

Nachschrift. Den geringen Rest der Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt  $241^{\circ}$ , 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 umkrystallisirte Destillationsproduct schmolz weitaus zum grössten Theil bei  $240^{\circ}$ , nur ein sehr geringer Theil zeigte bei etwa  $190^{\circ}$  eine Erweichung. Das aus Aether umkrystallisirte Product der Einwirkung von Acetylchlorid hingegen schmolz glatt bei  $241^{\circ}$ .

## 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 Schmierern 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 salzsaures 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  $C_{12}H_{14}N_2O_2$  zu.

Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_2$	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 Spirit, in dem der Körper sehr leicht löslich ist, entfernt werden. Man erhält so prachtvoll lange rothe Nadeln, die bei  $50.5^{\circ}$

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 umkrystallisirt und so in glänzenden rothgelben Schuppen erhalten, welche die erwartete Zusammensetzung besitzen:

	Ber. für $C_{10}H_9KN_2O_2$	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 wässrigen 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 zersetzlich ist und bei dem Versuche, es umzukrystallisiren, in schwarze Schmierien übergeht.

Die exsiccatorrockene Substanz gab folgende Zahlen:

C	69.27 pCt.
H	6.82 »
N	16.35 »

die darauf hinweisen, dass nicht die zu erwartende Säure  $C_{10}H_{10}N_2O_2$ , sondern das Anhydrid derselben vorliegt.

Es verlangt nämlich:

	$C_{10}H_{10}N_2O_2$	$C_{10}H_8N_2O$
C	63.16	69.76 pCt.
H	5.26	4.65 »
N	14.74	16.28 »

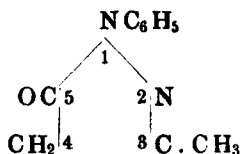
#### Reduction des rothen Körpers.

Der rothe Körper  $C_{12}H_{14}N_2O_2$  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 Natriumcarbonatlösung 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  $154^{\circ}$  schmelzen. Die minimale Ausbeute an diesem Körper hat bisher eine weitere Untersuchung desselben verhindert.

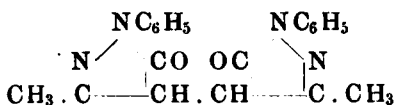
Die alkalische Lösung wird heiss mit Säure versetzt. Es entsteht eine voluminöse Fällung, die sich bald zu compacten Klumpen vereinigt. Man filtrirt heiss und lässt das Filtrat einige Tage stehen; es scheiden sich baumartig verzweigte Nadeln aus, die durch Krystallisiren aus wenig Wasser als kurze Prismen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

Beide Substanzen sind bereits bekannt; sie sind von Knorr<sup>1)</sup> 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 sämtlicher Eigenschaften, sowie die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung besonders noch durch die Fähigkeit der beiden Substanzen erwiesen, durch oxydirende Mittel in Pyrazolblau<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

<sup>2)</sup> 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 Krystallisiren aus Sprit, in dem er mässig leicht löslich ist, in farblosen Nadeln erhalten wird, die bei  $217^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Sie sind nach der Formel  $C_{20}H_{21}N_4O_4Br$  zusammengesetzt.

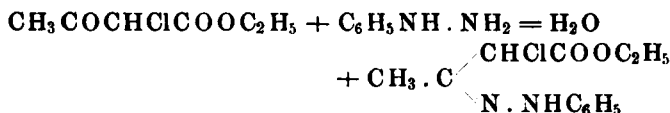
Ber. für $C_{20}H_{21}N_4O_4Br$	Gefunden
C 52.05	51.75 pCt.
H 4.55	4.66 »
N 12.15	12.45 »
Br 17.35	16.87 »

und sind demnach entstanden nach der Gleichung:

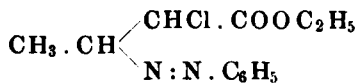


Dieser Körper geht durch Bromwasser glatt in Pyrazolblau über.

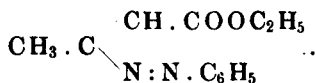
Der rothe aus Phenylhydrazin und Chloracetessigäther unter Austritt von Wasser und Salzsäure entstehende Körper giebt sich durch seine Farbe und sein Verhalten als Azokörper kund. Ich nehme an, dass seine Bildung nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



Der so entstandene Körper lagert sich um in:

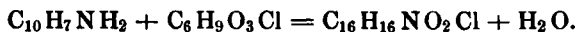


und dieser geht durch Salzsäureabspaltung über in:



Das ist  $\beta$ -Phenylazocrotonsäureäthyläther.

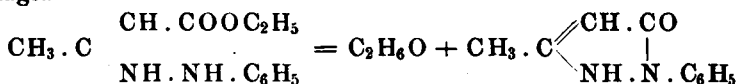
Dass die Wasserabspaltung bei obiger Reaction wirklich der primäre Vorgang ist, ergibt sich aus dem Verhalten des  $\alpha$ -Naphtylamins gegen Chloracetessigäther. Die beiden Substanzen reagiren in ätherischer Lösung nach folgender Gleichung:



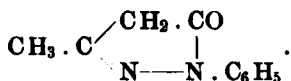
Das Reactionsproduct krystallisirt aus Sprit in farblosen, derben Prismen, die bei  $75^{\circ}$  schmelzen.

Ber. für $C_{16}H_{16}NO_2Cl$	Gefunden
C 66.32	66.88 pCt.
H 5.53	6.70 »
N 4.84	5.53 »

Durch Reduction des rothen Azokörpers entsteht die Hydrazo-  
verbindung, die aber sofort unter Alkoholabspaltung Ringschliessung  
eingeht:



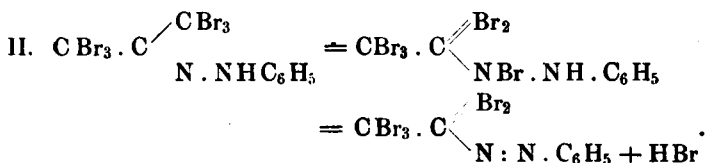
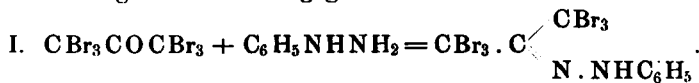
das ist die labile Form des Phenylmethylpyrazolons, die dem Anti-  
pyrin zu Grunde liegt und die sich umlagert in



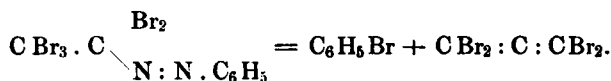
Wie oben erwähnt, entsteht neben dieser Verbindung auch gleich-  
zeitig das erste Oxydationsproduct derselben (das zweite ist das  
Pyrazolblau), das Bispyrazolon. Die Entstehung desselben während  
eines Reductionsprocesses ist um so auffallender, da es in weit grösserer  
Menge als das Pyrazolon sich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

Ich beabsichtige die vorstehenden, vielfach noch lückenhaften  
Versuche genauer durchzuarbeiten und insbesondere auch die Ein-  
wirkung des Phenylhydrazins auf andere halogensubstituierte Keton-  
säureäther und Ketone auszudehnen.

Es liegen bereits einige hierauf bezügliche gelegentliche Beob-  
achtungen vor. Levy und Jedlička<sup>1)</sup> 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:

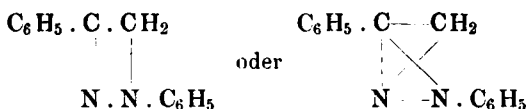


Ferner hat O. Hess<sup>2)</sup> beobachtet, dass Monobromacetophenon  
und Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser und Bromwasserstoff

<sup>1)</sup> Levy und Jedlička, diese Berichte XX, 2318.

<sup>2)</sup> O. Hess, Ann. Chem. Pharm. 232, 234.

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



besitzen werde.

Nach dem Obigen liegt es nahe, in dieser Verbindung ebenfalls einen Azokörper zu vermuthen. 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. Hempel <sup>1)</sup> 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 absorbiertes Kohlenoxyd wieder abgegeben werde. Eine weitere Untersuchung des Gasrestes, ausgeführt durch Verbrennung mittelst Palladiumasbest oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2344.