©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Eigenschaften des α-Metaxylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester

von

Alfred Klauber.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1891.)

A-Metaxylylhydrazin.

Vor kurzer Zeit habe ich in einer vorläufigen Mittheilung[1] die Darstellung des obenerwähnten Hydrazins veröffentlicht. Inzwischen konnte ich seine Eigenschaften näher studiren. Zunächst fiel mir die Löslichkeit im Wasser auf. Saugte ich die bei der Zersetzung des sulfonsauren Natronsalzes abgeschiedenen Hydrazinkrystalle ab, so konnte ich je nach der Concentration der Flüssigkeit auf Zusatz von übersättigter Kochsalzlösung noch die Base in grösserer oder geringerer Menge ausfällen. Ich arbeitete daher, um grössere Verluste zu vermeiden, bei der Herstellung der Substanz in sehr concentrirten Lösungen und reinigte durch Extraction mit Äther von den beigemengten mineralischen Körpern.

Ein charakteristisches Merkmal des Xylylhydrazins ist seine Eigenschaft, in einer Benzollösung beim Kochen oder einstündigem Stehen an der Luft eine tiefgrüne Färbung zu geben, wodurch es sich leicht qualitativ erkennen lässt.

Beim Mischen mit Schwefelkohlenstoff konnte die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, wie das beim Phenylhydrazin der Fall ist, nicht bemerkt werden.

---

[1] Monatshefte, Bd. XCIX, II, 6. Juli 1890.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bei einem Versuche, das Xylylhydrazin im Vacuum zu destilliren, trat explosionsartige Zersetzung ein.

Das HCl-Salz bildet weisse kleine Nadeln, die sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur wässerigen Lösung ausscheiden und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. An der Luft, selbst schon beim Absaugen, färben sie sich bräunlich. Für die Analyse wurde die Substanz schnell abgepresst, mit heissem Chloroform gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0·221 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·15365 AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_2H_3HCl+2H_2O$
Cl	17·23%	17·03%.

Der Zersetzungspunkt des Hydrochlorats ist bei 183° C.

Einwirkung des Acetessigesters auf Xylylhydrazin.

Das Studium der Einwirkung des Acetessigesters auf die Hydrazine ist nach dem Bekanntwerden der interessanten Substanzen, deren Herstellung und Verhalten Ludwig Knorr[1] gefunden und in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben hat, sehr reizvoll geworden.

Während bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Acetessigester je nach dem Verhältnisse, in dem sie zu einander angewandt werden, drei verschiedene Substanzen, das Phenyl-, das Bisphenylmethylpyrazolon und ein Condensationsproduct mit zwei Acetessigesterresten erhalten werden, reagirt das Xylylhydrazin in jedem Mengenverhältnisse unter Bildung einer complicirteren Substanz, die dem zuletzt angeführten Condensationsproducte wahrscheinlich entspricht. Erst aus dieser Verbindung konnte ich das Xylylmethylpyrazolon und sein Methylderivat, das Xylylantipyrin darstellen.

Die schlechten Ausbeuten bei der Darstellung dieser Substanzen haben ihre Untersuchung bedeutend erschwert.

---

[1] Annalen, 238.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Erstes Reactionsproduct der Einwirkung des Acetessigesters auf *A*-Metaxylylhydrazin, $C_{32}H_{34}N_4O_4$.

Zur Darstellung dieser Substanz wandte ich nachstehendes Verfahren mit gutem Erfolge an. Einen Theil Xylylhydrazin brachte ich mit zwei Äquivalenten Acetessigester zusammen, wobei sich unter Wärmeentwicklung (60° C.) Wasser auszuscheiden begann. Nach kurzer Zeit brachte ich den Kolben in ein Ölbad und verband ihn mit einem Abflusskühler. Während der ersten Stunde, in der die Temperatur zwischen 110 bis 120° C. gehalten wurde, floss eine reichliche Menge Alkohol und Wasser neben nicht wenig Acetessigester über.

Derselbe wurde durch Verdünnen des Destillats mit Wasser und durch Abheben wiedergewonnen und dem Reactionsgemisch wieder zugefügt. Dadurch konnte ich die Ausbeute erhöhen, indem der zuerst mit den Wasserdämpfen übergehende Ester der Reaction nicht entzogen wurde. Dann erhitzte ich bei auf 140 bis 150° C. gehaltener Temperatur noch etwa zwei Stunden, bis die Masse beim Erkalten auf 80—100° zu einem braunrothen Kuchen erstarrte. Nachdem ich denselben mit etwas heissem Alkohol extrahirte, erhielt ich die Substanz als kleine Krystalle von unausgeprägter Form. Daneben war ein rother Farbstoff und in Salzsäure unlösliche Schmieren entstanden, von deren Untersuchung ich abstehen musste. Im Destillat konnte ausser Äthylalkohol und Wasser nichts nachgewiesen werden.

Die reine Substanz schmilzt bei 203° C.

In Alkohol und Xylol ist sie in der Hitze schwer, in Wasser, Äther, Benzol fast unlöslich. Sie scheint sehr schwache basische Eigenschaften zu besitzen. Von warmen concentrirten Säuren wird sie aufgenommen und auf Zusatz von Wasser wieder abgeschieden.

Gegen Fünffachchlorphosphor verhält sich die Substanz noch bei 180° indifferent. Die Einwirkung von freiem Chlor konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in Chloroform nicht versucht werden. Mit Natrium in alkoholischer Lösung gibt es neben zahlreichen harzigen Nebenproducten das Xylylmethylpyrazolon. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien, besser Salzsäure, im zugeschmolzenen Rohr auf 140° C. Mit Jod-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

methyl und Methylalkohol auf dieselbe Temperatur erhitzt, liefert es das Xylylantipyrin.

Nach dem Ergebniss vieler unter einander stimmender Analysen besitzt das Product die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}N_4O_4$, wonach es als ein Bispyrazolonderivat aufzufassen wäre. Bestimmtes über seine Bildungsweise und Constitution konnte ich nicht ermitteln, da der Körper weder substituirt, noch seine Abspaltungsproducte rein erhalten werden konnten.

Das war der Grund, der mich veranlasste, es bloss als „Erstes Reactionsproduct der Einwirkung des Acetessigesters auf *A*-Metaxylylhydrazin" zu bezeichnen und von einem anderen, die Constitution betreffenden Namen vorderhand abzustehen.

Zur Analyse reinigte ich die Substanz derart, dass ich sie in concentrirter Salzsäure löste und den auf Zusatz von Wasser abgeschiedenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte.

0·1979 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·5159 CO_2 und 0·116 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{34}N_4O_4$
C	71·09%	71·38%
H	6·5	6·3

0·1725 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·4512 CO_2 und 1006 H_2O.

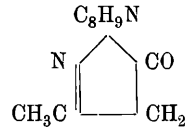
	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{34}N_4O_4$
H	6·48%	6·3 %
C	71·33	71·38

0·208 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 19·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 742 Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{34}N_4O_4$
N	10·6%	10·4%.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

A-Metaxylylmethylpyrazolon,



Es bildet sich aus der oben betrachteten Substanz, $C_{32}H_{34}N_4O_4$, durch Loslösen der beiden Pyrazolonringe und Abspaltung des zweiten Acetessigesterrestes. Dieser Vorgang findet sowohl durch Reduction mit Natrium in der alkoholischen Lösung, als auch durch Einwirkung von verdünnten Alkalien oder Säuren statt. Am zweckmässigsten wird hiezu verdünnte Salzsäure benützt. Man erhitzt das zuerst gebildete Condensationsproduct, $C_{32}H_{34}N_4O_4$, mit dem gleichen Gewichte concentrirter Salzsäure und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° innerhalb zweier Stunden. Beim Öffnen des Rohres entweicht ein mit grünlicher Flamme brennbares Gas, vielleicht ein Gemisch von CO_2 und CH_3CH_2Cl. Die Bildung von Chlormethyl bei dieser Reaction ist jedenfalls ausgeschlossen, da sonst das Xylyldimethylpyrazolon, Xylylantipyrin entstehen müsste, dessen Abwesenheit nachgewiesen wurde.

Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure durch Einengen befreit und der Rückstand mit viel kaltem Wasser aufgenommen. Nachdem man die hiebei sich ausscheidenden Harze durch Filtration entfernt hat, wird die nunmehr rothbraune Flüssigkeit neuerdings concentrirt, bis sich ölige Tropfen ausscheiden, die beim Erkalten zu einer braunen Masse erstarren. Dieselbe enthält das salzsaure Xylylmethylpyrazolon. Man löst es in Wasser, fügt noch etwas freie Salzsäure bei und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden.

Setzt man nun einen geringen Überschuss von Natriumacetat zu, so scheiden sich die Nebenproducte ab, während das Xylylmethylpyrazolon gelöst bleibt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung fällt es in Form von concentrisch gruppirten Nädelchen aus. Sollten sie jedoch noch nicht rein sein, so löst man sie in kohlensaurem Natron, filtrirt ab, versetzt die klare Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure und wiederholt die Methode der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Reinigung mit Natriumacetat. Die Ausbeute ist etwa 15% der Theorie.

0·1686 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·439 *g* CO_2 und 0·1094 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$
H.....	7·2 %	6·93%
C	71·07	71·2

0·1845 *g* Substanz gaben 22·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° C. und 746 Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$
N	13·68%	13·86%.

Das Xylylmethylpyrazolon bildet kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 159° C. In reinem Wasser vollkommen unlöslich, wird es von solchem, das viel Kochsalz oder Chlorkalium enthält, in der Hitze aufgenommen. In Alkohol, Äther und Benzol ist es zerfliesslich. Aus der Benzollösung wird es durch Petroleumäther gefällt. In seinem chemischen Verhalten gleicht das Xylylmethylpyrazolon vollkommen dem entsprechenden Derivat des Phenylhydrazins und besitzt wie dieses sowohl sauren und basischen Charakter. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, in kohlensauren unter Kohlensäureentwicklung. Als Base verbindet es sich mit Säuren, von denen das Ferrocyanat schwer löslich ist. Mit Essigsäure verbindet es sich nicht. Salpetrige Säure scheidet einen gelben harzigen Körper aus, der in verdünnter Säure unlöslich ist. In salzsaurer Lösung methylirt, gibt es Xylylantipyrin.

Eisenchlorid färbt eine Lösung von Xylylmethylpyrazolon violettroth. Fehling'sche Lösung wird von dieser Substanz und ihren Salzen reducirt.

Salzsaures Xylylmethylpyrazolon.

Dasselbe wurde durch Lösen des reinen Xylylmethylpyrazolons in verdünnter Salzsäure und Eindampfen gewonnen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es krystallisirt in zu Warzen vereinigten Prismen vom Zersetzungspunkt 185° C. In Wasser und Alkohol ist es zerfliesslich.

0·3745 *g* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0·2217 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2OHCl$
Cl	14·64%	14·88%

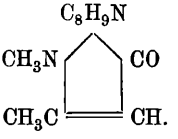
Ferrocyanat $(C_{12}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$.

Auf Zusatz von Ferrocyankalium zur Lösung des Hydrochlorats oder von freier Ferrocyanwasserstoffsäure zur ammoniakalischen Lösung des Xylylmethylpyrazolon scheidet sich das saure ferrocyanwasserstoffsaure Salz in weissen Krystallen ab. Auf letzterem Wege dargestellt, wurde es der Analyse unterworfen. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich. Beim Erhitzen erleidet es rasch Zersetzung.

0·3096 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·0396 *g* Fe_2O_3.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$
Fe	9·03%	8·98%

A-Metaxylyl(2.3)dimethylpyrazolon oder Xylylantipyrin,



Dasselbe wird durch Erhitzen des ersten Reactionsproductes der Einwirkung von Acetessigester auf *A*-Metaxylylhydrazin mit Salzsäure oder Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gewonnen. Die Reaction vollzieht sich während zweier Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 130° C. Die Operation mit Jodmethyl ist vorzuziehen.

Der Röhreninhalt wird am Wasserbade von den flüchtigen Bestandtheilen befreit und mit verdünnter Salzsäure aufge-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nommen. Nachdem man von den Nebenproducten abfiltrirt, wird eingeengt und der Rückstand mit viel Wasser aufgenommen.

Die Lösung wird durch Zinnchlorür und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff gereinigt und nochmals eingedampft. Man wiederholt das Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser nun so lange, bis sich das salzsaure Xylylantipyrin in lichten Krystallen abscheidet. Diese werden in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung in Eis gekühlt und mit überschüssiger Soda versetzt. In der Kälte bleibt das freie Xylilantipyrin in Wasser gelöst, während sich die Nebenproducte ausscheiden. Beim Erhitzen der filtrirten Lösung scheidet sich das Xylylantipyrin als ölige Schichte aus und wird noch warm mit Benzol ausgeschüttelt. Aus wenig Benzol wird es durch Petroleumäther gefällt. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Ligroin um. Es bildet kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 113° C.

0·1599 *g* bei 105° getrockneter Substanz, im offenen Rohre mit Kupferoxydasbest verbrannt, gaben 0·4233 *g* CO_2 und 0·112 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O$
C	72·18%	72·2%
H...	7·7	7·4

0·1899 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 23 *cm³* Stickstoff bei 20° C. und 744 Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O$
N.....	13·03%	12·9%

Das Xylylantipyrin krystallisirt in Nadeln, die in Alkohol Äther und Benzol leicht, in Benzin sehr schwer löslich sind. Während die Löslichkeit fast aller Körper mit der Temperaturerhöhung wächst und bei Temperaturerniedrigung sich vermindert, findet beim Xylylantipyrin in wässeriger Lösung gerade das Gegentheil statt. In kaltem Wasser ist es löslich, aus heissem fällt es heraus. Je nach der Concentration der Lösung findet die Ausscheidung bei höherer oder niedrigerer Temperatur statt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Eine concentrirte eiskalte Lösung scheidet das Xylylantipyrin schon bei Zimmertemperatur ab, eine verdünnte erst bei 70—80° C. Durch diese Eigenschaft ist es möglich, das Xylylantipyrin mit Sicherheit qualitativ nachzuweisen. Man versetzt zu diesem Zwecke eine saure Lösung mit kohlensaurem Natron in der Kälte; scheidet sich beim gelinden Erwärmen eine weisse Ölschichte ab, so kann man von der Anwesenheit des Xylylantipyrins überzeugt sein. Das Xylyldimethylpyrazolon bildet mit Säuren Salze, die schwer krystallisirt zu erhalten sind. Aus diesen Verbindungen wird es durch essigsaures Natron nicht abgeschieden (Unterschied vom Xylylmethylpyrazolon).

Das HCl-Salz bildet, aus wässeriger Lösung eingedampft, längliche Prismen vom Zersetzungspunkt 112° C., die der Formel $C_{13}H_{16}N_2OHCl+2H_2O$ entsprechen.

0·2023 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·401 *g* CO_2 und 0·1347 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2OHCl+2H_2O$
C	54·07%	54·08%
H.....	7·4	7·34

0·3562 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·176 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	12·27%	12·30%

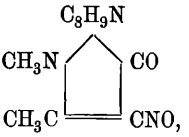
Das HCl-Salz ist in Wasser und Alkohol zerfliesslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Ather in kleinen wasserfreien Krystallen vom Schmelzpunkt 95° gefällt.

Auf Zusatz von salpetrigsauren Alkalien scheidet sich aus concentrirten Lösungen des neutralen salzsauren Xylylantipyrin ein blaugrüner Niederschlag aus, in verdünnten Lösungen entsteht bloss eine blaugrüne Färbung.

Mit Eisenchlorid versetzt, liefert das Xylylantipyrin violettrothe Färbung. Fehling'sche Lösung wird durch diese Substanz reducirt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

A-Metaxylylnitrosoantipyrin,



wird auf Zusatz von salpetrigsauren Alkalien zur concentrirten Lösung des salzsauren Antipyrins in Form von blaugrünen Krystallen gefällt. Aus Alkohol und Äther erhält man sie in Form grüner, metallisch glänzender Nadeln. Die blaue Verbindung dürfte Krystallwasser enthalten. In Wasser ist die Nitrosoverbindung schwer, in Alkohol leicht löslich und wird aus letzterem durch Äther gefällt. Die Substanz zeigt ein basisches Verhalten. Sie wird von Säuren aufgenommen und durch Alkalien abgeschieden. Sie gleicht somit vollkommen dem Nitrosoantipyrin, $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

0·1797 *g* im Vacuum getrocknete Substanz gaben 28 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° C. und 742 *mm* Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3O_2$
N.....	17·38%	17·08%.

Eine ausführlichere Untersuchung möge mir vorbehalten bleiben.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2b

Autor(en)/Author(s): Klauber Alfred

Artikel/Article: Über die Eigenschaften des a-Metaxylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester. 241-250