

eventuell durch Vorozonisieren des Sauerstoffs, hoffen wir, dem  $\text{SO}_4$  näher zu kommen. Mit diesen Untersuchungen sind wir zurzeit beschäftigt und werden in einiger Zeit über den Erfolg berichten.

### 318. Ernst Thielepape und Otto Spreckelsen: Erweiterung und Ausbau der Kishner-Wolffschen Reduktionsmethode (II. Mittellung).

(Eingegangen am 12. August 1922.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns über einen Arbeitsplan zur Reduktion beliebiger CO-Gruppierungen mittels Hydrazins<sup>1)</sup> berichtet. Anschließend ist eine solche Reduktion in der Chinolin-Reihe, nämlich die des 2-Lepidons zu Lepidin mitgeteilt worden. Heute soll, wie angekündigt<sup>2)</sup>, von entsprechenden Versuchen in der Pyridin- und in der Pyrazol-Reihe die Rede sein<sup>3)</sup>.

#### I. Pyridin-Reihe.

Um die Anwendbarkeit der Hydrazin-Reduktion auf 2-Pyridone<sup>4)</sup> in einem einfachen Falle zu prüfen, haben wir die Hydrazino-Verbindung des 2-Pyridons (I.) untersucht. Dieses Hydrazin-Derivat ist zum ersten Male von Fargher und Furness<sup>5)</sup> aus dem 2-Chlor-pyridin dargestellt worden. Die englischen Autoren beschreiben es als zersetzlich und erwähnen, daß es nach mehrtägigem Stehen stark nach Pyridin riecht.

Wir haben gefunden, daß Ätzkali den an der Luft sehr langsam verlaufenden Zerfall des 2-Hydrazino-pyridins (I.) unter Stickstoff-Abspaltung und Oxydation beschleunigt. Immerhin ist, wie ein Versuch gezeigt hat, die anfänglich starke Gasentwicklung und Bildung von Pyridin selbst nach 14-stündigem Erhitzen mit Kali noch nicht beendet.

<sup>1)</sup> Thielepape, B. 55, 136 [1922]. Bei der Beschaffung ausreichender Hydrazin-Mengen hat mich Hr. Dr. F. Raschig-Ludwigshafen in freundlicher Weise unterstützt.

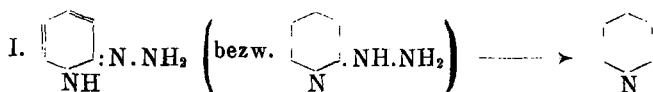
Thielepape.

<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Mit Hydrazin-Reduktionen in der Pyrimidin- und Zucker-Reihe ist der erste von uns zurzeit beschäftigt.

<sup>4)</sup> Über die Reduktion anderer 2-Pyridone soll später berichtet werden.

<sup>5)</sup> Soc. 107, 688 [1915]; C. 1915, II 412.



Dagegen haben wir festgestellt, daß auch hier Metallsalz-Lösungen<sup>1)</sup>, wie Kupfersulfat-<sup>2)</sup> und Eisenchlorid<sup>3)</sup>-Lösung, eine glatte Stickstoff-Abspaltung geben und in guter Ausbeute Pyridin liefern.

In der gleichen Weise haben wir die Citrazinsäure (2,6-Dioxy-pyridin-4-carbonsäure) über die 2,6-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure<sup>4)</sup> hydraziniert und mit Kupfersulfat den Stickstoff herausgespalten. Durch die Hydrazinierung bei Wasserbad-Temperatur haben wir bei der nachfolgenden Stickstoff-Abspaltung die 2-Chlor-pyridin-4-carbonsäure (Schmp. 245°), durch die Einwirkung kochenden Hydrazins dagegen die Iso-nicotinsäure (Pyridin-4-carbonsäure) (Schmp. 304°) erhalten.

Die Versuche, um durch alkalische Zersetzung unter Luftabschluß aus dem 2-Hydrazino-pyridin das begehrte 1,2-Dihydro-pyridin und aus den beiden Hydrazino-citrazinsäuren die entsprechenden di- oder tetrahydrierten Pyridin-4-carbonsäuren zu erhalten, stehen noch aus. Ein derartiger Zerfall der 2-Hydrazino-pyridine würde zugleich die Existenz ihrer tautomeren Hydrason-Formen beweisen.

## II. Pyrazol-Reihe.

In der Pyrazol-Reihe stieß die Anwendung der Methode auf große Schwierigkeiten und führte nicht zu dem erstrebten Ziel. Bei der Hydrazinierung traten z. T. Verdrängungserscheinungen auf. In einem Falle, bei dem Antipyrin, gelang zwar die Darstellung des Hydrazons (Hydrazino-pyrimidin), jedoch zersetzte sich dieses in anderer Richtung.

Hydrazin-Hydrat mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) oder mit Antipyrin im Rohr erhitzt, spaltet Phenyl- bzw. Methyl-phenyl-hydrazin aus dem Ring heraus und setzt sich in beiden Fällen an deren Stelle. Primär entstehendes 3-Methyl-pyrazolon-(5) wird offenbar unter dem Einfluß von Temperatur und Druck in den Bis-Körper<sup>5)</sup>, das 4,4'-Bis-3-methyl-pyrazolon-(5) verwandelt. In dem ersten Falle ließ sich das als Zwischenprodukt gebildete 3-Methyl-pyrazolon-(5) noch nachweisen. Da nämlich beim 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) die Verdrängungserscheinung schon am Rückflußkühler vor sich geht, so entsteht hier neben Phenyl-hydrazin

<sup>1)</sup> Thielepape, a. a. O.    <sup>2)</sup> vergl. Haller, B. 18, 90 [1885].

<sup>3)</sup> vergl. Zincke, B. 18, 786 [1885].    <sup>4)</sup> Bittner, B. 35, 2933 [1902].

<sup>5)</sup> vergl. Wolff† und Thielepape, A. 420, 281 [1920].

nur das 3-Methyl-pyrazolon-(5), das dann erst durch weiteres Erhitzen im Bombenrohr in den Bis-Körper übergeführt wird.

Beim Antipyrin dagegen wird durch siedendes Hydrazin-Hydrat noch keinerlei Einwirkung erreicht, im Bombenrohr aber sofort der Bis-Körper des 3-Methyl-pyrazolons-(5) gebildet. Bemerkenswert ist, daß sich hier die Umsetzung an außerordentlich enge Grenzen der Zeit und Temperatur knüpft, wie aus dem Versuchsteil erhellt.

Um zu Hydrazin-Produkten zu gelangen, haben wir den Umweg über die entsprechenden Chlorprodukte eingeschlagen: Das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol widersteht selbst bei Temperaturen bis 220° im Einschlußrohr der Einwirkung von Hydrazin-Hydrat. Eine gleiche Reaktionsträgheit ist bereits gegenüber Ammoniak, Anilin und Benzylamin von Michaelis<sup>1)</sup> festgestellt worden. — Besseren Erfolg gibt die Umsetzung des 2-Chlormethylates des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols (II.). Dieses schon längst als außerordentlich reaktionsfähig bekannte<sup>2)</sup> »Antipyrinchlorid« wird schon in der Kälte hydraziniert.

Das Hydrazino-pyrim (III. bzw. IV.) ist ein gelbes Öl, das in flüssiger Luft glasig erstarrt, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder schmilzt. Es ist in verd. Säuren löslich und reagiert gegen Lackmus neutral. Ähnlich wie das von Michaelis und Kobert<sup>3)</sup> dargestellte Phenylhydrazino-pyrim ist es ziemlich zersetzlich. Es ist allerdings nicht gelungen, es in dem gewünschten Sinne zu zersetzen, d. h. letzten Endes die CO-Gruppe des Antipyrins durch CH<sub>3</sub> zu ersetzen. Die eingehenden Versuche mit Ätzkali, Natriumäthylat und Kupfersulfat sind im Versuchsteil beschrieben und lassen es geradezu als fraglich erscheinen, ob hier eine freie Hydrazon-Gruppe vorliegt.

Das führt dazu, eine besondere Formulierung des Hydrazino-pyrins zu erwägen. Es scheint so, als ob die von Michaelis verteidigte Betain-Formel der Pyrine<sup>4)</sup> geeignet wäre, dieses unerwartete Verhalten des Hydrazino-pyrins zu erklären, dem dann die Struktur (III.) zukäme, während es entsprechend der Knorr'schen Pyrazolon-Formel<sup>5)</sup> eine hydrazon-artige Konstitution (IV.) hätte. Für die

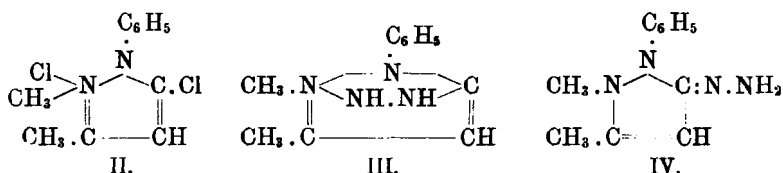
<sup>1)</sup> A. 339, 119 [1905].

<sup>2)</sup> Michaelis und Mitarbeiter, B. 32, 2398 [1899]; 33, 2595, 2873 [1900]; 34, 723 [1901]; 36, 3271 [1903]; 42, 2765 [1909]. — F. Stolz, B. 36, 3279 [1903]. — Michaelis, A. 339, 119 [1905]; 378, 295 [1911].

<sup>3)</sup> B. 42, 2765 [1909].

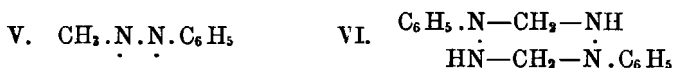
<sup>4)</sup> Michaelis, A. 320, 45 [1901]; 339, 122 [1905].

<sup>5)</sup> Knorr, A. 238, 205 [1887]; 293, 1 [1896]; 328, 78 [1903].



erste Formel (III.) •spricht vielleicht auch die auffällige Neigung zu einer eigenartigen Zersetzung, da der Fünfring durch die Brücke und die anders verteilten Valenzen in zum mindesten noch unbekannter Weise in seiner Stabilität geändert wird.

Bei den oben erwähnten Spaltungsversuchen des Hydrazino-pyrins bildet sich nämlich stets ein krystallisierter Körper vom Schmp. 130° und der Bruttoformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$ . Dieser Körper ist wahrscheinlich, wie unten näher ausgeführt werden wird, aus zwei gleichen Spaltungsstücken der Formel V. aufgebaut. Nach späteren



Feststellungen entsteht er bereits durch mehrstündiges Kochen des Hydrazino-pyrins mit Wasser oder durch Erhitzen auf etwa 150°. Andererseits bildet sich durch einfaches Stehenlassen des Hydrazino-pyrins an der Luft allmählich in kleiner Menge ein festes Produkt vom Schmp. 155—156°. Über seine Konstitution läßt sich vorläufig nichts aussagen. Vielleicht kann eine eingehende Untersuchung der verschiedenartigen Zersetzungen und Zersetzungsprodukte des Hydrazino-pyrins noch wichtiges Material für die Aufklärung der Antipyrin-Struktur bringen.

#### Zur Konstitution des Körpers vom Schmp. 130°.

Die Verbindung krystallisiert in schönen weißen Prismen, ist in verdünnten Säuren löslich und reagiert gegen Lackmus neutral. Hervorzuheben ist, daß sie schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduziert, dagegen von konz. Salzsäure auch beim Kochen kaum angegriffen wird. Der Körper bildet ein Monopikrat und ein Dijodmethylat. Wichtig ist ferner die Feststellung, daß er schon mit verd. Salpetersäure beim Kochen quantitativ ein gelbes Nitroprodukt von der Bruttoformel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2(\text{NO}_2)_2$  liefert, so daß ein symmetrischer Bau des Körpers vom Schmp. 130° anzunehmen ist.

Als mögliche Konstitution möchten wir die des 1.4-Diphenyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazins (VI.) vorschlagen; bei dieser Struktur ist allerdings auffällig die große Beständigkeit gegenüber Salzsäure und ferner, daß mit Benzoylchlorid nur ein Monosubstitutions-Produkt erhalten worden ist.

## Beschreibung der Versuche.

### I. Pyridin-Reihe.

#### 2-Hydrazino-pyridin $\rightarrow$ Pyridin.

*Versuch 1:* 1.5 g 2-Hydrazino-pyridin<sup>1)</sup> vom Sdp.<sub>12</sub> 130° wurden auf 140–160° erhitzt. Nach Zugabe von  $\frac{1}{8}$  Mol Ätzkali trat starkes Schäumen ein, das bald in ein unaufhörliches, langsames Perlen überging. Nach 14 Stdn. wurde unterbrochen, obgleich die Gasentwicklung noch nicht beendet war. Der Kolbeninhalt roch intensiv nach Pyridin. Bei einmaliger Destillation ging ein Teil von 110–135° über und stellte verunreinigtes Pyridin dar. Dann stieg die Temperatur und zeigte, daß ein großer Teil noch unverändertes Ausgangsmaterial war.

*Versuch 2:* Mit 10-proz. Kupfersulfat-Lösung trat schon in der Kälte langsame Gasentwicklung, in der Hitze aber starkes Schäumen ein. Ähnlich verhielt sich Eisenchlorid. Machte man die Lösungen alkalisch, so war deutlicher Pyridin-Geruch bemerkbar.

Zu einer Lösung von 14 g Hydrazino-pyridin in 400 ccm siedenden Wassers tropften langsam 500 ccm 10-proz. Kupfersulfat-Lösung (Überschuß!). Die sofort einsetzende Gasentwicklung verstärkte sich nach  $\frac{1}{4}$  Stde. zu starkem Schäumen und flaute dann allmählich ab. Während der Reaktion schied sich teils rotes Cupro-oxyd ab, teils ein schmutziggroener Niederschlag, der anscheinend von einem Kupfersulfat-Anlagerungsprodukt herrührte. Zum Schluß wurde noch 1 Stde. weiter gekocht und mit Natronlauge alkalisiert. Dabei trat erneut sehr starkes Schäumen ein, was wahrscheinlich auf Zersetzung der Anlagerungsverbindung und nachträglicher Gasentbindung durch Kupfersulfat beruht. Die Farbe des Niederschlages schlug in schwarz um.

Das Pyridin wurde mit Wasserdampf abgeblasen und mit Äther aus der stark alkalisch gemachten Lösung gesammelt. Die Hauptmenge des Pyridins siedete zwischen 120 und 130°. Der Kolbenrückstand zeigte den Geruch mitgerissenen 2-Chlor-pyridins. Ausbeute 7.5 g, d. i. 75 % der Theorie. Das Pyridin wurde als Pikrat vom Schmp. 166° charakterisiert.

0.1290 g Sbst.: 20.7 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{11}H_8N_4O_7$  (308.1). Ber. N 18.19. Gef. N 18.3.

#### 2-Chlor-pyridin-4-carbonsäure aus 2.6-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure.

5 g 2.6-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure (Schmp. 210°)<sup>2)</sup> wurden mit 25 g Hydrazin-Hydrat (12 Mol) 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt.

<sup>1)</sup> Unter geringer Abänderung der Vorschrift von Fargher und Furness (a. a. O.) bereitet.

<sup>2)</sup> Bittner, B. 35, 2933 [1902].

Beim Abdestillieren des Hydrazin-Hydrats im Vakuum hinterblieb ein fester Rückstand, der in wenig Wasser gelöst wurde. Die siedende Lösung wurde durch Zutropfen von 10-proz. Kupfersulfat-Lösung (Überschuß!) zersetzt. Sodann wurde alkalisiert, wobei erneute Gasentwicklung auftrat. Nach weiterem 1-stündigen Kochen schied Salzsäure aus der filtrierten Lösung die 2-Chlor-pyridin-4-carbonsäure in weißen Krystallen vom Schmp.  $245^{\circ}$  (Zers.) aus. Die Säure läßt sich durch Vakuum-Sublimation leicht reinigen. Sie löst sich leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser und spielend in Alkohol.

0.1760 g Sbst.: 0.1579 g AgCl.

$C_6H_4O_2NCl$  (157.5). Ber. Cl 22.5. Gef. Cl 22.2.

Iso-nicotinsäure aus 2.6-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure.

5 g der gechlorten Säure (Schmp.  $210^{\circ}$ ) wurden mit 25 g Hydrazin-Hydrat (12 Mol) 7 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abtreiben des Hydrazins im Vakuum wurde der braune, zähe Rückstand in Wasser gelöst und wie oben mit 10-proz. Kupfersulfat-Lösung zersetzt. Da die filtrierte Lösung beim Ansäuern keine Ausscheidung gab, wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und die Salzmasse im Vakuum sublimiert (Geruch nach Pyridin). Das Sublimat war chlor-frei und erwies sich nach dem Umlösen aus Wasser als Iso-nicotinsäure vom Schmp.  $304^{\circ}$  (im zugeschmolzenen Röhrchen). Ausbeute 1.3 g, d. i. 45 % der Theorie.

0.1447 g Sbst.: 14.1 ccm N ( $15^{\circ}$ , 763 mm).

$C_6H_5O_2N$  (123.1). Ber. N 11.4. Gef. N 11.6.

## II. Pyrazol-Reihe.

### 1. 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Hydrazin-Hydrat.

6 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)<sup>1)</sup> (sog. technisches Pyrazolon) vom Schmp.  $127^{\circ}$  und 20 g Hydrazin-Hydrat wurden 20 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Hydrazin-Hydrates hinterblieben ein gelblicher, fester Rückstand und etwas braunes Öl, das stark nach Phenyl-hydrazin roch. Der feste Rückstand ergab aus Alkohol fast weiße Krystalle vom Schmp.  $218^{\circ}$ . Die Mischprobe mit 3-Methyl-pyrazolon-(5) ergab  $218^{\circ}$ .

### 2. 3-Methyl-pyrazolon-(5) und Hydrazin-Hydrat.

4 g 3-Methyl-pyrazolon-(5) wurden mit 18 g Hydrazin-Hydrat 10 Stdn. im Einschlußrohr auf  $150$ – $160^{\circ}$  erhitzt. Starker Druck, Geruch nach Ammoniak. Nach dem Abdestillieren des Hydrazin-

<sup>1)</sup> Knorr, B. 16, 2597 [1883].

Hydrats hinterblieb ein zähes Öl, das langsam erstarrte. Der Schmelzpunkt lag über 280°, etwa bei 250° trat schwache Bräunung und Zersetzung ein. Die Substanz war in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Aus viel kochendem Wasser schieden sich in der Kälte in kleiner Menge mikroskopisch feine Täfelchen aus. Diese Eigenschaften und die Violettfärbung mit wäßriger Eisenchlorid-Lösung deuten auf das Vorliegen von 4,4'-Bis-3-methylpyrazolon-(5)<sup>1)</sup>.

0.1335 g Sbst.: 32.9 ccm N (20°, 766 mm).

$C_8H_{10}N_4O_2$  (194.1). Ber. N 28.8. Gef. N 28.9.

### 3. Antipyrin und Hydrazin-Hydrat.

Durch 15-stündiges Kochen am Rückflußkühler mit Hydrazin-Hydrat wurde Antipyrin noch nicht angegriffen. 10 g Antipyrin und 15 g Hydrazin-Hydrat wurden im Einschlußrohr 2½ Stdn. auf 180° erhitzt. Über dem Hydrazin-Hydrat war eine gelbe Ölschicht entstanden. Das Öl roch nach Phenyl-hydrazin und siedete bei 227°. Ausbeute 5 g.

Da die Siedepunkte von Phenyl-hydrazin (231°) und *symm.* Methyl-phenyl-hydrazin (230°) fast gleich sind, so wurde nach Angaben von Knorr<sup>2)</sup> aus dem Öl das Oxalat hergestellt. Dieses schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 155° u. Zers. und stellt das saure Oxalat des *symm.* Methyl-phenyl-hydrazins dar.

0.1059 g Sbst.: 12.3 ccm N (23°, 764 mm).

$C_8H_{12}N_2O_4$  (212.2). Ber. N 13.2. Gef. N 13.5.

Aus der unteren Schicht des Rohrinhaltes wurde das Hydrazin-Hydrat abdestilliert und als Rückstand wieder 4,4'-Bis-3-methylpyrazolon-(5) in reichlicher Menge erhalten.

0.1556 g Sbst.: 38.0 ccm N (15°, 751 mm).

$C_8H_{10}N_4O_2$  (194.1). Ber. N 28.8. Gef. N 28.6.

Dieser Vorgang der Verdrängung des *symm.* Methyl-phenyl-hydrazins und der Bildung des Bis-Körpers ist an enge Grenzen gebunden. Erhitzte man 10° tiefer oder kürzer als angegeben, so war die Reaktion noch nicht eingetreten. Wurde aber die Temperatur um 10° erhöht oder die Erhitzungsdauer verlängert, so war das *symm.* Methyl-phenyl-hydrazin verschwunden, und der Rohrinhalt bestand nach dem Erkalten in einer homogenen Lösung. Nach Abdestillieren des Hydrazin-Hydrazins hinterblieb nunmehr ein zähes Öl, in dem das 4,4'-Bis-3-methylpyrazolon-(5) nicht mehr nachzuweisen war.

<sup>1)</sup> Curtius, J. pr. [2] 50, 520 [1894] und spätere Angaben.

<sup>2)</sup> B. 39, 3265 [1906].

## 4. 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol und Hydrazin-Hydrat.

Das Pyrazol-Derivat wurde nach Michaelis und Mitarbeitern<sup>1)</sup> durch Chlorierung des technischen Pyrazolons dargestellt. Später wurde es als Nebenprodukt bei der Chlorierung des Antipyrins gewonnen als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>s</sub> 129—130°.

Mit Hydrazin-Hydrat wurde das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol vollständig unter häufigem Ablassen des Druckes bis auf 220° erhitzt. Stets wurde das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Starker Geruch nach Ammoniak.

## 5. Hydrazino-pyrim aus Antipyrinchlorid und Hydrazin-Hydrat.

Das 2-Chlor-methylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols (Antipyrinchlorid) stellten wir nach den Angaben von Michaelis und Mitarbeitern<sup>2)</sup> her. Bei der Aufarbeitung erwies es sich als vorteilhaft, das Chlorierungsgemisch in Eis einzutragen. Aus 75 g Antipyrin erhielten wir 73 g Antipyrinchlorid, d. i. 75 % der Theorie.

Mit Hydrazin-Hydrat reagiert das Antipyrinchlorid schon in der Kälte sehr heftig. Zur Zurückdrängung etwaiger Hydrazobildung wurde ein größerer Überschuß von Hydrazin-Hydrat angewandt: 75 g Hydrazin-Hydrat tropften unter Kühlung zu 75 g Antipyrinchlorid. Die Antipyrinchlorid-Krystalle verschwanden allmählich unter starker Erwärmung, und es schied sich am Boden ein zähflüssiges Öl aus. Durch 6-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion unter häufigem Umschütteln zu Ende gebracht, das Reaktionsprodukt in Eis eingetragen und nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf destilliert. Der Äther-Auszug hinterließ 35 g Hydrazino-pyrim als zähes, gelbes Öl.

0.1768 g Sbst.: 0.4271 g CO<sub>2</sub>, 0.1188 g H<sub>2</sub>O. — 0.1622 g Sbst.: 37.2 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (202.2). Ber. C 65.31, H 6.99, N 27.71.

Gef. » 65.9, » 7.2, » 27.0.

In flüssiger Luft erstarrte das Hydrazino-pyrim zu einer hellgelben, spröden, glasigen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmilzt. Es zersetzt sich langsam beim Stehen an der Luft und rasch bei dem Versuch, es im Vakuum zu destillieren. Gegen Lackmus ist es neutral. Durch verd. Säuren wird es gelöst und durch Basen wieder ausgefällt. Kaliumpermanganat wird schon in der Kälte entfärbt. Mit Bromwasser entsteht ein violetter Niederschlag.

<sup>1)</sup> B. 31, 2908 [1898]; 32, 2398 [1899]; 33, 2595 [1900].

<sup>2)</sup> B. 31, 3194 [1898]; 32, 2398 [1899]; 33, 2595 [1900].



Das Pikrat ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und kommt beim Abdunsten aus Alkohol in sternförmigen Krystallen vom Schmp. 126°. Die Mischprobe mit Pikrinsäure (Schmp. 122°) ergab 108°.

0.1382 g Sbst.: 26.3 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{17}H_{17}N_7O_7$  (431.3). Ber. N 22.74. Gef. N 22.6.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß Hydrazino-pyrim nach längerem Stehen an der Luft sich nicht mehr restlos in Äther löste. Die zurückgebliebenen gelblichweißen Flocken waren in den meisten Lösungsmitteln unlöslich und zeigten nach dem Auskochen mit Alkohol den Schmp. 155—156°.

0.0642 g Sbst.: 12.0 ccm N (13°, 773 mm).

Gef. N 22.7.

## 6. Versuche zur Abspaltung von Stickstoff aus Hydrazino-pyrim.

*Versuch 1:* 5 g Hydrazino-pyrim und 0.2 g Ätzkali ( $\frac{1}{8}$  Mol) wurden 14 Stdn. im Ölbad auf 150—160° erhitzt. Dabei fand langsame Blasenentwicklung statt, die zuerst für Gasentwicklung gehalten wurde, anscheinend aber auf dem Sieden eines leichtflüchtigen Nebenproduktes beruhte. Das Reaktionsprodukt war ein dunkles Öl, das beim Erkalten langsam halbfest wurde. Mit Wasserdampf ließ es sich nicht destillieren. Durch Ausäthern aus der wäßrigen Lösung wurde es gesammelt. Schließlich krystallisierte das Öl im Exsiccator. Aus viel heißem Wasser mehrfach umgelöst, wurden 0.5 g schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 130° (s. u.) zur Analyse dargestellt.

0.1450 g Sbst.: 29.8 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{11}H_{14}N_2$  (174.2). Ber. N 16.09. Gef. N 23.65.

*Versuch 2:* Alkoholische Natriumäthylat-Lösung (1.5 g Na in 23 ccm absol. Alkohol) wurde mit 7 g Hydrazino-pyrim bei den verschiedensten Temperaturen in der Wasserbad- und Öl-Kanone erhitzt. Beim Öffnen zeigten die Rohre mäßigen Druck, ihr Inhalt färbte sich an der Luft grün, dann rotviolett. Er wurde mit verd. Schwefelsäure aufgenommen, die Hauptmenge abgedunstet und mit Natronlauge ein zähes Öl ausgefällt. Dieses erstarrte allmählich zu einer plastischen Masse, die auch durch mehrfaches Umlösen aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht in Krystallen erhalten werden konnte. Es wurde schließlich im Hoch-Vakuum der Volmer-Glaspumpe destilliert. Infolge starker Zersetzung wurde anfänglich nur 5 mm Vakuum erhalten. Schließlich ging unter 1 mm bei 205° ein zähes, braunes Öl über das in der Vorlage zu gelblichen Krystallen erstarrte. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigte es sich durch den Misch-Schmp. 130° als identisch mit dem durch Ätzkali erhaltenen Körper.

*Versuch 3:* Zu einer noch trüben Lösung von 10 g Hydrazino-pyrim in 400 ccm siedendem Wasser tropfte bis zur bleibenden Grünfärbung eine

10-proz. Kupfersulfat-Lösung. Jeder Tropfen erzeugte eine grauweiße Fällung. Durch Prüfung mit einem umgestülpten, wassergefüllten Rohr konnte keine Gasentwicklung festgestellt werden. Der grauweiße Niederschlag erwies sich als eine Kupfersulfat-Anlagerung. Nach Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff wurde ein grauweißes, amorphes Pulver erhalten, das keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern nur ein langsames Erweichen bei etwa 100° zeigte. Die Analyse gibt keinen Anhalt, daß das gesuchte hydrierte Antipyrin vorliegt.

0.1393 g Sbst.: 25.4 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{14}H_{16}N_4$  (240.2). Ber. N 23.33. Gef. N 21.6.

#### 7. Untersuchung des Körpers vom Schmp. 130°.

Die Darstellung erfolgte durch Erhitzen des Hydrazino-pyrins mit Ätzkali (s. o.). Aus 21 g Hydrazino-pyrin wurden 6 g gewonnen. Später fanden wir, daß der Körper vom Schmp. 130° bereits durch mehrstündiges Kochen von Hydrazino-pyrin mit Wasser entsteht.

Verbrennung und Molekulargewichts-Bestimmung führten zu der Formel  $C_{14}H_{16}N_4$ :

0.1543 g Sbst.: 0.3949 g  $CO_2$ , 0.0939 g  $H_2O$ . — 0.1601 g Sbst.: 0.4103 g  $CO_2$ , 0.0963 g  $H_2O$ . — 0.1690 g Sbst.: 34.3 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{14}H_{16}N_4$  (240.2). Ber. C 70.0, H 6.67, N 23.33.

Gef. » 69.8, 69.9, » 6.81, 6.73, » 23.60.

Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Äther (K = 21.6):

0.1925 g Sbst. in 7.43 g Äther:  $\Delta = 0.25^\circ$ . — 0.3834 g Sbst. in 9.85 g Äther:  $\Delta = 0.36^\circ$ . — 0.3150 g Sbst. in 12.92 g Äther:  $\Delta = 0.24^\circ$ . — 0.4251 g Sbst. in 14.92 g Äther:  $\Delta = 0.29^\circ$ .

$C_{14}H_{16}N_4$ . Ber. Mol.-Gew. 240.2. Gef. Mol.-Gew. 219, 228, 215, 208.

Der Körper vom Schmp. 130° kommt aus heißem Wasser in weißen oder gelblichen Prismen, jedoch bleibt auch nach völligem Erkalten viel Substanz in Lösung. Er ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. Gegen Lackmus und Curcuma ist er neutral. In verd. Säuren ist er löslich und wird von Basen wieder ausgefällt. Gegen konz. Salzsäure ist er sehr beständig; erst nach 4-stündigem Kochen tritt schwache Verharzung ein. Mit konz. und verd. Salpetersäure entsteht beim Kochen ein Nitrokörper (s. u.). In konz. Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe. Schon in der Kälte reduziert er Kaliumpermanganat und Fehlingsche Lösung. Mit Bromwasser gibt er einen flockigen, grünen Niederschlag.

Das Mono-Pikrat, aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert, schmilzt bei 195° u. Zers.

0.1315 g Sbst.: 0.2478 g  $CO_2$ , 0.0445 g  $H_2O$ . — 0.1130 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{20}H_{19}N_7O_7$  (469.3). Ber. C 51.16, H 4.08, N 20.90.

Gef. » 51.40, » 3.79, » 21.10.

Zur Darstellung des Nitrokörpers eignet sich konz. Salpetersäure, da mit verd. Säure häufig Verklumpung eintrat. 1 g Körper vom Schmp.  $130^{\circ}$  wurde mit 50 ccm konz. Salpetersäure erwärmt, bis zur Lösung gekocht und der beim Erkalten ausfallende Niederschlag abfiltriert. Durch Verdünnen mit Wasser wurde der Rest ausgefällt. Ausbeute 1.5 g Nitrokörper. Aus verd. Alkohol oder Essig, noch besser aus Nitro-benzol wurden mikroskopisch kleine, gelbe Krystalle erhalten, die selbst bei  $280^{\circ}$  noch nicht schmolzen.

Verbrennung und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben die Formel  $C_7H_6N_2(NO_2)_2$ :

0.1309 g Sbst.: 0.1966 g  $CO_2$ , 0.0334 g  $H_2O$ . — 0.1398 g Sbst.: 0.2061 g  $CO_2$ , 0.0349 g  $H_2O$ . — 0.1235 g Sbst.: 27.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 763 mm).

$C_7H_6N_4O_4$  (210.1). Ber. C 89.99, H 2.88, N 26.6.

Gef. > 40.96, 40.22, > 2.86, 2.79, > 25.7.

Molekulargewichts-Bestimmung in 17.83 g gefrierendem Nitro-benzol ( $K = 70.0$ ): 0.0655 g Sbst.:  $\Delta = 0.128^{\circ}$ . — Molekulargewichts-Bestimmung in 16.97 g gefrierendem Anilin ( $K = 58.7$ ): 0.1358 g Sbst.:  $\Delta = 0.260^{\circ}$ . — 0.3746 g Sbst.:  $\Delta = 0.725^{\circ}$ .

$C_7H_6N_4O_4$ . Ber. Mol.-Gew. 210.1. Gef. Mol.-Gew. 210, 181, 179.

Das Monobenzoyl-Produkt wurde nach dem Verfahren von Claisen<sup>1)</sup> mit gepulvertem Kaliumcarbonat in trockenem Äther dargestellt. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, entstanden farblose Krystalle vom Schmp.  $90^{\circ}$ .

0.1115 g Sbst.: 15.2 ccm N ( $21^{\circ}$ , 764 mm). — 0.5070 g Sbst.: 7.7 ccm N ( $20^{\circ}$ , 762 mm).

$C_{21}H_{20}ON_4$  (344.3). Ber. N 16.28. Gef. N 15.9, 15.8.

Das Dijodmethylat wurde bereitet durch Zusammengeben von 1 g des Körpers vom Schmp.  $130^{\circ}$  und 8 g Jodmethyl. In einer gut verschlossenen, vor Licht geschützten Flasche hatte sich die Substanz in 2 Tagen vollkommen gelöst und schied im Verlauf von 2 Wochen unter Braunwerden der Lösung weiße Krystalle und ein Öl ab. Die Aufarbeitung lieferte aus Alkohol bei Zusatz von etwas alkoholischer schwefliger Säure schließlich farblose Krystalle, die nach vorherigem Sintern bei  $188^{\circ}$  schmolzen. Auf eine weitere Reinigung wurde wegen der eingetretenen Verluste verzichtet.

0.0619 g Sbst.: 0.0531 g AgJ.

$C_{16}H_{22}N_4J_2$  (524.1). Ber. J 48.4. Gef. J 46.3.

Hamburg und Zuckerfabrik Maltsch (Schlesien), den 11. August 1922.

<sup>1)</sup> B. 27, 3182 [1894]; A. 291, 58 [1896].