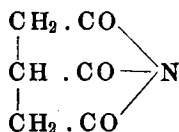


Beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge lassen sich noch kleine Mengen Amid gewinnen. Auf Aminsäuren, welche höchst wahrscheinlich auch entstehen, ist bis jetzt nicht geprüft worden.

Es wird interessant sein, das Verhalten des Amids beim Erhitzen für sich, sowie mit Schwefelsäure zu studiren, denn die Gewinnung eines Tricarballylamidimids und vielleicht auch eines Nitrils von der Constitution:



entweder aus dem Triamid oder aus den noch unbekanntem Aminsäuren dürfte ein gewisses theoretisches Interesse beanspruchen.

Bonn, den 7. November 1889.

523. Arnold Reissert und W. Kayser: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Oxysäuren und deren Ester.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLVIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Reissert.)

Am Schluss einer am 10. August dieses Jahres publicirten Abhandlung hat der Eine von uns ¹⁾ (R.) erwähnt, dass wir mit dem Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxysäuren beschäftigt seien. Eine im letzten Heft dieser Berichte erschienene Mittheilung der HHrn. E. Fischer und Passmore ²⁾, welche über einen ähnlichen Gegenstand handelt, veranlasst uns, unsere bisherigen Resultate, sowie die Richtung, in der wir weiter zu arbeiten beabsichtigen, schon jetzt darzulegen, um etwaigen Collisionen unseres Arbeitsgebietes mit dem der genannten Forscher vorzubeugen.

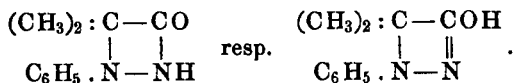
Den Ausgangspunkt unserer Versuche bildete eine vor mehreren Jahren veröffentlichte Mittheilung des Einen von uns: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Cyanhydrine von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Aceton ³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2293.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2728.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1451.

Die in der citirten Abhandlung beschriebenen α -Phenylhydrazido-säuren schienen uns einiges Interesse zu bieten, weil sie mehr oder weniger die Neigung zeigen, unter Wasserabspaltung in innere Anhydride überzugehen, welche einen aus 2 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen gebildeten ringförmigen Complex enthalten. Eine solche Anhydridbildung findet z. B. bei der α -Phenylhydrazidoisobuttersäure schon spontan statt, wenn man diese Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen sucht. Das entstehende Product hat, wie l. c. näher nachgewiesen, die folgende Constitution:

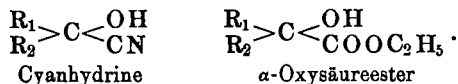


Wir haben uns nun zunächst mit der bereits bekannten α -Phenylhydrazidopropionsäure beschäftigt, um zu untersuchen, ob auch diese Säure die Fähigkeit einer derartigen inneren Anhydridbildung besitzt.

α -Phenylhydrazidopropionsäureäther aus Phenylhydrazin und Milchsäureäther.

Da die früher ¹⁾ beschriebene Gewinnungsmethode der in Rede stehenden Säure keine ganz einfache ist, so glaubten wir auf einem anderen Wege schneller zum Ziele zu gelangen.

Die verhältnissmässig leichte Ersetzbarkeit der Hydroxylgruppe in den von Aldehyden und Ketonen abgeleiteten Cyanhydrinen durch den einwerthigen Hydrazinrest $\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$, deren Ursache offenbar in der elektronegativen Natur der Cyangruppe zu suchen ist, legte den Gedanken nahe, auch die diesen Cyanhydrinen ähnlich constituirten Ester von α -Oxysäuren auf ihre Reactionsfähigkeit gegen Phenylhydrazin zu untersuchen. Eine Nebeneinanderstellung der allgemeinen Formeln der besprochenen Körper wird diesen Gedanken deutlicher zur Anschauung bringen:



Um zu dem Äther der α -Phenylhydrazidopropionsäure zu gelangen, haben wir gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Milchsäureäthyläther über freiem Feuer am Rückflusskühler mehrere Stunden miteinander erhitzt. Ein beträchtlicher Theil der Reagentien blieb dabei unverändert und konnte auch weder durch längeres Erhitzen, noch durch Steigerung der Temperatur bis auf 180° in Reaction gebracht werden. Da sich das entstandene Product nur sehr schwer von dem unveränderten Milchsäureäther trennen liess, so wurde die

¹⁾ l. c.

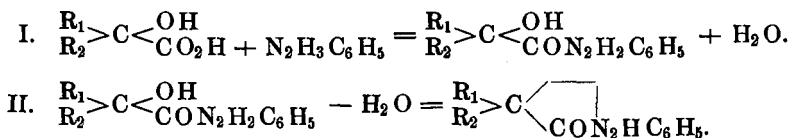
gesamnte Flüssigkeit einige Stunden mit Kalilauge gekocht. Aus der erkalteten und durch Ausschütteln mit Aether vom Phenylhydrazin getrennten Flüssigkeit schied sich beim Versetzen mit Salzsäure eine gelbe Krystallmasse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 187° und alle Eigenschaften der α -Phenylhydrazidopropionsäure zeigte.

Analyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	60.00	59.67 pCt.
H ₁₂	12	6.67	6.29 »
N ₂	28	15.56	— »
O ₂	32	17.77	— »
	180	100.00	

Die beschriebene Reaction führt also in der That zur Entstehung der gesuchten Säure, doch sind die Ausbeuten, wie schon angedeutet wurde, zu gering, um diese Methode zur Gewinnung grösserer Mengen des Productes geeignet erscheinen zu lassen.

Wir schlugen daher einen anderen Weg zur Darstellung der gesuchten anhydridartigen Körper ein. Einen solchen glaubten wir in der Einwirkung des Phenylhydrazins auf α -Oxysäuren und Behandeln der zu erwartenden Phenylhydrazide mit wasserentziehenden Mitteln zu finden. Die Reaction sollte also in den folgenden 2 Phasen verlaufen:



Unsere Erwartung in der angedeuteten Richtung hat sich zwar nicht erfüllt, doch sind wir zu einigen bemerkenswerthen Resultaten gelangt, welche wir in Folgendem mittheilen.

α -Oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und α -Oxyisobuttersäure werden im Luftbade bei 150—160° so lange erhitzt, bis die geschmolzene Masse aufgehört hat, zu schäumen. Während der Reaction entweichen Wasserdämpfe. Beim Erkalten der Schmelze erhält man das Reactionsproduct in braunrothen Krystallen, welche nach dem Waschen mit Aether rein weiss werden und aus Wasser umkrystallisirt flache breite Nadeln vom Schmelzpunkt 151—152° bilden.

Die Analyse zeigt, dass dem Körper die Formel C₁₀H₁₄N₂O₂ zukommt, dass er sich mithin aus den Componenten unter Austritt eines Moleküls Wasser gebildet hat.

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₀	120	61.86	61.87	61.55	—	
H ₁₄	14	7.22	7.58	7.33	—	›
N ₂	28	14.43	—	—	14.43	›
O ₂	32	16.49	—	—	—	›
	194	100.00.				

Der Körper löst sich ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und ist fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. In Säuren und Alkalien löst er sich in der Hitze und fällt beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus. Löst man die Verbindung in concentrirter Schwefelsäure und fügt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine violettrothe Färbung, eine Reaction, welche als charakteristisch für die Phenylhydrazide von Carbonsäuren angesehen wird.

Trotz der letztgenannten Reaction, welche übrigens nicht auf die Phenylhydrazide beschränkt zu sein scheint¹⁾, ist die beschriebene Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht als ein normales Hydrazid anzusehen. Alle bisher dargestellten, in diese Körperklasse gehörigen Verbindungen zeigen die Eigenschaft durch Alkalien, ja sogar schon durch Barytwasser leicht in ihre Componenten gespalten zu werden, die in Rede stehende Verbindung dagegen erleidet diese Spaltung selbst nicht bei mehrstündigem Kochen mit stärkster Kalilauge. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr wird sie verändert, doch konnten keine fassbaren Producte ausser Phenol erhalten werden. Phenylhydrazin oder Oxyisobuttersäure bildet sich auch hierbei nicht.

Löst man das α -Oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid in viel verdünnter Schwefelsäure und fügt eine Lösung von Kaliumnitrit hinzu, so fällt ein Niederschlag aus, welcher in Wasser sehr schwer löslich ist, sich dagegen leicht in wässerigen Alkalien und Säuren auflöst. Durch wiederholtes Lösen in Alkalilauge und genaues Neutralisiren mit Schwefelsäure gelingt es leicht, die Verbindung rein zu erhalten. Dieselbe schmilzt ungenau bei 96—98° und ist äusserst leicht zersetzlich. Die Analyse zeigte, dass bei dieser Reaction eine Nitroso-Gruppe an die Stelle eines Wasserstoffatoms der Stammsubstanz getreten ist, wir bezeichnen daher das Product als Nitroso- α -oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₀	120	53.81	53.63	—	
H ₁₃	13	5.83	6.25	—	›
N ₃	42	18.83	—	18.58	›
O ₃	48	21.53	—	—	›
	223	100.00.			

¹⁾ Vergl. W. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 246, 320.

Eine Aufklärung über die Constitution des Condensationsproductes aus Phenylhydrazin und α -Oxyisobuttersäure ist durch die bisher ausgeführten Versuche nicht erreicht worden, doch lässt sich aus der Bildung eines Nitrosoproducts sowie aus der ausserordentlichen Resistenzfähigkeit des Körpers gegen reducirende Agentien mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass hier kein Azokörper vorliegt.

Eine Reihe von Versuchen zur weiteren Wasserabspaltung aus der in Rede stehenden Verbindung führte zu keinem Resultate. Concentrirte Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid lieferten keine fassbaren Producte, während Essigsäureanhydrid selbst bei höheren Temperaturen den Körper unverändert liess, was um so mehr auffallen muss, da derselbe zur Bildung eines Nitrosoproducts sich befähigt zeigte.

Mandelsäurepseudophenylhydrazid.

Die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Mandelsäure verläuft ganz analog der oben beschriebenen Einwirkung des Phenylhydrazins auf α -Oxyisobuttersäure. Das Product bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt weiche, weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 182° . Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$ übereinstimmen:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C_{14}	168	69.42	69.40	—	
H_{14}	14	5.79	6.08	—	>
N_2	28	11.57	—	11.54	>
O_2	32	13.22	—	—	>
	242	100.00.			

Die Verbindung zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die oben beschriebene, nur ist sie in Wasser selbst beim Kochen fast unlöslich. Sie giebt die Farbenreaction der Phenylhydrazide. Eine Spaltung in die Componenten wurde auch hier durch Kochen mit Kalilauge nicht bewirkt, sondern es krystallisirte die unveränderte Substanz aus.

Anders als in den beschriebenen Versuchen verlief die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Milchsäure, indem hier die Bildung eines Körpers von der Formel des Milchsäurephenylhydrazids nicht eintrat. Die Schmelze bestand selbst nach längerem Erhitzen nur aus milchsaurem Phenylhydrazin.

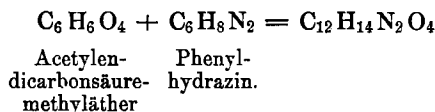
Wir beabsichtigen die beschriebenen Verbindungen noch näher zu untersuchen, um womöglich ihre Constitution aufzuklären, gleichzeitig haben wir die α -Phenylhydrazidopropionsäure nach der von dem Einen von uns angegebenen Methode in grösserer Menge dargestellt, um deren Fähigkeit, ein inneres Anhydrid zu bilden, durch erneute Versuche zu prüfen.

524. Eduard Buchner: Acetylendicarbonsäureäther und Phenylhydrazin.

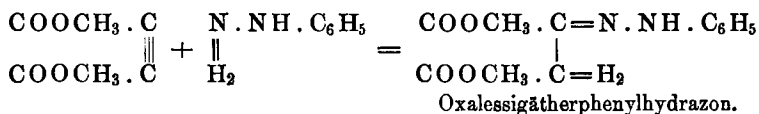
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. November.)

Acetylendicarbonsäureäther verbindet sich mit Phenylhydrazin unter beträchtlicher Wärmeentwicklung nach der Gleichung:



Das gut krystallisirende Additionsproduct ist, wie die Untersuchung ergeben hat, nichts anderes, als das Phenylhydrazon des Oxaleessigäthers, so dass die Reaction in folgender Weise formulirt werden kann:



Der Vorgang lässt sich vollkommen der Ueberführung von Acetylen in Aldehyd¹⁾, von Phenylpropionsäureäther in Benzoylessigäther²⁾ u. s. w. an die Seite stellen. Werden hier die Elemente des Wassers (wenn auch nicht unmittelbar, sondern mit Hülfe von Zwischengliedern) an die beiden dreifach gebundenen Kohlenstoffatome angelagert, so im vorliegenden Falle Phenylhydrazin.

In der That gelingt es auch Acetylendicarbonsäureäther in Oxaleessigäther überzuführen. Hierzu wird die Lösung des Aethers in concentrirter Schwefelsäure einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt

¹⁾ Berthelot, Compt. rend. L, 805; Lagermarck und Eltekoff, diese Berichte X, 637; Kutscheroff, diese Berichte XVII, 28.

²⁾ v. Baeyer, diese Berichte XVI, 2128.