nitro-phenylhydrazin über Nacht bei sehr tiefer Temperatur gestanden hatte, war am nächsten Morgen der Boden des Gefäßes mit einer feinkrystallinischen Masse bedeckt, über der sich große, derbe, rotbraune Krystalle befanden. Gelbe Krystalle waren nicht vorhanden. Man trennte nach Möglichkeit die derben Krystalle von der Grundschicht und verrieb beide unter gelindem Erwärmen mit verd. Salzsäure, um etwa beigemengtes Nitro-phenylhydrazin zu entfernen. Die Rückstände erwiesen sich als identisch, schmolzen zwischen 149° und 154° und gaben sowohl mit *p*-Nitro-phenylhydrazin wie mit dem *p*-Nitro-phenylhydrazon des Isobutenyl-*p*-kresyl-ketons (s. unten) Schmelzpunktsdepressionen.

Zur Reinigung wurde der Körper aus Benzol umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei 158°, also bei derselben Temperatur, wie das Umwandlungsprodukt der Verbindung vom Schmp. 125—126°. Auch bei späteren Versuchen erhielt man regelmäßig nur die höher schmelzende Substanz.

Die Verbindung scheidet sich aus Benzol in derben, bräunlich gelben Prismen ab, die beim Verreiben ein hellgelbes Pulver geben. In den meisten organischen Mitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, ist der Körper auch in der Hitze schwer löslich. Heißes Benzol nimmt ihn leicht auf.

Nach den Analysen stellt die Substanz das in der Überschrift genannte Anlagerungsprodukt von Nitro-phenylhydrazin an das Keton dar.

0.1613 g Sbst.: 0.3776 g CO₂, 0.0973 g H₂O. — 0.1643 g Sbst.: 0.3851 g CO₂, 0.0966 g H₂O. — 0.1778 g Sbst.: 19.25 ccm N (14°, 751 mm).

C₁₈H₂₁O₄N₃. Ber. C 62.9, H 6.2, N 12.2.

Gef. » 63.9, 63.9, » 6.8, 6.6, » 12.5.

Bei gelindem Erwärmen gab der Körper an Salzsäure kein *p*-Nitro-phenylhydrazin ab; bei stärkerem Erhitzen mit der Säure trat Verschmierung ein. Als die Substanz in alkoholischer Lösung mit überschüssigem *p*-Nitro-phenylhydrazin 1 Tag gekocht wurde, blieb sie unverändert.

Durch Eisenchlorid wird sie sofort zum

β-[*p*-Nitro-benzolazo]-isobutyl-*p*-kresyl-keton (XI)

oxydiert; denn wenn man zu ihrer heißen alkoholischen Lösung einige Tropfen Ferriehlorid setzt, das von Ferrosalz frei ist, läßt sich mit Ferricyankalium augenblicklich das entstandene Ferrochlorid nachweisen. Zur Umwandlung größerer Mengen kocht man das Gemisch kurze Zeit und fällt dann das Oxydationsprodukt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser aus.

Der Körper ist in den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich, läßt sich aber aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisieren. Er bildet orangerote, kleine Prismen und schmilzt bei 76—77°.

0.0926 g Sbst.: 0.2186 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1894 g Sbst.: 0.4462 g CO₂, 0.1087 g H₂O. — 0.1098 g Sbst.: 12.05 ccm N (13°, 737 mm).

C₁₈H₁₅O₄N₂. Ber. C 63.3, H 5.6, N 12.3.

Gef. » 64.4, 64.3, » 7.0, 6.4, » 12.5.

p-Nitro-phenylhydrazon des β -[*p*-Nitro-benzolazo]-isobutyl-*p*-kresyl-ketons (XII).

Durch etwa 3-stündiges Kochen mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge *p*-Nitro-phenylhydrazin-Chlorhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung wurde die Substanz quantitativ in eine schwer lösliche Verbindung übergeführt; die sich in dunkelroten Kryställchen abschied. Der Körper schmolz ohne weitere Reinigung bei 213—215°.

0.0648 g Sbst.: 10.15 ccm N (13°, 735 mm).

C₂₄H₂₄O₅N₆. Ber. N 17.7. Gef. N 17.8.

p-Nitro-phenylhydrazon des *o*-Aceto-*p*-kresols (XIII)

Eine alkoholische Lösung von Isobutenyl-*p*-kresyl-keton und der zweifach-molekularen Menge freien *p*-Nitro-phenylhydrazins wurde 3 Stdn. gekocht und blieb dann über Nacht stehen. Die Lösung war klar geblieben; bei längerem Kochen schieden sich aber bald rotbraune Krystalle ab, die nach weiteren 3 Stdn. abfiltriert wurden. Das Produkt schmolz anfangs bei 205—209°; mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol erhöhte den Schmp. auf 222—223°; zu weiteren Reinigungsversuchen reichte die kleine Menge nicht aus. Eine Mischung dieser Verbindung mit dem bei 246—247° schmelzenden *p*-Nitro-phenylhydrazon das *o*-Aceto-*p*-kresols schmolz bei 230°, beide Substanzen waren also sehr wahrscheinlich identisch.

Bei einem zweiten Versuch fügte man dem Gemisch das gleiche Volumen Eisessig zu, da diese Säure die Spaltung erleichtert; doch war in diesem Fall das Reaktionsprodukt so stark verschmiert, daß keine bestimmte Substanz isoliert werden konnte. Die Indifferenz des *p*-Nitro-phenylhydrazino-Derivates gegen die weitere Einwirkung des Hydrazins ist wohl die Ursache davon, daß der Abbau hier weniger glatt verläuft als in den anderen Fällen.

p-Nitro-phenylhydrazon des *o*-Isobutenyl-*p*-kresyl-ketons (XIV).

Wenn man eine wäßrig-alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. des ungesättigten Ketons und 2 Mol.-Gew. salzsaurem *p*-Nitro-phenylhy-

drazin auf 30—40° erwärmt, so scheiden sich im Laufe einiger Tage schöne, derbe Krystalle in reichlicher Menge ab, die man aus einem Gemisch von Schwerbenzin und Benzol umkrystallisieren kann. Der Schmelzpunkt der einzelnen Präparate war etwas verschieden, denn er wurde bei 163—165°, 164—168° und 166—170° gefunden. Aus dem erwähnten Gemisch krystallisiert die Substanz in bräunlichroten, diamantglänzenden, flachen Nadeln; gepulvert sieht sie orange-gelb aus.

0.1021 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1747 g Sbst.: 18.5 ccm N (9°, 761 mm).

C₁₈H₁₉O₃N₃. Ber. C 66.4, H 5.9, N 12.9.

Gef. » 66.2, » 5.9, » 12.7.

5.5-Dimethyl-1-[p-nitro-phenyl]-3-p-kresyl-pyrazolin (XV) und p-Nitro-phenylhydrazon des 2.2.6-Trimethyl-chromanons (XVI),

Als man die Lösung von Keton und salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin kochte, begann nach etwa ¼ Stde. eine reichliche Abscheidung von feinen Nadeln, die wesentlich heller gefärbt waren als das Nitro-phenylhydrazon. Nach dem Auskochen mit wenig Alkohol schmolz die Substanz bei 209—211°, nach dem Umkrystallisieren aus viel siedendem Alkohol bei 210—211°.

Bei einem zweiten Versuch erhitze man das Gemisch zunächst 2—3 Stdn., filtrierte die Krystalle ab und kochte die Lauge noch einige Stunden, wobei eine zweite Krystallabscheidung erhalten wurde. Das erste Produkt, das diesmal aus Eisessig umkrystallisiert wurde, schmolz wieder bei 210—211° und war mit dem ersten identisch. Der Schmelzpunkt der aus der Mutterlauge gewonnenen Substanz wurde nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 202° konstant. Von dem rein gelben ersten Körper unterschied sich diese Verbindung schon durch ihre rote Farbe; ein Gemisch beider Substanzen schmolz bei etwa 180°. Ein Vergleich mit einem vorhandenen Präparat des *p*-Nitro-phenylhydrazons vom 2.2.6-Trimethyl-chromanon (XVI) ergab die Identität beider Produkte.

Der höher schmelzende Körper ist, wie im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, als das in der Überschrift genannte Pyrazolin (XV) aufzufassen. Es bildet leuchtend gelbe, feine Nadeln und ist in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Benzin auch in der Hitze schwer löslich, leicht dagegen in heißem Benzol und Eisessig.

0.2057 g Sbst.: 0.4994 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₈H₁₉O₃N₃. Ber. C 66.4, H 5.9, N 12.9.

Gef. » 66.2, » 6.0, » 12.6.

*Versuche zur Umlagerung des p-Nitro-phenylhydrazons vom
o-Isobutenyl-p-kresyl-eton.*

1. Eine Probe, die mehrere Stunden mit Alkohol gekocht worden war, wurde unverändert zurückgewonnen.

2. Der Versuch wurde unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Salzsäure wiederholt. Das nach 2-stündigem Kochen erhaltene Produkt schmolz ohne weitere Reinigung für sich und gemischt mit dem beschriebenen Pyrazolin-Derivat bei 205—206°, war also mit diesem identisch.

3. Als eine Probe mit Alkohol nur befeuchtet und dann mit Salzsäure erhitzt wurde, entstand gleichfalls das Pyrazolin.

4. Als eine Probe des Nitro-phenylhydrazons in Aceton, dem etwas Natronlauge zugefügt worden war, mehrere Wochen — über die Ferien — bei Zimmertemperatur gestanden hatte, fand man eine Ausscheidung von großen, derben Krystallen vor, die bei 209—210° schmolzen und sich als das Pyrazolin-Derivat erwiesen.

Eine Wiederholung des Versuches, bei dem das Gemisch nur 1—2 Tage stehen blieb, lieferte den gleichen Körper.

5. Durch mehrstündiges Kochen des Nitro-phenylhydrazons mit Eisessig erhielt man eine Substanz, die als Rohprodukt bei 185°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 201—202° schmolz. Eine Mischung mit dem p-Nitro-phenylhydrazon des 2.2.6-Trimethyl-chromanons, dem der Körper auch im Aussehen glich, schmolz bei derselben Temperatur. Es lag also diese Verbindung vor.

Bei einem zweiten, in ähnlicher Weise durchgeführten Versuch erwies sich dagegen das Umlagerungsprodukt als das Pyrazolin-Derivat vom Schmp. 210—211°.

Nun wurde eine neue Probe nur 1½ Stdn. mit Eisessig gekocht. Der entstandene Körper schmolz bei 202° und war das Chromanon-Derivat.

Beim vierten Versuch kochte man 1 Tag lang mit Eisessig. Das Reaktionsprodukt schmolz im Rohzustand bei 185—190°, gemischt mit dem Chromanon-Derivat bei etwa 160°, gemischt mit dem Pyrazolin bei 195—205°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 206—207°. Es war also der Hauptsache nach das Pyrazolin gebildet, doch mochte daneben etwas Chromanon-Derivat entstanden sein.

Ein letzter Versuch, bei dem nur 1¼ Stdn. mit Eisessig gekocht worden war, gab ein Rohprodukt von Schmp. 190°, das mit dem Pyrazolin eine starke, mit dem Chromanon-Derivat keine Schmelz-

punktserniedrigung zeigte. Es war also im wesentlichen das Chromanon-Derivat entstanden.

Isobutenyl-*p*-kresyl-ke-ton, das Pyrazolin-Derivat und das Nitro-phenylhydrazon des Trimethyl-chromanons blieben bei stundenlangem Kochen mit Eisessig sämtlich unverändert.

Marburg, Chemisches Institut.

124. Wilhelm Steinkopf und Kurt Buchheim: Über die Einwirkung von Bromcyan auf Triphenyl-phosphin.

[Aus dem Organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 8. März 1921.)

Es hat sich gezeigt, daß bei der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Arsine¹⁾ sich bei völligem Feuchtigkeitsausschluß Arsinbromcyanide bilden, die außerordentlich leicht zu Oxybromiden hydrolysiert werden, während sie im Gegensatz zu den zwar nicht isolierten, aber intermediär offenbar entstehenden Bromcyaniden tertiärer Amine²⁾ Bromalkyl erst bei höherer Temperatur abgeben. Der Phosphor nimmt hinsichtlich seines Charakters eine Mittelstellung zwischen dem metallischen Arsen und dem metalloiden Stickstoff ein. Es war daher für uns von besonderem Interesse, die Bromcyan-Reaktion auf tertiäre Phosphine auszudehnen.

Daß bei diesen überhaupt Reaktion eintritt, haben schon Hantzsch und Hibbert³⁾ gezeigt, die aus Triäthyl-phosphin und Jodcyan bzw. Bromcyan unbeständige, nicht näher untersuchte Produkte erhalten haben. Wir haben, um die Reaktion nicht durch die starke Autoxydationsfähigkeit aliphatisch substituierter tertiärer Phosphine zu komplizieren, zunächst das Verhalten des Triphenyl-phosphins untersucht, nachdem wir festgestellt hatten, daß dieses lebhaft mit Bromcyan reagiert, im Gegensatz zu di- und triphenylierten tertiären Aminen, denen gegenüber Bromcyan auch bei höherer Temperatur völlig wirkungslos ist⁴⁾. Schon in diesem Verhalten liegt also ein Unterschied zwischen tertiären Aminen und Phosphinen.

Bringt man unter Bedingungen, bei denen hier ganz besonders subtil jede Spur von Feuchtigkeit auszuschließen ist, Bromcyan und

¹⁾ Steinkopf und Müller, B. 54, 841 [1921]; Steinkopf und Wolfram, B. 54, 848 [1921].

²⁾ Siehe die Zusammenstellung der Arbeiten J. v. Brauns in B. 54, 841 [1921].

³⁾ Hantzsch und Hibbert, B. 40, 1513 [1907].

⁴⁾ J. v. Braun, B. 33, 1438 [1900].