

beim Abkühlen nur weitere Spuren von Harnstoff. Beim Abdestillieren des Filtrates ging wieder zuerst Stickstoffwasserstoff, dann Stickstoffammonium über, die, wie bei dem beschriebenen Versuch mit Hippurazid, charakterisiert und identifiziert wurden; schließlich zeigte sich auch deutlich Formaldehyd im Destillat. Aus dem bis auf ca. $\frac{1}{3}$ abgedampften Kolbeninhalt krystallisierte im Exsiccator das bekannte p-Brombenzamid in schönen Nadeln vom Schmp. 189° aus. Das völlig eingedunstete Filtrat hinterließ beim Anreiben mit Sodalösung noch etwas p-Brombenzamid; aus der abfiltrierten Sodalösung fiel beim Ansäuern p-Bromhippursäure vom Schmp. 152° aus, unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol.

Wie aus diesem Versuch hervorgeht, verläuft die Zersetzung des p-Bromhippurazids mit Wasser viel einheitlicher, als die des Hippurazids. Es entsteht sehr viel mehr Harnstoff.

Für die ausgezeichnete experimentelle Unterstützung bei vorstehenden Untersuchungen sage ich meinem damaligen Assistenten, Herrn Dr. Eugen Rimele, auch an dieser Stelle herzlichen Dank.

Experimentell abgeschlossen, Heidelberg, März 1910.

Über ein Kondensationsprodukt aus Phenylindandion und Phenymethylpyrazolon-1,3,5;

von

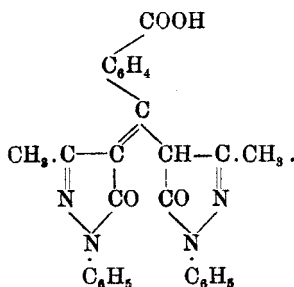
G. Rohde und M. Tenzer.

[Aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule
zu München.]

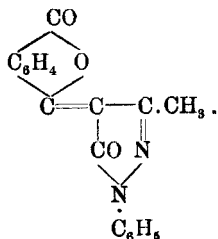
(Vorläufige Mitteilung.)

Wie Schultz und Rohde vor kurzem mitgeteilt haben¹⁾, entsteht beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon eine gelbe Verbindung, aus der unter Abspaltung eines anscheinend additionell gebundenen Moleküls Phtalsäure ein roter Körper von folgender Zusammensetzung gewonnen werden kann:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 87, 119 ff. (1913).



Durch Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln wird dieser Körper gespalten in Phenylmethylpyrazolon und Phenylmethylpyrazolonphtalid.¹⁾ Das letztere hat, wie schon der Name sagt, folgende Zusammensetzung:



Schmilzt man das Phenylmethylpyrazolonphtalid mit Phenylmethylpyrazolon zusammen, so gelangt man wieder zu dem ursprünglichen Körper mit zwei Pyrazolongruppen.²⁾

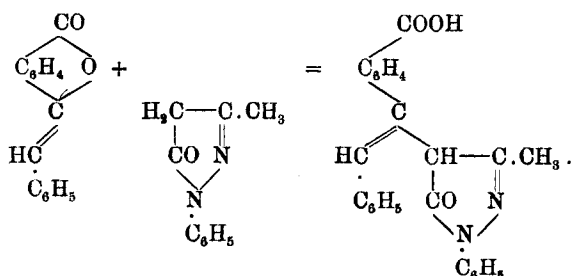
Für die Beurteilung der Konstitution von Derivaten dieser Substanz war es von Wichtigkeit, eine analoge Verbindung herzustellen, die anstatt des einen der beiden Pyrazolonreste eine andere einfachere Gruppe enthält.

Eine solche Verbindung könnte entstehen, wenn Benzylidenphtalid³⁾, das eine dem Phenylmethylpyrazolonphtalid ganz entsprechende Zusammensetzung hat, mit Phenylmethylpyrazolon verschmolzen wird:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 87, 130 (1913).

²⁾ Ebenda, S. 135.

³⁾ Gabriel, Ber. 18, 3470.

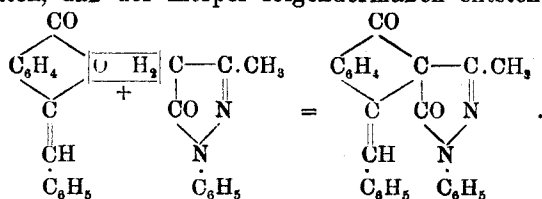


Im Widerspruch mit dieser Vermutung entstand jedoch beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Benzylidenphthalid und Phenylmethylpyrazolon ein roter Körper, der nicht wie das Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon eine Carbonsäure ist, sondern phenolartigen Charakter hat. Das in ätzenden Alkalien mit tiefer Fuchsinfarbe, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe lösliche Produkt krystallisiert in reinstem Zustand in Nadelchen vom Schmp. 272° und gibt bei der Elementaranalyse Zahlen, welche zeigen, daß seine Bildung unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser stattgefunden hat.

	Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$:	I	II	III	IV	V
C	79,37	79,30	79,34	79,13	—	— %
H	4,76	5,54	5,13	5,19	—	—
N	7,41	—	—	—	7,52	7,48 „

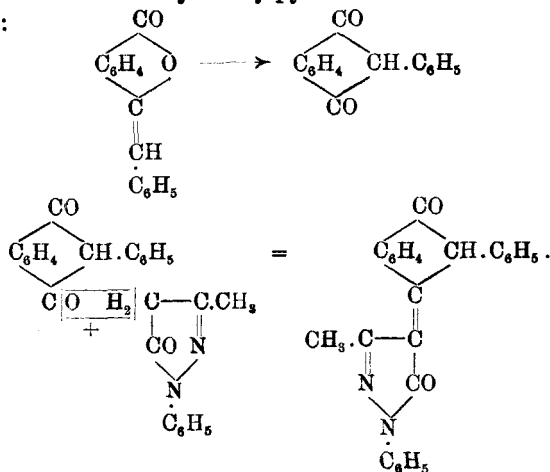
Die Ausbeute wurde daher auch wesentlich besser, als beim Verschmelzen wasserfreies Natriumacetat zugefügt wurde.

Die Bildung eines Oxims und Semicarbazons schien darauf hinzudeuten, daß der Körper folgendermaßen entsteht:



Dann müßte aber der am doppelt gebundenen Kohlenstoff der Benzalgruppe haftende Wasserstoff der Träger der sauren Eigenschaften des Kondensationsproduktes sein. Um in dieser Beziehung einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde versucht, ob sich vielleicht beim Benzylidenphthalid ein, wenn auch schwächer saurer Charakter würde nachweisen lassen. Zu diesem Zwecke wurde eine Suspension von Benzylidenphthalid in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge übergossen. Es trat

rasch zunehmende Rotfärbung der Lauge ein. Diese Färbung ließ sogleich erkennen, daß Benzylidenphtalid unter dem Einfluß des alkoholischen Kalis in Phenylindandion übergegangen war, wie es Nathanson beschreibt;¹⁾ damit aber ergab sich zugleich der Gedanke, daß beim Schmelzen von Benzylidenphtalid mit Phenylmethylpyrazolon primär vielleicht eine Umwandlung des Benzylidenphtalids in Phenylindandion zustande kommt, und erst dieses mit Phenylmethylpyrazolon unter Wasseraustritt reagiert:



Zur Prüfung dieser Ansicht wurden gleiche Mengen von Phenylindandion und Phenylmethylpyrazolon (je 25 g) mit der berechneten Menge wasserfreiem Natriumacetat (3 g) im Ölbad auf eine Temperatur von 130°—135° erhitzt. Nach etwa 3—4 Stunden war die rote, anfangs dünnflüssige Schmelze vollständig fest geworden. Nach dem Zerreiben wurde sie in Natronlauge gelöst, die Lösung in überschüssige Salzsäure gegossen und der ausfallende hellrote flockige Niederschlag gut ausgewaschen. Die Rohausbeute war annähernd quantitativ. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz (über 80% der Theorie) entsprach in jeder Beziehung dem früher durch Zusammenschmelzen von Benzylidenphtalid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenen Kondensationsprodukt, so daß dessen Konstitution als Phenylmethylpyrazolonphenylindanon sicher erwiesen ist.

Näheres über diesen interessanten Körper und seine Derivate wird später mitgeteilt werden.

¹⁾ Ber. 26, 2577.