

362. Carl Bülow: Ueber das

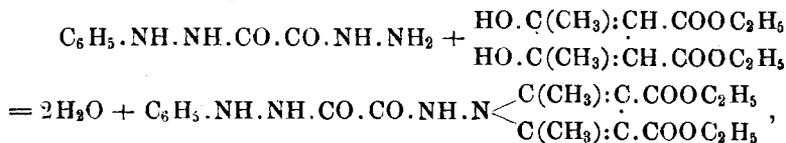
Oxalsäure-phenylhydrazid-hydrazid und seine Abkömmlinge.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. Juni 1904.)

1886 gewann C. Bülow¹⁾ durch Einwirkung von einem Molekül Phenylhydrazin auf ein Molekül Oxalsäureester in alkoholischer Lösung und bei niederer Temperatur das Oxalsäureester-monophenylhydrazid, $C_6H_5.NH.NH.CO.COOC_2H_5$. Diese Verbindung benutzte Thiele²⁾, um aus ihr und Hydroxylamin die Phenylhydrazid-oxalhydroxamsäure, $C_6H_5.NH.NH.CO.CO.NH.OH$ bezw. $C_6H_5.NH.NH.CO.C(OH):N.OH$, herzustellen.

Mit Rücksicht auf meine Beobachtung³⁾, dass Säurehydrazide sich mit Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung zu *N*-Acidyl-amido-dimethyl-pyrroldicarbonsäureestern condensiren lassen, habe ich versucht, das Phenylhydrazid-oxal-hydrazid, $C_6H_5.NH.NH.CO.CO.NH.NH_2$, zu erhalten, um seine Einwirkung auf das genannte 1.4-Diketon zu studiren. Es entsteht leicht und in sehr guter Ausbeute, wenn man Oxalsäureestermonophenylhydrazid in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Hydrazinhydrat zusammenlegt. Zur Charakterisirung der neuen Verbindung bemerke ich, dass es sich acidyliren lässt, Fehling'sche Lösung und Silbernitrat reducirt und mit Benzaldehyd ein schön krystallisirendes Hydrazon: Phenylhydrazidoxal-benzaldehydrazon, $C_6H_5.NH.NH.CO.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, liefert. Legt man es in essigsaurer Lösung mit Diacetbernsteinsäureester zusammen, so verläuft die Reaction im Sinne der Gleichung:



d. h. es entsteht *N*-Phenylhydrazidoxalamid-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester.

Da sich alle vorstehend genannten neuen Verbindungen durch ihre Leichtlöslichkeit in verdünnten Aetzalkalilaugen, aus denen sie durch Uebersättigen mit Kohlendioxyd wieder unverändert gefällt werden können, auszeichnen, so muss angenommen werden, dass der

¹⁾ C. Bülow, Ann. d. Chem. 236, 194 [1886].

²⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 295, 167.

³⁾ Bülow, diese Berichte 35, 4311 [1902].

$C_6H_5.NH.NH.CO.CO.NH.NX$ -Rest sich leicht in eine tautomere Enolform umwandelt. Ich bin mit der diesbezüglichen Untersuchung beschäftigt.

Experimenteller Theil.

Phenylhydrazid-oxalhydrazid.

10 g Oxalsäureester-monophenylhydrazid werden in 100 ccm siedenden Alkohols gelöst und 4.8 g Hydrazinhydrat hinzugegeben. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Abscheidung des Phenylhydrazidoxalhydrazids in glänzenden, linearen Nadeln. Um das auskrystallisirte Rohproduct wieder in Lösung zu bringen, muss man noch 400 ccm Alkohol zufügen und das Gemisch längere Zeit am Rückflusskühler kochen. Man saugt dann die siedend heisse Flüssigkeit schnell von dem geringen Rückstand ab, erhitzt das Filtrat nochmals zum Sieden und lässt nun ganz langsam erkalten. Auf diese Weise erhält man grosse, perlmutterglänzende Krystallblätter, die bei $205-206^\circ$ schmelzen. Die Mutterlauge benutzt man zum Auflösen des eventuell ungelöst gebliebenen Restes des ersten Rohproductes. Gesamtausbeute: 7 g.

Phenylhydrazidoxalhydrazid löst sich in kalter, besser in schwach erwärmter, verdünnter Salzsäure auf; fügt man Natriumacetat hinzu, so scheidet es sich unverändert wieder ab. Fast noch leichter löslich ist die Verbindung in schwacher Kalilauge; übersättigt man die Lösung mit Essigsäure oder gasförmigem Kohlendioxyd, so fällt wieder reines Hydrazid vom Schmp $205-206^\circ$ aus. Wir haben es also mit einer ausgesprochen amphoterer Verbindung zu thun, deren eventuelle Constitutionsformel: $C_6H_5.NH.N:C(OH).C(OH):N.NH_2$, an anderer Stelle eingehend erörtert werden soll. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass sie selbst von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen wird. Kocht man aber diese Lösung bis zum völligen Verschwinden des Geruches, so krystallisirt beim Erkalten das Phenylhydrazidoxalhydrazid wieder unverändert aus.

Es ist leicht löslich in Eisessig, siedendem Wasser und heissem, verdünntem Alkohol, schwieriger in absolutem Alkohol, schwer in Aether, Chloroform und Essigester und so gut wie unlöslich in Ligroin.

Das Hydrazid reducirt, seiner Natur entsprechend, Fehling'sche Lösung und Silbernitrat, zersetzt sich unter lebhafter Gasentwicklung, wenn man es über seinen Schmelzpunkt auf 220° erhitzt und giebt in ausgezeichneter Weise die Bülow'sche Reaction.

0.1254 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1389 g Sbst.: 36.3 ccm N (17.8°, 724 mm).

C₈H₁₀O₂N₄. Ber. C 49.48, H 5.15, N 28.86.
Gef. » 49.6, » 5.05, » 28.75.

Phenylhydrazid-oxal-acetylhydrazid,
C₆H₅.NH.NH.CO.CO.NH.NH.CO.CH₃.

2 g Hydrazid, 4 g Essigsäureanhydrid und 2 g Eisessig werden auf dem Wasserbade 20 Minuten lang erwärmt, wodurch das Gemisch langsam in einen ganz steifen, schwach gelblich gefärbten Brei übergeht, der fest und fester wird. Dann fügt man 40 ccm Wasser binzu, erhitzt zum Sieden, bis alles in Lösung gegangen ist, filtrirt und lässt erkalten. Nach 24-stündigem Stehenlassen nutschts man den abgetrennten, aus spiessigen Gebilden bestehenden Krystallbrei ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und trocknet ihn im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Phenylhydrazid-oxal-acetylhydrazid schmilzt bei 220—221°. Ausbeute: 1.3 g analysenreiner Substanz.

Das Phenylhydrazidoxalacetylhydrazid unterscheidet sich von der nicht acetylrten Muttersubstanz durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure; dagegen löst es sich wie jene sehr leicht in ganz verdünnter Kalilauge, aus der es durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure, ebenso wie durch Ansäuern mit Essig- oder Salz-Säure, unverändert (Schmp. 220°) ausgefällt werden kann. Ammoniakflüssigkeit verhält sich dem Acetylderivat gegenüber wie Aetzlauge, ja selbst verdünnte Sodalösung nimmt es auf.

Phenylhydrazidoxalacetylhydrazid löst sich verhältnissmässig gut in siedendem Wasser, in Alkohol und Eisessig, recht schwer in Chloroform und Essigester und kaum oder überhaupt nicht in Aether, Benzol und Ligroin. Die farblose, concentrirt-schwefelsaure Lösung wird bereits durch die geringsten Spuren eines Oxydationsmittels fuchsinroth gefärbt: Bülow'sche Reaction.

Erhitzt man das Hydrazid etwa 20° über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt sich die Verbindung lebhaft.

0.1060 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1135 g Sbst.: 21.8 ccm N (16.4°, 735 mm).

C₁₀H₁₂O₃N₄. Ber. C 50.84, H 5.08, N 23.73.
Gef. » 50.85, » 4.96, » 23.68.

Phenylhydrazid-oxal-benzaldehydrazon,
C₆H₅.NH.NH.CO.CO.NH.N:CH.C₆H₅.

2 g feingepulvertes Oxalsäurephenylhydrazidhydrazid werden durch längeres Kochen mit 500 ccm Alkohol gelöst, dann 1.2 g Benzaldehyd

in 20 ccm Alkohol hinzugefügt, und das Gemisch zwei Stunden lang unter Rückfluss im Sieden erhalten. Nach zwölfstündigem Stehenlassen hat sich das Condensationsproduct in glashellen, dickeren Nadeln, die bei 249—250° schmelzen, ausgeschieden. Ausbeute 2.4 g analysenreiner Substanz. Es lohnt sich nicht, die Mutterlauge auf Hydrazon weiter zu verarbeiten. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung leicht aufgenommen; Wasserzusatz scheidet sie unverändert wieder ab, Oxydationsmittel erzeugen intensiv-fuchsinrothe Färbung. Auch in verdünnter Kalilauge löst sich das Hydrazon und zwar mit schwach gelber Farbe, desgleichen in Ammoniak; Einleiten von Kohlensäure fällt es aus.

In den meisten gebräuchlichen organischen Solventien löst sich das Condensationsproduct nur schwer oder garnicht, am besten noch in siedendem Eisessig oder Nitrobenzol. Hat man es aus Letzterem umkrystallisirt, so entfernt man die anhaftende Mutterlauge vortheilhaft durch Waschen mit Chloroform.

0.1239 g Sbst.: 0.2898 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.1139 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 730 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₄. Ber. C 63.83, H 4.96, N 19.86.
Gef. » 63.76, » 5.08, » 19.84.

N-(Phenylhydrazid-oxal-amid)-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäureester.

2 g Phenylhydrazidoxalhydrazid und 2.6 g Diacetbernsteinsäureester werden in 20 ccm siedendem Eisessig, dem 1 ccm Wasser zugesetzt worden war, gelöst, und diese Lösung eine und eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Man lässt die Reactionsflüssigkeit 12 Stdn. lang stehen, erhitzt abermals zum Sieden und fügt 12 ccm Wasser hinzu. Beim Erkalten krystallisirt das Pyrrolderivat in derben Nadeln aus. Rohausbeute: 3.7 g. Zur Reinigung wird das Präparat nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schmilzt nun scharf bei 194—195°. 3.15 g feinkörniges, weisses Krystallpulver.

Der *N*-(Phenylhydrazidoxalamid)-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäureester löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, wird aber beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. Noch leichter wird er von schwacher Kalilauge aufgenommen und aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd oder durch Essigsäurezusatz gefällt. Die farblose, concentrirt-schwefelsaure Solution wird durch Zusatz von etwas Eisenchlorid- oder Kaliumbichromat-Lösung fuchsinroth: Bülow'sche Reaction auf Säurephenylhydrazide. In kochendem Wasser ist der Pyrrolester sehr schwer löslich, von Aether, Benzol und Chloroform wird er kaum aufgenommen, kann dagegen,

wie aus Obigem hervorgeht, leicht aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1325 g Sbst.: 0.2815 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 719 mm).

C₂₀H₂₄O₆N₄. Ber. C 57.69, H 5.76, N 13.46.
Gef. » 57.88, » 5.79, » 13.34.

Die Untersuchung der vorstehenden Abkömmlinge des Phenylhydrazidoxalhydrazids und ihrer interessanten Spaltungsproducte wird fortgesetzt.

Meinem Privatassistenten: Hrn. Dr. Sautermeister danke ich für seine eifrige und unermüdliche, sachgemässe Hülfe.

363. F. W. Semmler: Notiz über einige flüssige Alkaloide.

(Eingegangen am 16. Juni 1904.)

Bei der Aufklärung der Constitution einer unter Wasserabspaltung erhaltenen Base C₁₀H₁₇NO¹⁾, welche Ketoneigenschaften zeigt, kamen zwei Möglichkeiten in Betracht, indem entweder ein gesättigtes Keto-Imin oder ein ungesättigtes Keto-Amin vorliegen konnte. Die chemischen Reactionen, so weit sie bisher ausgeführt wurden, lassen keine scharfe Entscheidung erkennen, da die Uebergänge in dieser Reihe häufig so allmähliche sind, dass sowohl event. ein bicyclisches gesättigtes System als auch ein monocyclisches ungesättigtes Molekül vorliegen kann. Allerdings sprechen die meisten Reactionen für ein bicyclisches Imin; ebenso war für mich entscheidend die Summe der physikalischen Constanten, wie der niedrige Siedepunkt und vor allem das Molekularbrechungsvermögen, welches mir so vorzügliche Dienste bei der Auffindung der olefinischen Terpene und Campherarten leistete, indem ich die zuerst von Brühl aufgefundenen und verwertheten epochemachenden Atomrefractionen und Incremente zu Grunde legte. Die Base C₁₀H₁₇NO zeigte das Molekularbrechungsvermögen 48.38; ein Keto-Imin ohne doppelte Bindung würde verlangen 47.86, dagegen ein Keto-Amin mit doppelter Bindung 49.41. Man erkennt, dass der Werth bedeutend mehr hinneigt zum bicyclischen Keto-Imin, zumal wenn man bedenkt, dass bei gewissen Ringsystemen (z. B. Tanaceton) ein Plus von ca. 0.5 vorhanden zu sein pflegt.

Um jedoch analoge Fälle zu prüfen und um zu erforschen, wie weit an natürlichen Alkaloiden Uebereinstimmung der gefundenen Molekularrefractionen mit den berechneten vorliegt, kurzum um die

¹⁾ Diese Berichte 37, 950, 2282 [1904].