

Nitril, liessen sich bei der Umwandlung von Benzalacetophenon in α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure festhalten. Ebenso wie Mesityloxyd und Benzalacetophenon werden sich also auch andere Verbindungen verhalten, in denen die Gruppe .CH:CH.CO. an Kohlenstoffatome gebunden vorkommt.

Die α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure ist isomer mit der Desylessigsäure oder β -Phenyl- β -benzoylpropionsäure.

Die Einzelheiten der Ausführung der Versuche und das analytische Beweismaterial werden in Liebig's Annalen mitgetheilt.

16. Richard Anschütz und Hermann Pauly: Über isomere Osazone des Dioxobernsteinsäureäthylesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Vor einiger Zeit¹⁾ theilten K. Auwers und A. Clos Versuche über die Carbonsäuren der Benzilhydrazone mit, die in der Absicht unternommen worden waren, den isomeren Benzildioximen entsprechende Isomerien bei Hydrazonen aufzufinden. Im Hinblick auf diese nicht von dem gewünschten Erfolg begleiteten Bemühungen sollen im Nachfolgenden einige an den Osazonen des Dioxobernsteinsäureäthylesters gemachte Beobachtungen mitgetheilt werden.

Der Dioxobernsteinsäureäthylester ist wie das Benzil ein vollständig symmetrisch gebautes α -Diketon, das am leichtesten zugängliche α -Diketon der Fettreihe.

Schon früher hatte der Eine von uns gemeinschaftlich mit H. Geldermann²⁾ aus dem rohen Dioxobernsteinsäureäthylester mit Phenylhydrazin einen bei 120—121^o schmelzenden Körper erhalten, der unter dem Namen Diphenylizin-dioxyweinsäureäthyläther beschrieben wurde. Später wurde dieser Versuch von Anschütz und Parlato³⁾ mit dem reinen Dioxobernsteinsäureäthylester wiederholt und aus dem bei 120^o schmelzenden Osazon durch Kochen mit Eisessig das Pyrazolonderivat oder Lactazam⁴⁾ dargestellt, das bereits als Nebenproduct bei der Darstellung des Diphenylizindioxyweinsäureäthyläthers beobachtet worden war. Dasselbe Pyrazolonderivat hatten W. Wislicenus und M. Scheidt aus Aethoxyloxalessigester und Phenylhydrazin erhalten.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1131. ²⁾ Ann. d. Chem. **261**, 130.

³⁾ Diese Berichte **25**, 1979.

⁴⁾ V. v. Richter's Organische Chemie (1894), 7. Auflage, S. 357.

⁵⁾ Diese Berichte **24**, 4212.

Bei den oben erwähnten von Anschütz und Geldermann, sowie Parlato angestellten Versuchen waren neben dem bei 120° schmelzenden Dihydraxon des Dioxobernsteinsäureäthylesters noch andere Verbindungen aufgetreten. In der That lehrten zahlreiche Versuche, dass unter geeigneten Bedingungen noch zwei neue isomere Osazone oder Dihydraxone des Dioxobernsteinsäureäthylesters entstehen. Wir bezeichnen die beiden neuen Isomeren als β - und γ -Osazon. Die drei Verbindungen unterscheiden sich durch ihre Art zu krystallisiren, durch ihre Löslichkeit und durch ihre Schmelzpunkte von einander:

α -Dioxobernsteinsäureäthylesterosazon,	Schmp.	120—121°
β -Dioxobernsteinsäureäthylesterosazon,	>	136—137°
γ -Dioxobernsteinsäureäthylesterosazon,	>	173—175°

Bei der Schmelzpunktbestimmung des β - und γ -Osazons wurde so rasch erhitzt, dass die Temperatur in der Nähe des Schmelzpunkts um 10° die Minute stieg. Das Schmelzen findet unter Zersetzung statt.

Von den drei Osazonen ist die β -Verbindung etwa 10 mal, die γ -Verbindung mehr als 100 mal so schwer in Aether löslich als die α -Verbindung.

Die Darstellung der drei Osazone. Das α -Osazon entsteht in überwiegender Menge, wenn man unter guter Kühlung 10 g Dioxobernsteinsäureäthylester, verdünnt mit 6 ccm absolutem Alkohol, mit 11 g Phenylhydrazin versetzt. Die nach 24stündigem Stehen abgeschiedene Krystallmasse wird aus Aether umkrystallisirt.

Das β -Osazon entsteht, wenn man unter guter Kühlung 8 g Phenylhydrazin, verdünnt mit 6 ccm absolutem Alkohol, mit einem Ueberschuss von 10—12 g Dioxobernsteinsäureäthylester versetzt. Stets bilden sich dabei Monohydraxone und das immer nur in geringer Menge als Nebenproduct auftretende γ -Osazon.

Das γ -Osazon entstand in etwas besserer Ausbeute, als wir zu einer unter Eiskühlung mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 10 ccm absolutem Alkohol unter beständigem Umrühren 14 g Dioxobernsteinsäureäthylester zutropfen liessen. Die ganze Masse gesteht zu einem Brei, der mit Aether und Chloroform gewaschen, das γ -Osazon als leicht grünlich-weisses Pulver hinterlässt.

Der Uebergang von α - und γ -Osazon in β -Osazon. Von den drei Osazonen ist die β -Modification die beständigste, in welche nicht nur die niedriger schmelzende α -Modification, sondern auch die höher schmelzende γ -Modification übergeht.

1. Der Uebergang der α - und γ -Modification in die β -Modification erfolgt beim andauernden Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln,

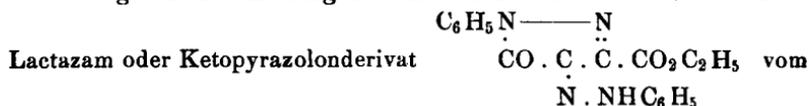
oder beim oft wiederholten Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln. Besonders häufig wendeten wir Aether an.

2. Viel rascher verwandelt sich die α -Modification in die β -Modification, wenn man die ätherische Lösung der ersteren, mit einer Spur Jod versetzt, an der Luft langsam verdunsten lässt.

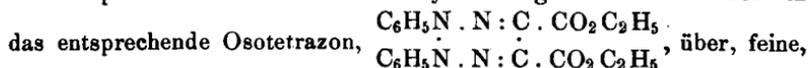
3. Wohl noch geeigneter zur raschen Umwandlung der α - in die β -Modification ist Schwefeldioxyd, mit dem man die ätherische Lösung der α -Modification sättigt.

Eine Umlagerung der β -Modification in das α - oder γ -Osazon vermochten wir bis jetzt nicht herbeizuführen.

Reactionen der Osazone. In dem Jod und Schwefeldioxyd haben wir zwei Substanzen ermittelt, welche in diesem Falle den heftiger wirkenden, zur Umwandlung isomerer Oxime in einander angewendeten Reagenzien weit vorzuziehen sind. Denn die anderen Mineralsäuren, oder Eisessig, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid u. a. m. führen ungemein leicht eine Abspaltung von Alkohol herbei. Die drei Osazone geben mit Eisessig in der Wärme dasselbe oben erwähnte



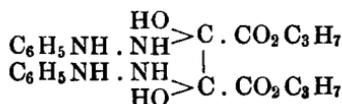
Schmelzpunkt 154°. Bei der Oxydation geht das α -Osazon in



violetschwarze, bei 143° unter Zersetzung schmelzende Nadelchen oder flache, granatrothe Prismen. Die Oxydation wurde ausgeführt, indem in eine gesättigte Lösung von α -Osazon in Aether gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen und dann tropfenweise concentrirte Salzsäure zugesetzt wurde. Aus dem β - und dem γ -Osazon konnte auf diesem Wege das Osotetrazon nicht erhalten werden.

Die Dihydrazone der Dioxobernsteinsäureester sind für das Studium dieser Isomerieerscheinung ungemein geeignet. Indem man von den homologen Dioxobernsteinsäureestern ausgeht, kann man den Einfluss verschiedener Alkylgruppen der Ester auf die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften der isomeren Osazone prüfen. Eine weitere Variation liegt in der Anwendung anderer Hydrazine.

Bis jetzt sind nur noch einige Versuche mit dem Dioxobernsteinsäure-*n*-propylester ausgeführt worden, die zunächst ein insofern von den mit dem Aethylester angestellten Beobachtungen abweichendes Ergebniss hatten, als eine additionelle Verbindung beider Generatoren entstand:

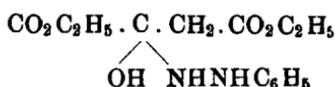


die bei 112° unter Zersetzung schmolz. Daraufhin von Hrn. G. Peny im hiesigen Institut angestellte Versuche lehrten die Bedingungen kennen, unter denen auch der Aethylester sich mit Phenylhydrazin additionell vereinigt. Es kommt wesentlich darauf an, unter sehr guter Kühlung zu arbeiten und den Ester zu der alkoholischen Phenylhydrazinlösung zu geben. Das entstandene Additionsproduct bildet büschelförmig angeordnete, weisse, haarfeine Nadelchen, die bei 116—118° unter Zersetzung schmelzen. Beim Aufbewahren für sich oder mit etwas Aether übergossen giebt es α -Osazon, mit Alkohol übergossen β -Osazon.

Auch der Oxalessigsäureäthylester und einige seiner nächsten Verwandten verbinden sich additonell mit Phenylhydrazin. Diese Verbindungen bezeichnen W. Wislicenus und M. Scheidt ¹⁾ als Phenylhydrazinsalze, indem sie den Ammoniumsalzformeln:



den Vorzug vor der Aldehydammoniakformel



geben.

Bei den Additionsproducten von Phenylhydrazin an die Dioxobernsteinsäureester ist die Ammoniumsalzformulirung so gut wie ausgeschlossen, was auch für das Additionsproduct von Phenylhydrazin an Monoxobernsteinsäureester oder Oxalessigester die Aldehydammoniakformel befürwortet.

Im Anschluss an diese Mittheilungen möge noch erwähnt werden, dass auch von dem *n*-Propylester der Dioxobernsteinsäure aus isomere Osazone erhalten wurden, die noch nicht eingehend untersucht wurden, aber durch bestimmte Schmelzpunkte und verschiedene Löslichkeit gekennzeichnet sind. Das aus ihnen erhaltene Lactazam oder Pyrazolonderivat schmilzt bei 115°.

Was die Monophenylhydrazone des Dioxobernsteinsäureäthylesters anlangt, so entsteht ein bei 72—73° schmelzendes Monophenylhydrazon durch Versetzen einer mittels Eiskochsalzmischung abgekühlten Lösung von Aethylester in absolutem Alkohol mit Phenylhydrazin. In Aether mit Schwefeldioxyd oder Salzsäuregas mehrere Tage in Berührung scheint es in eine bei 77° schmelzende, schwerer lösliche, isomere Modification überzugehen.

Ebenfalls bei der Untersuchung der Osazone des Dioxobernsteinsäure-*n*-propylesters wurde neben dem oben erwähnten Additionsproduct zuerst eine Verbindung erhalten, die nunmehr Hr. Peny auch

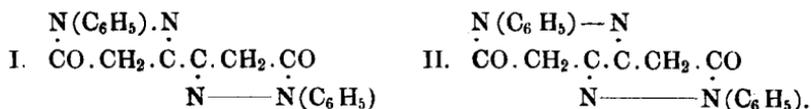
¹⁾ Diese Berichte 24, 3003.

aus dem Dioxobernsteinsäureäthylester bereitet hat. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Penylhydrazin auf die alkoholischen Lösungen der den Osazonen der beiden Ester entsprechenden Lactazame in der Wärme. Diese Thatsache beweist, dass sie keine Alkylgruppen mehr enthält. Das im Ueberschuss vorhandene Phenylhydrazin scheint auch reducirend gewirkt zu haben, denn die Analysen der bei 256° schmelzenden, in Alkalien löslichen Verbindung stimmen am besten auf die Formel $C_{16}H_{16}N_4O_3$.

Anhang.

Die bei den Osazonen der Dioxobernsteinsäureester gemachten Erfahrungen veranlassen die Dihydrzone anderer α -Diketonecarbon säureester in derselben Richtung zu untersuchen, von denen der Oxaldiessigester oder Ketipinsäureester leicht zugänglich ist. Von den bis jetzt an diesem Körper gemachten Beobachtungen möge im Hinblick auf die Arbeit von R. v. Rothenburg »Ueber das Pyrazolon«¹⁾ Folgendes mitgetheilt werden. Während v. Rothenburg ohne den gewünschten Erfolg das (3)-Bispyrazolon darzustellen versuchte, gelingt es ohne Schwierigkeit das bereits von Fittig, Daimler und Keller²⁾ beschriebene Osazon des Ketipinsäureesters durch Kochen mit Eisessig in das Di-(1)-phenyl-(3.3)-bispyrazolon umzuwandeln, welches bei 275° unter Zersetzung schmilzt.

Die Lactazambildung kann sich auf zwei Arten vollziehen, entsprechend den beiden Formeln:



Formel I stellt ein Doppel- γ -Lactazam oder Bispyrazolonderivat, Formel II ein Doppel- δ -Lactazam oder Bispyridazolonderivat dar. Für Formel I spricht, dass die Verbindung die Pyrazolonreactionen zeigt³⁾, sie wäre demnach, wie oben erwähnt, Di-(1)-phenyl-(3.3)-bispyrazolon und mit den von Claisen und Roosen⁴⁾ aus Oxalyl-diketonen erhaltenen Di-(1)-phenyl-di-(5)-alkyl-(3.3)-dipyrazolon nahe verwandt. Ein Bisphenylmethylpyrazolon wurde von Knorr⁵⁾ aus dem Diacetbernsteinsäureester erhalten.

Die zu den mitgetheilten Beobachtungen gehörigen Beleganalysen sollen später, wenn die Arbeit weiter gediehen ist, in Liebig's

¹⁾ Diese Berichte 26, 870; 27, 473. ²⁾ Ann. d. Chem. 249, 199.

³⁾ Diese Berichte 27, 782.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 278, 295.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 238, 168.

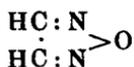
Annalen veröffentlicht werden. Bis dahin sei auch der Vergleich der isomeren Hydrazone und Osazone der Dioxobernsteinsäureester mit den Benzilmono- und -dioximen, sowie verwandten Isomerieerscheinungen verschoben.

17. Ludwig Wolff: Ueber Abkömmlinge des Furazans.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. Januar.)

Von dem bis jetzt nicht isolirten Furazan:



leiten sich sowohl Mono- als auch Disubstitutionsproducte ab, welche aus Glyoximen erhalten worden sind und als deren innere Anhydride aufgefasst werden.

Diese beiden Reihen unterscheiden sich, wie ich früher zeigte ¹⁾, wesentlich von einander.

Die Disubstitutionsproducte ²⁾ zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, während die monosubstituirten Furazane sehr labiler Natur sind und unter dem Einfluss von Alkalien leicht in die isomeren Cyanoximidkörper übergehen:



Auffallender Weise hat es nicht in allen Fällen gelingen wollen, die Glyoxime in die Anhydride überzuführen; so blieben die Versuche von Hantzsch ³⁾ mit Dimethylglyoxim, sowie von Nussberger ⁴⁾ mit Methylglyoximcarbonsäure ohne Erfolg, und es schien, als ob die Möglichkeit der Ringschliessung von der Natur der Substituenten in den Glyoximen abhängig sei, zumal alle bis jetzt dargestellten Furazane mindestens eine sogenannte negative Gruppe — Carboxyl oder aromatischen Rest — enthalten.

Mein Wunsch, diese Verhältnisse aufzuklären, ist die Veranlassung zu den folgenden Versuchen gewesen, aus denen hervorgeht, dass das Dimethylglyoxim und sein Homologes, das Methyläthylglyoxim, eine Sonderstellung nicht einnehmen. Sie lassen sich, wie auch der Methylglyoximcarbonsäureester ⁵⁾, leicht in die zugehörigen Furazane überführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 260, 79; diese Berichte 24, 1165; s. a. Russanow, diese Berichte 24, 3507.

²⁾ Dodge, Ann. Chem. 264, 178; Nussberger, diese Berichte 25, 2150.

³⁾ Diese Berichte 25, 706.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2151.

⁵⁾ Ueber diese Versuche werde ich später berichten.