

288. R. Burmeister und A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

[Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.]

Obgleich wir unsere Untersuchung über die Einwirkung der genannten Verbindungen aufeinander, die zu einer Reihe wohl charakterisirter Körper geführt hat, noch nicht beendet haben, scheint es uns in Hinsicht auf die Abhandlung von R. Meyer¹⁾ über Benzolazomalonsäure, sowie auf die von A. Reissert und W. Kayser²⁾ über Phenylhydrazidoessigsäure zweckmässig zu sein, die von uns erhaltenen Resultate schon jetzt zu veröffentlichen, um uns die Ausarbeitung dieses Gebietes zu sichern.

Vermischt man 3 Moleküle Phenylhydrazin mit 1 Molekül Chlormalonsäureester, so bemerkt man schon nach kurzer Zeit unter schwacher Wärmeentwicklung die Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, indem gleichzeitig unter Aufschäumen langsam Stickgas entweicht. Nach etwa 2 Tagen ist die Reaction der Hauptsache nach beendet; man saugt nun die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin ab, wäscht wiederholt mit Aether und schüttelt dann die ätherische Flüssigkeit einige Mal mit wässriger verdünnter Salzsäure aus. Die Aetherlösung wird daraus verdampft und der Rückstand, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt, erst mit Petroleumäther, dann mit Aether gewaschen. Man erhält so eine nicht unbeträchtliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers, der durch Umkrystallisiren aus heissem Aether gereinigt wird. Derselbe bildet dann farblose Nadeln, die bei 90° schmelzen und bei der Analyse zu der Formel $C_{11}H_{14}N_2O_3$ führten.

	Berechnet	Gefunden	
C	59.46	59.20	59.42 pCt.
H	6.30	6.61	6.53 »
N	12.61	12.95	12.83 »

Die Verbindung reducirt Fehling's Lösung beim Kochen, ist also ein Hydrazinderivat und enthält wahrscheinlich die Gruppe NH_2 , da sie sich leicht mit Phenylcyanat und mit Phenylsenföl verbindet. Die Vereinigung mit Phenylcyanat findet sofort beim Zusammenbringen der Componenten und schwachem Erwärmen statt. Das erhaltene Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und führt dann zu der Formel $C_{18}H_{19}N_3O_4$.

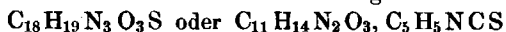
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1241.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1519.

	Berechnet	Gefunden
C	63.34	63.35 pCt.
H	5.57	5.59 »
N	12.31	12.30 »

Die Verbindung bildet farblose Nadeln, die bei 158° schmelzen.

Die Vereinigung mit Phenylsenföl findet erst allmählich statt, wenn man die alkoholische Lösung beider Substanzen einige Zeit stehen lässt; es scheiden sich dann durchsichtige Prismen aus, die bei 141° schmelzen und die Zusammensetzung:



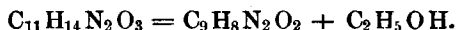
besitzen.

	Berechnet	Gefunden	
C	60.50	60.41	— pCt.
H	5.32	5.58	— »
N	11.76	12.32	12.47 »
S	8.96	9.16	9.03 »

Das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf den Chlor-malonsäureester löst sich leicht in wässriger oder alkoholischer Kalilauge. Versetzt man die erstere Lösung mit Salzsäure, so scheiden sich sofort flimmernde Blättchen aus, die abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bei 192° schmelzen. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

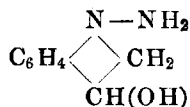
	Berechnet	Gefunden
C	61.36	60.98 pCt.
H	4.54	4.94 »
N	15.91	16.04 »

Dieser Körper ist also aus der ursprünglichen Substanz durch Austritt von 1 Molekül Alkohol entstanden:

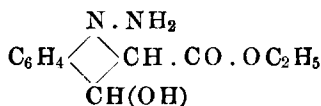


Die Verbindung ist eine Säure oder ein Säureanhydrid, bildet leicht Salze und wird aus diesen durch Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden.

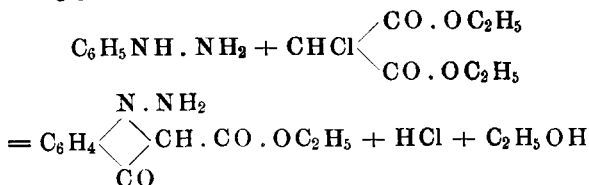
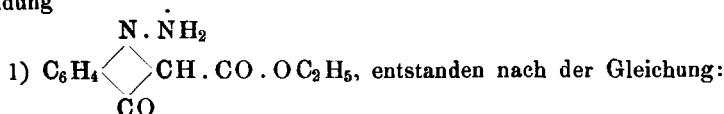
Die Constitution der beschriebenen Substanzen ist noch nicht sicher festgestellt, doch vermuthen wir, dass dieselben Derivate eines Hydrazindihydroindoxyls



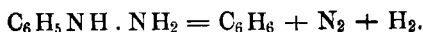
sind. Das Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf Chlormalonsäureester würde dann der Aethylester der Carbonsäure dieser Verbindung sein



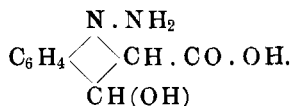
und in der Weise entstehen, dass die ursprünglich gebildete Verbindung



durch ein weiteres Molekül Phenylhydrazin reducirt wird, indem dieses zugleich Benzol und Stickstoff liefert:



Mit der einfacheren Annahme, dass die bei 90° schmelzende Verbindung Körper 1) sei, stimmen die Resultate der Analyse weniger gut überein, auch bleibt dann die Stickgasentwicklung unaufgeklärt. Die angegebene Formel findet darin eine Bestätigung, dass bei der Destillation eines Gemisches der Verbindung mit Zinkstaub eine Flüssigkeit erhalten wird, die deutlich die Fichtenspahnreaction des Indols zeigt. Die durch Verseifung erhaltene, bei 192° schmelzende Verbindung ist dann ein inneres Anhydrid der Säure 1).



Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen sind wir beschäftigt.

Rostock, den 27. Mai 1891.

1) Sollte sich die angegebene Constitution der beschriebenen Verbindungen als die richtige erweisen, so würde ihre Bildungsweise grosse Aehnlichkeit mit der Heumann'schen Indigosynthese haben. Durch Einwirkung von Anilin auf Chlormalonsäureester würden dann unter geeigneten Bedingungen Derivate des Dihydroindoxyls entstehen. Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung auch nach dieser Richtung auszudehnen.