

Malonsäureäther der Fall ist. Diese Eigenschaft verschwindet jedoch, sobald der Sauerstoff herausgenommen und durch Stickstoff ersetzt wird, wie aus dem Verhalten der erwähnten Hydrazinverbindungen hervorgeht.

Aus dem mitgetheilten ergibt sich ferner, dass die Bildung von Diketonen aus den ein Säureradikal enthaltenden Substitutions-Produkten des Acetessigäthers in der aromatischen Reihe eine allgemeine Reaktion ist.

Wir beabsichtigen, dieselbe auch in der Fettgruppe zu untersuchen.

419. Emil Fischer und Friedrich Jourdan: Ueber die Hydrazine der Brenztraubensäure.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Hydrazine vereinigen sich ähnlich dem Hydroxylamin mit den Ketonen unter Abspaltung von Wasser. Einige der einfachen Verbindungen sind bereits von Hrn. Reisenegger¹⁾ beschrieben. Diese Reaktion ist, wie der Eine von uns¹⁾ schon angedeutet, und wie jetzt durch eine Reihe von Arbeiten im hiesigen Laboratorium festgestellt ist, ebenso allgemein, wie man es für das Hydroxylamin durch die schönen Untersuchungen von Victor Meyer erfahren hat; sie gilt für die primären und sekundären Hydrazine der fetten und aromatischen Gruppe und in gleicher Weise für alle einfachen und den grössten Theil der complicirteren Ketone und Diketone. Besonders schön und ausgezeichnet durch ihre merkwürdigen Umwandlungen sind die betreffenden Verbindungen der Ketonensäuren, welche ausserordentlich leicht beim Vermischen der Säuren und Hydrazine in neutraler oder saurer Lösung entstehen und von denen wir zunächst die Verbindungen der Brenztraubensäure mit dem Phenyl- und Methylphenylhydrazin ausführlicher untersucht haben.

Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Brenztraubensäure und Phenylhydrazin vereinigen sich so heftig, dass bei grösseren Mengen totale Zersetzung des Reaktionsproduktes eintritt. Man thut deshalb gut, beide Substanzen mit dem fünffachen Volumen Aether zu verdünnen, und unter guter Abkühlung langsam in molekularen Mengenverhältnissen zu vermischen. Die Phenylhydrazin-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 661.

brenztraubensäure scheidet sich dabei sofort als schwach gelbes Krystallpulver ab, welches mit Aether gewaschen chemisch rein ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus siedendem Alkohol krystallisiert die Verbindung beim Erkalten in harten, schwachgelben, glänzenden Nadeln von der Formel $C_9H_{10}N_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	60.6	60.68 pCt.
H	6.16	5.62 >
N	16.1	15.73 >

Die Verbindung schmilzt bei 169° unter Gasentwicklung, ist leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. In ätzendem und kohlen saurem Alkali löst sie sich leicht. Das Natronsalz ist in überschüssiger, concentrirter Natronlauge schwer löslich und kann ohne Veränderung damit gekocht werden.

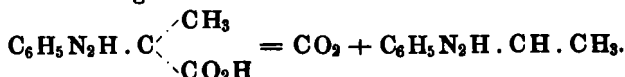
Die Bildung der Phenylhydrazinbrenztraubensäure findet ebenso leicht in wässriger, in essigsaurer und schwach salzsaurer Lösung statt. Sie scheidet sich dabei als blassgelber, voluminöser, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag ab. Die Reaktion erfolgt so leicht und sicher, dass man mit Hilfe derselben die Brenztraubensäure auch in stark verdünnten und durch andere Substanzen verunreinigten Lösungen nachweisen kann. Zu dieser Probe bedient man sich am besten des salzsauren Phenylhydrazins, nachdem die Flüssigkeit schwach angesäuert ist. Eine einprocentige Lösung von Brenztraubensäure giebt mit diesem Reagens nach wenigen Augenblicken eine Trübung, und in einigen Minuten scheidet sich ein beträchtlicher, voluminöser, krystallinischer Niederschlag ab. Man braucht denselben nur abzufiltriren, aus wenig heissem Wasser oder Alkohol umzukrystallisiren und nach dem Trocknen den Schmelzpunkt zu bestimmen. Man kann so in kürzester Zeit geringe Mengen von Brenztraubensäure mit voller Sicherheit nachweisen.¹⁾

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt die Säure in Kohlensäure und eine indifferente ölige Substanz, welche in Wasser schwer löslich und durch heisse, verdünnte Schwefelsäure in Phenylhydrazin und Acetaldehyd gespalten wird und demnach identisch ist mit dem

¹⁾ Dasselbe gilt für die Phenylglyoxylsäure, welche von Hrn. Elbers ausführlich untersucht wird. Dieselbe giebt noch in der Verdünnung 1:1500 mit salzsaurem Phenylhydrazin einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der durch den Schmelzpunkt leicht identificirt werden kann.

Will man dieselbe Reaktion zum Nachweis der Lävulinsäure benutzen, so benutzt man eine essigsaurer Lösung von Phenylhydrazin, da freie Mineralsäuren die Bildung des Hydrazinderivats verhindern. Auch dieses Produkt ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt. E. Fischer.

Aethylidenphenylhydrazin.¹⁾ Die Spaltung erfolgt im Wesentlichen nach der Gleichung:



Während die Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen durch Säuren sehr leicht in ihre Componenten gespalten werden, ist die Hydrazinbrenztraubensäure selbst gegen Mineralsäuren auffallend beständig. Sie kann mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure ohne Veränderung gekocht werden.²⁾ In alkoholischer Lösung wird sie dadurch ätherificirt. Erhitzt man z. B. die Säure mit 10procentiger alkoholischer Schwefelsäure 3—4 Stunden zum Sieden, so verschwindet sie vollständig, und auf Zusatz von Wasser fällt der Aether krystallinisch aus. Derselbe kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden und hat die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CO}_2 \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.0	64.08 pCt.
H	7.0	6.8

Der Aether schmilzt bei 114—115°, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und ist in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Durch Kochen mit concentrirtem Alkali wird er glatt in die Säure zurückverwandelt.

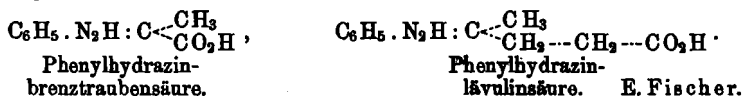
Durch Kochen mit starker Salz- oder Schwefelsäure wird die Phenylhydrazinbrenztraubensäure allerdings zersetzt; aber der Vorgang ist ziemlich complicirt. Phenylhydrazin wird nur wenig dabei gebildet, der grösste Theil verwandelt sich in dunkel gefärbte, harzige Produkte.

Durch Natriumamalgam wird die Phenylhydrazinbrenztraubensäure leicht reducirt. Als Hauptprodukt entsteht, wenn man in kalter, verdünnter Lösung arbeitet und das Natriumamalgam langsam zufügt, die um 2 Wasserstoffe reichere

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 136.

²⁾ Ebenso verhält sich die Verbindung von Phenylhydrazin mit Phenylglyoxylsäure; dagegen wird das entsprechende Derivat der Lävulinsäure durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht in die Componenten gespalten.

Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist also stark beeinflusst durch die Stellung des Carboxyls zu dem Kohlenstoff, welcher mit der Hydrazingruppe verknüpft ist, wie folgende Formeln zeigen:





Als Nebenprodukt wurde Anilin beobachtet. Zur Isolirung der Säure wird die alkalische Lösung so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der weisse, voluminöse Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet dieselbe weisse, sehr feine Nadeln.

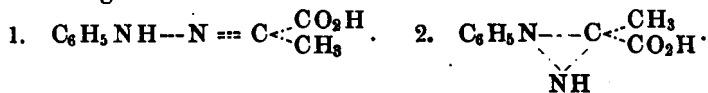
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
C	59.8	60.0 pCt.
H	7.0	6.67 »

Die Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 152—153°. Sie ist in kaltem Alkohol, Aether und Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol bedeutend leichter löslich. Leicht löst sie sich in Alkalien und starker Salzsäure.

Durch Oxydationsmittel wird sie leicht angegriffen. In alkalischer Lösung reducirt sie Quecksilberoxyd und Kupfersalze. Durch ammoniakalische Kupferlösung wird sie in der Kälte glatt in Phenylhydrazinbrenztraubensäure zurückverwandelt.

Constitution der Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Nach dem Verhalten der gewöhnlichen Ketone gegen die Hydrazinbasen ist es sehr wahrscheinlich, dass der Ketonsauerstoff mit dem Wasserstoff der Hydrazingruppe als Wasser austritt und dadurch eine Verkuppelung des Ketonkohlenstoffs mit der Stickstoffgruppe erfolgt. Dies kann jedoch in zweierlei Weise stattfinden, wie folgende beide Formeln zeigen:



Dass das Methyl der Brenztraubensäure bei dem Vorgang nicht betheilig ist, beweist das Verhalten der Phenylglyoxylsäure, welche mit dem Phenylhydrazin ein ganz ähnliches Produkt liefert.

Um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, haben wir das Verhalten der Brenztraubensäure zu Methylphenylhydrazin geprüft. Auch hier entsteht in ähnlicher Weise durch Wasserabspaltung eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{N} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, aber die

letztere zeigt sonderbarer Weise gegen Mineralsäuren ein ganz anderes Verhalten als die Verbindung des Phenylhydrazins.

Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure.

Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen von Brenztraubensäure mit einer schwach salzsauren Lösung von Methylphenylhydrazin in gelblich gefärbten Oeltropfen ab, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Sie wird von Aether leicht aufgenommen und daraus durch Ligroin in schwach gelben Nadeln abgeschieden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$
C	62.64	62.5 pCt.
H	6.6	6.25 »
N	14.7	14.58 »

Die Säure wird bei 70° weich und schmilzt bei 78°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Wasser. Beim längeren Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, ist dagegen in alkalischer Lösung auch in der Wärme beständig.

Sehr merkwürdig ist ihr Verhalten gegen Säuren. Erwärmt man dieselbe langsam mit zehncprocentiger Salzsäure, so färbt sie sich rothgelb und geht dann in Lösung. Beim stärkeren Erhitzen verschwindet die Färbung und es erfolgt die Abscheidung von farblosen, feinen Nadeln, deren Menge sich beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser noch bedeutend vermehrt. In der sauren Flüssigkeit sind jetzt beträchtliche Mengen von Ammoniak enthalten. Die neue Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in farblosen Nadeln, welche bei 206° schmelzen. Sie destillirt unzersetzt, ist leicht löslich in Natronlauge, Ammoniak, kohlsaurem Natron und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Nach verschiedenen Analysen scheint die Verbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_2$ zu haben. Sie würde mithin aus der Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure durch einfache Abspaltung von Ammoniak entstehen:



Dieser Vorgang ist so merkwürdig, dass wir einstweilen es nicht wagen, eine Erklärung desselben zu geben. Jedenfalls ist die neue Säure ein Repräsentant einer merkwürdigen Körperklasse, für welche Analogieen bis jetzt fehlen.