

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Ueber das Verhalten des *s*-Dimethylhydrazins gegen salpetrige Säure und gegen Oxydationsmittel hoffe ich, in einer zweiten Mittheilung bald berichten zu können.

Knorr.

516. Ludwig Knorr: Ueber die Darstellung der symmetrischen secundären Hydrazine¹⁾ aus Antipyrinen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Vor längerer Zeit habe ich gelegentlich die kurze Angabe²⁾ gemacht, dass Antipyrin durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von *s*-Methylphenylhydrazin zerlegt wird und dass sich diese Reaction zur Darstellung der secundären Hydrazine eigne.

Von befreundeter Seite aufgefordert, die näheren Bedingungen dieser Reaction bekannt zu geben, werde ich im Folgenden die Methode durch drei Beispiele illustriren³⁾.

Darstellung von symmetrischem Methyl-phenyl-hydrazin aus Antipyrin.

Beim Kochen des Antipyrins mit alkoholischem Kali wird zwar Methylphenylhydrazin abgespalten, die Zersetzung verläuft aber so langsam, dass nach 48-stündigem Kochen erst etwa $\frac{1}{3}$ der Base zerlegt worden ist.

Es empfiehlt sich desshalb die Spaltung bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohre auszuführen.

18.8 g Antipyrin wurden mit 28 g Aetzkali in 90 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden auf 130° erhitzt. Aus dem angesäuerten Rohrinhalt wurde der Alkohol mit Dampf abgeblasen, dann die Base durch Natronlauge abgeschieden, mit Aether aufgenommen und durch Zusatz von ätherischer Oxalsäurelösung als Oxalat ausgefällt. Ausbeute 85 pCt. der Theorie.

¹⁾ E. Fischer u. Ehrhard, Ann. d. Chem. 199, 325 [1879]; J. Tafel, diese Berichte 18, 1741 [1885]; Th. Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 47 [1889]; C. D. Harries, diese Berichte 27, 2276 [1894]; Harries u. Klamt, diese Berichte 28, 503 [1895]. Man vergleiche auch die vorhergehende Mittheilung von Knorr u. Köhler.

²⁾ Diese Berichte 25, 771 Fussnote 1 [1892].

³⁾ Hr. stud. Waentig ist z. Z. damit beschäftigt, eine grössere Anzahl noch unbekannter Hydrazine nach dieser Methode darzustellen.

Das Oxalat des symmetrischen Methylphenylhydrazins kann leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Es krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 155—156° unter Zersetzung schmelzen.

0.2287 g Sbst.: 0.4287 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.2585 g Sbst.: 29.8 ccm N (21°, 752 mm).

C₇H₁₀N₂.C₂H₂O₄. Ber. C 50.94, H 5.66, N 13.21.
Gef. » 51.12, » 5.67, » 13.24.

Da der Siedepunkt des symmetrischen Methylphenylhydrazins in der Litteratur nicht angegeben ist, so habe ich die reine, aus dem Oxalat abgeschiedene Base in Stickstoffatmosphäre destillirt. Sdp. bei 331 mm Druck 200—201° (F. g. i. D.), bei 751 mm 230° (F. g. i. D.)

0.2328 g Sbst.: 0.5880 g CO₂, 0.1704 g H₂O. — 0.1413 g Sbst.: 28.8 ccm N (23°, 747 mm).

C₇H₁₀N₂. Ber. C 68.85, H 8.19, N 22.95.
Gef. » 68.89, » 8.19, » 23.10.

Wie ich vor längerer Zeit¹⁾ schon angegeben habe, lässt sich auch aus Nitrosoantipyrin durch Spaltung mit Natronlauge sehr leicht Methylphenylhydrazin erhalten. Die Ausbeute bei diesem sehr bequemen Verfahren bleibt jedoch beträchtlich hinter der nach dem neuen Verfahren erzielten zurück, sodass dieses bei der Darstellung grösserer Mengen des Hydrazins vorzuziehen ist.

Symmetrisches Aethyl-phenyl-hydrazin aus
1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-pyrazolon (Homo-antipyrin⁴⁾).

Die Base wurde in der gleichen Weise wie das Methylphenylhydrazin dargestellt und ebenfalls in Form des Oxalates isolirt und gereinigt.

Analyse des Oxalates (Schmp. 167—168° unter Zersetzung).

0.1699 g Sbst.: 0.3291 g CO₂, 0.0939 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 751 mm).

C₈H₁₂N₂.C₂H₂O₄. Ber. C 53.10, H 6.19, N 12.39.
Gef. » 52.83, » 6.18, » 12.37.

Das s-Aethyl-phenyl-hydrazin siedet in Stickstoffatmosphäre bei 237—240° unter 750 mm Druck.

0.1370 g Sbst.: 24.8 ccm N (21°, 749 mm).

C₈H₁₂N₂. Ber. N 20.59. Gef. N 20.71.

Durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd nach E. Fischer's Vorschrift verwandelte sich die Base in das Azophenyläthyl, das

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 213 [1887].

²⁾ Ann. d. Chem. 293, 3 [1896] und Dissertation von Th. B. Aldrich, Jena 1892.

entsprechend den Angaben von E. Fischer und Ehrhard¹⁾ grösstentheils zwischen 175—185° überdestillirte.

Symmetrisches Dimethyl-hydrazin aus 1.2.3-Trimethylpyrazolon.

Das 1.2.3-Trimethylpyrazolon²⁾ kann aus dem 3-Methylpyrazolon nach der bekannten Methode zur Darstellung der Antipyridine ohne besondere Schwierigkeit bereitet werden.

Die gereinigte Base siedet bei 751 mm Druck zwischen 306—309°.

Das *Chloroplatinat* der Base krystallisirt aus wässrigem Alkohol in gut ausgebildeten Prismen, die sich bei 197—198° zersetzen.

Das *Pikrat* krystallisirt aus Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in feinen Nadelchen, die bei 211—212° unter Zersetzung schmelzen.

0.3048 g Sbst.: 0.4557 g CO₂, 0.1061 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 28.3 ccm N (24°, 754 mm).

C₆H₁₀ON₂.C₆H₃N₃O₇. Ber. C 40.56, H 3.66, N 19.72.

Gef. » 40.78, » 3.89, » 19.59.

Das Trimethylpyrazolon ist gegen alkoholisches Kali erheblich widerstandsfähiger als das Antipyrin und Homoantipyrin. Die Zersetzung wurde deshalb bei 190° ausgeführt. Der Rohrinhalt wurde angesäuert und mit Dampf vom Alkohol befreit. Dann wurde mit Natronlauge übersättigt und das Dimethylhydrazin mit Wasserdampf übergetrieben, bis das Destillat Fehling'sche Lösung nun mehr schwach reducirte.

Durch Eindampfen des Destillates mit Salzsäure wurde das Hydrochlorat und aus diesem in bekannter Weise das Hydrazin dargestellt.

Die erst über Aetzkali, zuletzt längere Zeit über Baryumoxyd getrocknete Base ging bei 753 mm Druck zwischen 80 und 81° über³⁾.

0.2555 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.3024 g H₂O. — 0.0605 g Sbst.: 24.3 ccm N (21°, 753 mm).

C₂H₈N₂. Ber. C 40.00, H 13.33, N 46.66.

Gef. » 39.58, » 13.24, » 46.20.

Die Ausbeute an symmetrischem Dimethylhydrazin war wenig befriedigend, sodass trotz des leicht zugänglichen Ausgangsmaterials die Darstellung der Base aus dem Pyrazol vorzuziehen sein dürfte.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Paul Roth, sage ich für seine Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 329 [1879].

²⁾ Man vergl. Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 38 [1895].

³⁾ Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung von L. Knorr und Köhler über das symmetrische Dimethylhydrazin.