

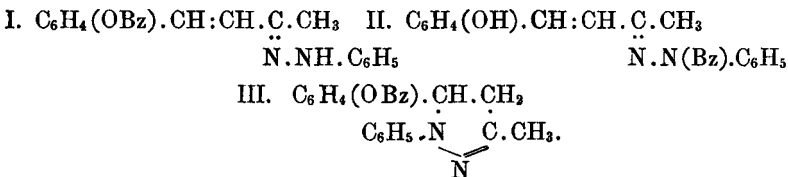
Die Angaben, welche J. Schmidt und Mezger bezüglich des Phenanthren-perhydrürs und Fluoren-perhydrürs gemacht haben, bestehen also, wie die nochmalige experimentelle Prüfung gezeigt hat, vollkommen zu Recht. Es bleibt dabei, daß ein Fluoren-perhydrür unter den von Liebermann und Spiegel früher angegebenen Bedingungen nicht gebildet wird, also bis jetzt nicht existiert.

Stuttgart, Laborator. f. Reine und Pharmazeut. Chemie an der
K. Techn. Hochschule.

Zur Umwandlung von Phenylhydrazonen ungesättigter Aldehyde und Ketone in Pyrazoline.

Die bekannte Umlagerung der Hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen mit α -ständiger Doppelbindung tritt in manchen Fällen von selbst ein, während sie in anderen erst durch Erhitzen auf hohe Temperatur erzielt werden konnte.

Als nämlich das *O*-Benzoat des *o*-Oxybenzalaceton-phenylhydrazons (I) zur Prüfung seiner Umlagerungsfähigkeit mit Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt wurde, entstand zwar ein neuer, isomerer Körper, doch konnte er nach seinen Eigenschaften nicht die zunächst erwartete *N*-Benzoylverbindung II sein.



Die weitere Untersuchung ergab, daß das Pyrazolinderivat III vorlag, und ferner, daß sich die Stammsubstanz, das freie *o*-Oxybenzal-aceton-phenylhydrazon, auf die gleiche Weise umlagern läßt.

Nicht weniger leicht wird das Zimtaldehyd-phenylhydrazon durch kurzes Erhitzen mit Eisessig in das 1.5-Diphenyl-pyrazolin verwandelt.

Die Ausbeuten an Pyrazolinen sind in allen bisher untersuchten Fällen sehr befriedigend, während bei der Umwandlung der Hydrazone durch Destillation ein Teil der Substanz zersetzt zu werden pflegt.

Läßt man eine Lösung des Zimtaldehyd-phenylhydrazons in Eisessig bei Zimmertemperatur stehen, so färbt sie sich zwar allmählich dunkel, doch konnte auch nach mehreren Tagen kein Pyrazolin nachgewiesen werden.

Heiße Ameisensäure wirkt auch umlagernd; indessen entstehen gleichzeitig Zersetzungsprodukte, und die Ausbeuten an Pyrazolin sind nur mäßig.

Gänzlich wirkungslos ist kochender Alkohol, auch wenn man der Lösung etwas Platinmohr als Kontaksubstanz zufügt. Bei einem derartigen Versuch wurde nach 6-tägigem Kochen das Hydrazon völlig unverändert zurückgewonnen.

Auch kochendes Toluol und Xylol vermögen das Hydrazon nicht umzulagern.

Wendet man 1-prozentige alkoholische Salzsäure an, so erhält man zwar Diphenylpyrazolin, da jedoch ein Teil des Hydrazons bei der Digestion gespalten wird, steht auch dieses Verfahren weit zurück hinter der Umlagerung durch Eisessig, die annähernd quantitativ verläuft.

Kochendes Essigsäureanhydrid lagert im Gegensatz zur freien Säure das Phenylhydrazon des Zimtaldehyds nicht um, sondern verwandelt es in sein Acetylderivat. Offenbar verläuft die Acetylierung schneller als die Umlagerung; ist aber einmal das bewegliche Wasserstoffatom durch Acetyl ersetzt, so ist die Bildung eines Pyrazolins nicht mehr möglich, oder zum mindesten sehr erschwert.

Als eine Lösung des nach Harries ¹⁾ dargestellten *o*-Oxybenzal-aceton-phenylhydrazons vom Schmp. 154° — Harries: 159—160° — in Eisessig $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade erwärmt wurde, entfärbte sich die anfangs gelbliche Flüssigkeit zunächst fast vollständig, nahm dann aber einen grünlichen Ton an und wurde schließlich dunkelgrün. Beim Erkalten schieden sich grünliche Nadeln ab, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle nahezu entfärbt wurden.

Der Körper, das 3-Methyl-1-phenyl-5-*o*-oxyphenyl-pyrazolin, krystallisiert aus Ligroin in kleinen, derben Würfeln und schmilzt

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3182 [1891].

bei 147—148°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, mäßig in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin. Alkalilöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt.

0.1106 g Sbst.: 11.1 ccm N (22°, 755 mm). — 0.1629 g Sbst.: 15.8 ccm N (22°, 755 mm). — 0.1960 g Sbst.: 18.5 ccm N (17°, 764 mm).

• $C_{16}H_{16}ON_2$. Ber. N 11.1. Gef. N 11.5, 11.2, 11.2.

Das O-Benzooat des oben genannten Hydrazons wurde sowohl durch Benzoylierung in Pyridin als auch durch Kondensation des Benzoyl-o-oxybenzalacetons mit Phenylhydrazin gewonnen.

Im ersten Fall ließ man die bei 0° bereitete Auflösung äquimolekularer Mengen von Hydrazon und Benzoylchlorid in Pyridin 8 Std. bei Zimmertemperatur stehen und arbeitete sie dann in bekannter Weise auf.

Im anderen Fall wurden die Komponenten in warmer alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig zusammengegeben. Beim Erkalten schied sich das Benzoat in reinem Zustand ab.

Gelbe, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 118—119°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, mäßig in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

0.1744 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{23}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 7.9. Gef. N 8.2.

Durch mehrstündiges Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade wurde die Verbindung in das Benzoat des oben beschriebenen Pyrazolinderivates umgelagert. Die anfangs gelbrote Lösung färbte sich auch in diesem Falle dunkel. Einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig genügte, um das beim Erkalten krystallinisch ausgeschiedene Reaktionsprodukt zu reinigen.

0.1642 g Sbst.: 11.5 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{23}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 7.9. Gef. N 8.0.

Sternförmig verwachsene, gelbliche Nadeln vom Schmp. 126°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, mäßig in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. Zeigt die Knorr'sche Reaktion in gleicher Weise wie das freie Pyrazolinderivat vom Schmp. 147—148° und wird durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali zu diesem verseift.

Zur Umwandlung des Zimtaldehyd-phenylhydrazons in das 1.5-Diphenyl-pyrazolin wurden 2 g der Substanz $\frac{1}{2}$ Std. mit Eisessig gekocht. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit schieden sich beim Abkühlen Krystalle ab, die, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, glatt bei 137—138° schmolzen und die Pyrazolin-Reaktion gaben. Den-

selben Schmelzpunkt fand Laubmann¹⁾ für das durch Destillation des Hydrazons erhaltene Produkt.

Als das Hydrazon dagegen $\frac{1}{2}$ Std. mit Essigsäureanhydrid erhitzt worden war, hinterblieb nach dem Eindunsten im Vakuum über Kalk eine zähe Masse, die beim Verreiben mit Methylalkohol krystallinisch wurde und dann aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte.

Der Körper zeigte nicht die Pyrazolin-Reaktion und wurde durch kochende alkoholische Lauge in das ursprüngliche Hydrazon zurückverwandelt, war somit dessen Acetylderivat.

Die Konstitution der Verbindung wurde überdies durch seine Synthese aus Zimtaldehyd und asymm. Acetylphenylhydrazin bewiesen.

0.1649 g Sbst.: 15.7 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$. Ber. N 10.6. Gef. N 11.0²⁾.

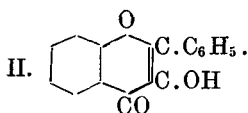
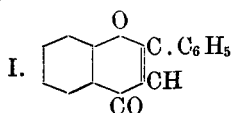
Weiß, seidenglänzende Nadeln oder derbe Prismen aus Alkohol. Schmp. 149—150°. Im allgemeinen leicht löslich außer in Ligroin und ähnlichen Mitteln.

Greifswald, Chemisches Institut.

657. K. Auwers und K. Müller: Umwandlung von Benzal-cumaranonen in Flavonole.

(Eingeg. am 16. Nov. 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Durch die ausgezeichneten Arbeiten v. Kostaneckis und seiner Mitarbeiter ist im Laufe der letzten 15 Jahre das ausgedehnte Gebiet der Flavone und verwandter Verbindungen erschlossen und systematisch erforscht worden. Eine Reihe teils allgemein anwendbarer, teils sich ergänzender Methoden hat nicht nur die Synthese der einfacheren Glieder dieser Körpergruppe ermöglicht, sondern auch zum künstlichen Aufbau zahlreicher natürlicher, gelber Farbstoffe geführt. Doch besteht ein wesentlicher Unterschied in der Zugänglichkeit der eigentlichen Flavone (I) und der ihrer α -Oxyverbindungen, der Flavonole (II):



Jene lassen sich nämlich im allgemeinen nach glatt verlaufenden Prozessen verhältnismäßig bequem gewinnen, während bei der Dar-

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1212 [1888].

²⁾ Analyse von Hrn. H. Voss.