

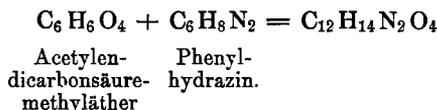
Wir beabsichtigen die beschriebenen Verbindungen noch näher zu untersuchen, um womöglich ihre Constitution aufzuklären, gleichzeitig haben wir die  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure nach der von dem Einen von uns angegebenen Methode in grösserer Menge dargestellt, um deren Fähigkeit, ein inneres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

**524. Eduard Buchner: Acetylendicarbonsäureäther und Phenylhydrazin.**

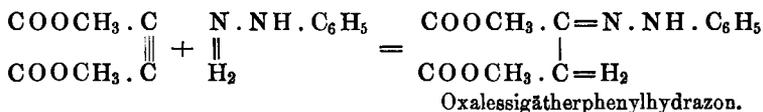
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(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 Aldehyd<sup>1)</sup>, von Phenylpropionsäureäther in Benzoylessigäther<sup>2)</sup> 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

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

<sup>2)</sup> v. Baeyer, diese Berichte XVI, 2128.

(bei gewöhnlicher Temperatur ist auch nach 24 Stunden keine Einwirkung zu bemerken), wobei allerdings eine geringe Gasentwicklung eintritt. Das Product, durch Giessen auf Eis, Aufnehmen in Aether und Waschen mit Wasser isolirt, riecht noch nach unverändertem Acetylendicarbonsäureäther, giebt aber in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die charakteristische Rothfärbung und in wässrig-alkoholischer Lösung mit Kupferacetat einen hellgrünen Niederschlag, das Kupfersalz; ein Theil des Acetylendicarbonsäureäthers ist also ohne Zweifel in Oxalessigäther übergegangen.

Zur Darstellung des Oxalessigätherphenylhydrazons aus Acetylendicarbonäther eignet sich folgende Methode: 3 g Acetylendicarbonsäuremethyläther werden in dem vierfachen Gewicht reinen Aethers gelöst und unter Abkühlung nach und nach 2.3 g Phenylhydrazin (1 Molekül auf 1 Molekül) zugefügt. Die Selbsterwärmung ist anfangs so stark, dass der Aether zu sieden beginnt. Nach einiger Zeit verjagt man den grössten Theil des Lösungsmittels; beim Absaugen hinterbleiben direct 4.5 g nur schwach gelb gefärbte Krystalle (85 pCt. der Theorie); auch aus der ätherischen Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen isoliren. Die Substanz wird für die Analyse nochmals in kochendem Methylalkohol gelöst und daraus durch Wasser gefällt.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
C	57.61	57.54 pCt.
H	5.60	5.57 »
N	11.20	11.23 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessiglösung bestätigte die Formel  $C_{12}H_{14}N_2O_4$ .

In 100 Theilen Eisessig gelöst	Gefrierpunkts- erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_4$
0.5858	0.09	254	—
1.342	0.20	262	250
1.885	0.288	255	—

Der Körper, Oxalessigdimethylätherphenylhydrazon, wie bewiesen werden wird, schmilzt bei  $118^{\circ}$ <sup>1)</sup>. Sehr leicht löslich in kochendem Methylalkohol und daraus durch Wasser in Oeltröpfchen fällbar, die sich aber bald in fast farblose, schimmernde Blättchen verwandeln. Nicht sehr leicht löslich in Aether.

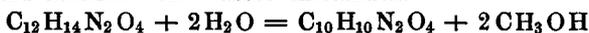
<sup>1)</sup> Schmelzpunkt des entsprechenden Diäthyläthers:  $76-78^{\circ}$ . W. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 246, 320.

Reducirt Fehling's Lösung selbst beim Erwärmen nicht und ebenso wenig nach Kochen mit Salzsäure; spaltet also kein Phenylhydrazin ab, wie die Säurehydrazide<sup>1)</sup>. Die röthlich gelbe Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Bichromat intensiv violettroth gefärbt, eine Reaction, welche den Säurephenylhydraziden<sup>2)</sup>, aber auch dem Oxalessigdiäthylätherphenylhydrazon<sup>3)</sup> eigenthümlich ist.

Entscheidung für die Constitution des Körpers bringt sein Verhalten beim Verseifen. Kochen mit Natronlauge oder mit verdünnten Säuren führt zum nämlichen Product, einer farblosen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Säure, die bei 110° getrocknet wurde.

Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$	Gefunden
C 58.82	58.94 pCt.
H 3.92	4.19 »
N 13.73	13.68 »

Die Verbindung ist also aus dem Additionsproduct durch Verseifung und Austritt von Wasser entstanden.



Doch darf dieselbe nicht als einfaches Anhydrid einer Dicarbonsäure aufgefasst werden, was abgesehen von der Entstehungsweise auch aus der stark sauren Reaction der Lösung in Alkohol oder Aether hervorgeht. Offenbar bleibt eine Carboxylgruppe bei der Wasserabspaltung intact.

Genau dieses Verhalten zeigen nun die Phenylhydrazone von  $\beta$ -Ketonsäuren, indem sie unter Wasseraustritt in Pyrazolonderivate übergehen. Bei zweibasischen Ketonsäuren betheiligt sich nur die eine Carboxylgruppe an dieser Reaction. Speciell geht Oxalessigdiäthylätherphenylhydrazon beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure,  $C_{10}H_8N_2O_3$ , über<sup>4)</sup>, eine Säure, mit welcher die beschriebene nicht nur gleiche empirische Zusammensetzung, sondern auch alle Eigenschaften gemein hat.

Die durch Verseifen des Additionsproductes erhaltene Säure,  $C_{10}H_8N_2O_3$ , zersetzt sich beim Erhitzen unter Gelbfärbung bei 240—250° und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 263°; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem in farblosen Nadeln.

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 130; Just, diese Berichte XIX, 1202.

<sup>2)</sup> Bülow, Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

<sup>3)</sup> W. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 246, 320.

<sup>4)</sup> W. Wislicenus, a. a. O.

Die Salze mit den Schwermetallen, erhalten aus dem von überschüssiger Base im Vacuum über Schwefelsäure befreiten Ammonsalz, entsprechen der Formel  $C_{10}H_6N_2O_3Me_{12}$ , wie es bei einer Pyrazolonmonocarbonsäure zu erwarten ist. Das farblose, sehr beständige Silbersalz fällt in der Kälte flockig, in der Wärme aber in guter Form aus.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{10}H_7N_2O_3Ag$	für $C_{10}H_6N_2O_3Ag_2$	
Ag	34.73	51.67	51.46 pCt.

Kupfersulfat giebt einen braunen, sehr voluminösen Niederschlag. (Anders wirkt Kupferacetat, welches zunächst nur eine braune bis grünliche Färbung verursacht; nach einiger Zeit scheidet sich ein Körper in gelbbraunen, glitzernden Nadeln aus, welcher noch nicht näher untersucht wurde).

In rauchender Salpetersäure löst sich die Verbindung  $C_{10}H_8N_2O_3$  mit rother Farbe. Mit salpetriger Säure behandelt giebt sie ein scharlachrothes Product. Wird endlich die wässrige kochende Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich ein schwarzblauer, in Chloroform unlöslicher Farbstoff aus.

Ganz dieselben Eigenschaften, dieselben Farbreactionen kommen der Säure von W. Wislicenus zu.

Es besteht somit kein Zweifel, die vorliegende Säure ist 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure und daraus folgt die Identität des Additionsproductes von Acetylendicarbonsäureäther und Phenylhydrazin mit Oxalessigdimethylätherphenylhydrazon.

Hydrazinhydrat reagirt mit Acetylendicarbonäther unter Verpuffung <sup>1)</sup>; Anilin führt unter Wärmeentwicklung zu einem krystallisirten Product.

Ich beabsichtige noch, die Einwirkung einiger anderer Körper, z. B. von Natriummalonäther auf Acetylendicarbonsäureäther zu untersuchen.

---

<sup>1)</sup> Gütige Privatmittheilung von Dr. Th. Curtius.

---