

ständige Zersetzung ein. Deshalb halte ich die von mir angegebene Constitution des Körpers als eines Amidopyrrollderivates nur für wahrscheinlich, aber nicht für sicher festgestellt.

Die weitere Untersuchung ist in Angriff genommen.

### 329. G. Korschun: Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diaceto-propionsäureester.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

Mit der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester haben sich die HHrn. Borsche und Spannagel<sup>1)</sup> beschäftigt, aber keine charakterisierbare Substanz erhalten, wahrscheinlich, weil sie mit einem zu unreinen Diketoester gearbeitet haben. Wie aus ihrer Mittheilung hervorgeht, wurde der Diketoester von ihnen nach Angaben von Weltner (diese Berichte 17, 66 [1884]) aus Chloraceton und Natriumacetessigester dargestellt. Destillirt man aber das entstehende Product, wie dies Weltner empfiehlt, unter gewöhnlichem Druck, so tritt stets eine erhebliche Zersetzung des Diketoesters ein.

Dihydrazon des Diacetopropionsäureesters,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ .

Selbst der unter vermindertem Druck destillirte Diketoester wird in alkoholischer Lösung durch Phenylhydrazin stark verharzt. Lässt man ihn aber in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin reagiren, so entsteht ganz glatt das Dihydrazon.

Der Diketoester wird in dem mehrfachen Volumen absoluten Aethers gelöst und hierzu eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin im Ueberschuss zugegeben. Es tritt Erwärmung ein, wobei die Flüssigkeit mehr oder weniger dunkel wird und bald eine Krystallausscheidung beginnt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Die erhaltenen Krystalle zeigen die Chlorreaction von Beilstein, weil die chlorhaltigen Beimengungen des Diketoesters mit dem Phenylhydrazin das in Aether unlösliche Chlorwasserstoffsalz des Phenylhydrazins bilden<sup>2)</sup>. Das Phenylhydrazinsalz wird durch Auswaschen mit kochendem Wasser entfernt und das Dihydrazon aus Alkohol umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 331, 315 [1904].

<sup>2)</sup> Vergleiche das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Chloroform etc. H. Brunner, diese Berichte 30, 2584 [1897]; H. Brunner und K. Eiermann, diese Berichte 31, 1406 [1898].

Ausbeute: 3 g Dihydrazon aus  $7\frac{1}{2}$  g Diketoester.

0.2166 g Sbst.: 0.5462 g CO<sub>2</sub>, 0.1382 g H<sub>2</sub>O. — 0.2124 g Sbst.: 0.5332 g CO<sub>2</sub>, 0.1404 g H<sub>2</sub>O. — 0.1722 g Sbst.: 23.1 ccm N (15°, 744 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 68.85, H 7.10, N 15.33.  
Gef. » 68.61, 68.48, » 7.09, 7.35, » 15.37.

Die Substanz beginnt bei 130°, sich zu zersetzen. Sie löst sich überaus leicht in Aceton und Essigester und ist in Chloroform und Benzol leicht, in kaltem Alkohol und kochendem Ligroin schwer löslich, in Petroläther und Aether überhaupt nicht löslich. Durch Säuren wird die Substanz zersetzt.

Das Dihydrazon wurde auch durch Schütteln des Diketoesters mit einer schwach sauren wässrigen Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin, ebenso durch Zusammenbringen des Diketoesters mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel erhalten. Aus der zähen, halbfesten Masse, bezw. aus dem dicken Oel wurden die harzigen Substanzen durch Aether ausgezogen und der krystallinische Rest aus Alkohol umkrystallisirt.

Durch Verseifen des Dihydravons mit alkoholischer Kalilauge wird eine noch nicht untersuchte Säure erhalten, die sich leicht in Säuren und Alkalien, dagegen nicht in Ligroin und Petroläther löst.

Versuche, das Monohydrazon darzustellen, sind noch nicht beendetigt. Bei der Reaction eines Moleküls Diketoester auf ein Molekül Phenylhydrazin in ätherischer Lösung entsteht das Dihydrazon, in alkoholischer Lösung wird nur ein zähes, harzartiges Oel erhalten.

#### Einwirkung von Diacetopropionsäureester auf Phenylhydrazin (1:1 Mol.) in alkoholischer Lösung.

Die Reaction bot besonderes Interesse, da man die Bildung nicht nur des Monohydravons, sondern auch eines Pyridazinderivates erwarten konnte. Zur genaueren Untersuchung dieser Reaction wurde nun versucht, den vollständig von chlorhaltigen Beimengungen freien Diketoester zu erhalten, da den gemachten Beobachtungen nach hauptsächlich diese Beimengungen die Verbarzung verursachen. Zu ihrer Entfernung wurde der Diketoester mit wenig Phenylhydrazin behandelt.

40 g Diketoester wurden in 2 Volumen absoluten Aethers gelöst und hierzu eine ätherische Lösung von 5 g Phenylhydrazin gegeben. Nach einigen Stunden wurde der gebildete Niederschlag (das Chlorwasserstoffsalt des Phenylhydrazins und das Dihydrazon) abfiltrirt und das Filtrat nach dem Abdestilliren des Aethers unter vermindertem Druck fractionirt. So wurde ein fast farbloser, chlorfreier Diketoester erhalten.

Von dem Diketoester wurden 10 g in 60 g Alkohol gelöst und mit 7 g Phenylhydrazin (etwas mehr als ein Molekül) versetzt. Fast sofort scheidet sich ein Niederschlag aus, der nach längerem Stehenlassen abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und mehrmals aus Alkohol

umkrystallisirt wurde. Der Zersetzungspunkt der erhaltenen Krystalle liegt über  $126^{\circ}$ . Ausbeute 1 g.

0.1905 g Sbst.: 0.4820 g  $\text{CO}_2$ , 0.1252 g  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. C 68.85, H 7.10.

Gef. » 68.85, » 7.30.

Demnach ist das erhaltene Product das Dihydrizon des Diacetopropionsäureesters.

Die von dem Dihydrizon abfiltrirte Flüssigkeit wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, wobei ein harziges schwarzes Oel, noch mit einer kleinen Menge von Krystallen des Dihydrizons gemischt, erhalten wurde. Das von den Krystallen getrennte Oel reagirt mit der alkoholischen oder ätherischen Lösung des Phenylhydrazins unter Bildung des Dihydrizons. Schüttelt man das Oel mit Aether, so löst es sich zum grössten Theil, nur eine kleine Menge einer festen amorphen Masse zurücklassend. Wahrscheinlich ist Letztere das Monohydrizon.

#### Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ .

Der grösste Theil des soeben beschriebenen, öligen Productes wurde längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Die erhaltene dunkle Lösung wurde mit Wasser verdünnt, die sich hierbei ausscheidenden harzigen Substanzen durch Ausschütteln mit Aether entfernt und der wässrige Rückstand mit Salzsäure angesäuert, wobei ein öliger Niederschlag einer Säure entstand, der bald krystallinisch erstarrte<sup>1)</sup>. Die erhaltene Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 0.7 g. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei  $210^{\circ}$ , bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich allmählich über  $193^{\circ}$ . Sie ist leicht löslich in Essigester, Aceton und Alkohol, schwer in kochendem Chloroform und Benzol, unlöslich in Aether, Petroläther und Ligroin. Die Säure ist wahrscheinlich durch Verseifung des Monohydrizons entstanden.

0.1714 g Sbst.: 0.4300 g  $\text{CO}_2$ , 0.0970 g  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 67.76, H 6.08.

Gef. » 68.42, » 6.29.

Die Analysen der Silbersalze ergaben andere Resultate:

0.0711 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet): 0.0204 g Ag.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 28.74. Gef. Ag 28.69.

0.1866 g Sbst. (bei Temperaturen bis  $125^{\circ}$  getrocknet, wobei das Salz schon dunkel wird): 0.0574 Ag.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 30.31. Gef. Ag 30.76.

<sup>1)</sup> Schüttelt man die harzigen Substanzen nicht mit Aether aus, so wird der beim Ansäuern entstehende Niederschlag nicht krystallinisch.

Dieselbe Säure entsteht in einer viel besseren Ausbeute, wenn man den Diacetopropionsäureester mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin reagiren lässt. Arbeitet man in Eisessiglösung, so tritt totale Verharzung ein. Da die Versuche, aus der harzigen Masse etwas durch Destillation unter vermindertem Druck zu isoliren, fehlschlagen, wurde die Reaction in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit eines kleinen Ueberschusses von Essigsäure durchgeführt. Es gelang nicht, aus dem Reactionsproduct den vermuthlich entstehenden Ester zu isoliren. Deswegen wurde das Product mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und die harzigen Substanzen mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde die wässrige Lösung vorsichtig mit Salzsäure versetzt, wobei zuerst ein harziger Niederschlag sich ausschied. Nach dem Filtriren gab die Flüssigkeit bei weiterem Säurezusatz einen Niederschlag von verhältnissmässig reiner Säure. Aus Essigester-Ligroin umkrystallisirt, erwies sie sich identisch mit der Säure, die bei der Reaction in alkoholischer Lösung erhalten wurde. Nimmt man die Reaction mit dem von chlorhaltigen Beimengungen freien Diketoester vor, so ist die Ausbeute gut: aus 10 g Diketoester wurden 6.2 g Säure erhalten. Die Säure ist auffallend schwer in Ammoniak, Alkalicarbonaten und selbst Alkalien löslich:

0.1664 g Sbst.: 0.4167 g CO<sub>2</sub>, 0.0968 g H<sub>2</sub>O. — 0.1304 g Sbst.: 13.4 ccm N (9°, 741 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.78, H 6.08, N 12.20.  
Gef. » 68.29, » 6.17, » 12.06.

Aus dem Ammoniumsalz wurde ein schwach gelb gefärbtes Silbersalz hergestellt. Dieses verliert, 30 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 3-stündigem Erwärmen auf 110° annähernd 1 Molekül Wasser.

0.1810 g Sbst. bei 3-stündigem Erwärmen: 0.0069 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Ag + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.86. Gef. H<sub>2</sub>O 3.81.

0.1741 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0517 g Ag.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 30.31, Gef. Ag. 29.69.