

618. Carl Bülow und Richard Weidlich: Über Derivate des [*p*-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäuredimethylesters.

[Mittteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1907.)

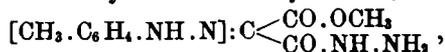
In einer früheren Arbeit haben Bülow und Weidlich¹⁾ erwiesen, daß das bekannte Malonyldihydrazid²⁾ und sein von uns dargestelltes methylen-substituiertes Monomethylderivat sich mit Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung zu einer neuen Reihe von Malonsäureabkömmlingen kondensieren lassen, in denen an Stelle des Hydroxyls der Carboxylgruppe nicht — wie man etwa hätte erwarten können — ein Pyridazin-, sondern der einwertige 1-*N*-Imido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureesterkomplex hängt.

Unsere heutige Untersuchung beschäftigt sich mit solchen Derivaten der Malonsäurehydrazide, in denen die beiden Wasserstoffatome der mittelständigen Methylengruppe durch den zweiwertigen Hydrazonrest = N.NH.R ersetzt sind.

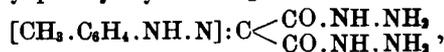
Derartige Präparate: Hydrazide der Mesoxalsäure-arylhyazone, werden am einfachsten hergestellt, wenn man unter geeigneten Bedingungen Hydrazinhydrat einwirken läßt auf die aus Diazoniumsalzlösungen und Malonsäureester-solution gewonnenen Kombinationen.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir den von Bülow und Ganghofer³⁾ beschriebenen [*p*-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäuredimethylester. Es gelang uns, unter Anwendung verschiedener Versuchsbedingungen aus ihm und Hydrazin, in alkoholischen Lösungen, alle drei theoretisch möglichen Kondensationsprodukte zu erhalten:

1. das [*p*-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäure-monomethylestermonohydrazid,



2. das [*p*-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäure-dihydrazid,

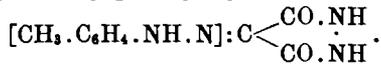


¹⁾ Bülow und Weidlich, diese Berichte **39**, 3372 [1906].

²⁾ Curtius, Schöfer und Schwann, Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 188 [1895].

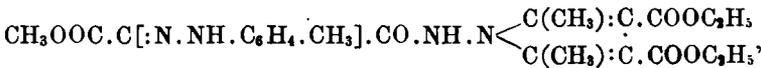
³⁾ Bülow und Ganghofer, diese Berichte **37**, 4178 [1904].

und 3. das 4-[*p*-Methylphenylhydrazon]-3.5-pyrazolidon,

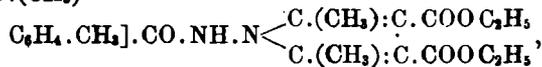
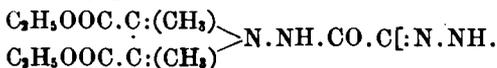


Das letztgenannte Präparat scheint identisch zu sein mit dem v. Rothenburgschen¹⁾, das er erhielt, als er eine verdünnte *p*-Toluidindiazoniumsalz-lösung auf eine schwach alkalisch gehaltene 3.5-Pyrazolidon-solution einwirken ließ.

Die Konstitution der beiden ersten ermittelten wir durch ihr Vermögen, sich unter Austritt von Wasser mit einem bezw. zwei Molekülen von Aldehyden und Ketonen zu vereinigen und mit entsprechenden Mengen Diacetbernsteinsäureester zum [*p*-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäuremonomethylester-mono-[1-imido-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonssäure-diäthylester],



bezw. [*p*-Methylphenylhydrazon]-mesoxalsäure-bis-[1-imido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonssäureester],



zu verkuppeln.

Unter Berücksichtigung dieser und analoger Tatsachen dürfen wir nunmehr wohl den Lehrsatz aufstellen: Säurehydrazide aller Art vereinigen sich mit Diacetbernsteinsäureester in essig-saurer Lösung zu Säureabkömmlingen, in denen an Stelle der Hydroxylgruppe des Carboxyls der einwertige 1-*N*-Imido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonssäure-diäthylester-Rest steht.

Experimenteller Teil.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuremonomethylester-monohydrazid, $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

Durch Einwirkung einer aus *p*-Toluidin hergestellten Diazoniumchloridlösung auf Malonsäuredimethylester erhielten Bülow und Ganghofer (diese Berichte **37**, 4178 [1904]) den *p*-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredimethylester.

Löst man 5 g desselben in 30 ccm Alkohol und versetzt die Solution in der Kälte mit 4 g Hydrazinhydrat (50-prozentiges), so

¹⁾ v. Rothenburg, Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 77 [1895].

färbt sie sich unter Temperaturerhöhung ziemlich schnell braunrot. Alsdann beginnt die Abscheidung feiner, gelber Nadelchen, die bald den ganzen Raum filzartig erfüllen. Nutscht man sie nach Verlauf von einigen Stunden scharf ab und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus verdünntem Alkohol um, so liegt der Schmelzpunkt der reinen Verbindung bei 160°. Ausbeute 3.5 g.

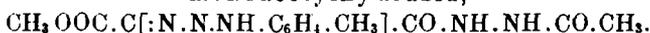
Das *p*-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-monomethylester-monoacetylhydrazid ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig, sehr wenig in Äther, Ligroin und kaltem Wasser.

0.3117 g Sbst.: 0.5997 g CO₂, 0.1638 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 26.8 ccm N (18°, 739 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₄. Ber. C 52.8, H 5.60, N 22.40.

Gef. » 52.5, » 5.85, » 22.65.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-monomethylester-monoacetylhydrazid,



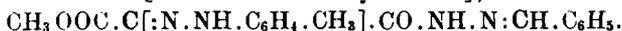
Übergießt man das vorstehend beschriebene Esterhydrazid mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, so wird es unter starker Wärmenentwicklung acetyliert. Das abgesaugte Reaktionsprodukt wird mit 50-prozentiger Essigsäure ausgewaschen und aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die neue Verbindung fällt beim Erkalten in schönen, derben, gelben Nadeln aus. Sie schmilzt bei 186°, ist in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Äther, Ligroin und Wasser schwer bzw. kaum löslich.

0.2243 g Sbst.: 0.4380 g CO₂, 0.1134 g H₂O. — 0.1482 g Sbst.: 24.9 ccm N (18.5°, 744 mm).

C₁₃H₁₆O₄N₄. Ber. C 53.42, H 5.47, N 19.20.

Gef. » 53.30, » 5.62, » 19.06.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-monomethylester-[monobenzaldehydrazon],



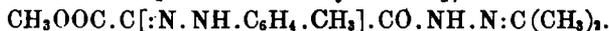
Die Kondensation des Esterhydrazids mit Benzaldehyd vollzieht sich, wenn man 3 g des Esters und 1.5 g des letzteren mit 30 ccm Alkohol eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Gibt man dann, nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit, soviel Wasser hinzu, bis die auftretende Trübung eben wieder noch verschwindet, so scheidet sich nach einiger Zeit das Kombinationsprodukt in gelben Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 163°.

Das Benzaldehydrazon ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, den gewöhnlichen Estern und in Eisessig, schwer bzw. kaum in Äther, Ligroin und Wasser.

0.1609 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.2592 g Sbst.: 38.4 ccm N (19°, 735 mm).

C₁₈H₁₈O₃N₄. Ber. C 63.90, H 5.33, N 16.57.
Gef. » 63.64, » 5.59, » 16.75.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-monomethylester-
[monoacetonhydrazon],



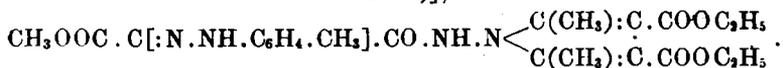
3 g des Methylesterhydrazids werden in 30 ccm Alkohol gelöst; dann fügt man 1 g reines Aceton hinzu, kocht die Mischung 20 Minuten am Rückflußkühler und versetzt nun mit soviel Wasser, bis nach kräftigem Schütteln eben noch Trübung bestehen bleibt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Kombination in schönen, gelben Nadeln ab. Man reinigt sie durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Schmp. 165°.

Das »Acetonhydrazon« ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig, schwierig oder fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

0.2361 g Sbst.: 0.4975 g CO₂, 0.1359 g H₂O. — 0.1413 g Sbst.: 24.1 ccm N (17°, 737 mm).

C₁₄H₁₈O₃N₄. Ber. C 57.93, H 6.21, N 19.31.
Gef. » 57.50, » 6.30, » 19.47.

[*p*-Methylphenylhydrazon]mesoxalsäure-monomethylester-
[mono(1-imid-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonensäureäthyl-
ester)],



2 g des Esterhydrazids und 2.1 g Diacetbernsteinsäureester, gelöst in je 20 ccm Eisessig plus 10 Tropfen Wasser, werden gemischt. Dann erhitzt man die Flüssigkeit 4 Stunden am Rückflußkühler. Versetzt man nun die heiße Lösung mit soviel Wasser, bis eben Trübung auftreten will, so scheidet sich das Kondensationsprodukt zunächst in öligen Tropfen ab, die indessen bald fest zu werden beginnen. Nach zweitägigem Stehenlassen findet man außerdem auch noch reichliche Mengen von Krystallen. Die abgesaugte und mit Essigsäure gewaschene Verbindung krystallisierten wir aus verdünntem Alkohol um: derbe, gelbliche Nadeln, die bei 161—162° schmelzen.

Das Pyrrolderivat ist sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, kaum in Ligroin und Wasser.

0.2999 g Sbst.: 0.6430 g CO₂, 0.1655 g H₂O. — 0.2400 g Sbst.: 25 ccm N (15°, 749 mm).

C₂₃H₂₈O₇N₄. Ber. C 58.47, H 5.93, N 11.87.
Gef. » 58.50, » 6.13, » 12.02.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredihydrazid,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

Kocht man die braunrot gefärbte Mutterlauge des *p*-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-monomethylester-monohydrazids (S. 4327) 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, so scheidet sich, auch bei längerem Stehenlassen, nur eine kleine Menge krystallinischer Substanz aus; engt man die Flüssigkeit stark ein, so setzen sich aus ihr zahlreiche gelbbraune Krystalle ab, die man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, event. unter Zusatz von wenig Tierkohle reinigt. Das analysierte Produkt bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 196°.

Dasselbe Präparat kann man in guter Ausbeute gewinnen durch Zusammenlegen der berechneten Mengen der Komponenten: 10 g Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-dimethylester und 8 g Hydrazinhydratlösung (50 %) und vierstündiges Erhitzen am Rückflußkühler. Das Dihydrazid scheidet sich dann beim Erkalten in schön ausgebildeten, strohgelben, breiten Nadeln ab, die abgesaugt einen bronzefarbenen, dichten Filz bilden. Man krystallisiert sie, wie oben, aus verdünntem Alkohol um.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schlecht bzw. kaum in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Sie wird von verdünnter Lauge aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren ausgefällt.

0.1526 g Sbst.: 0.2672 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 0.2107 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1098 g Sbst.: 32.8 ccm N (18°, 728 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 48.00, H 5.60, N 33.60.
 Gef. » 47.76, 48.12, » 5.90, 5.88, » 33.56.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-diacetyldihydrazid.

Übergießt man das Dihydrazid mit der 2½-fachen Menge der berechneten Menge Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich das Gemenge stark, wobei jenes zunächst in Lösung geht. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man absaugt, wäscht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Gelbes Pulver, welches bei 247° schmilzt. Es ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Wasser.

0.1276 g Sbst.: 28.4 ccm N (17°, 734 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. N 25.15. Gef. N 25.39.

p-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-bis-[1-imido-2,5-dimethyl-pyrrol-3,4-dicarbonensäurediäthylester].

Man löst 1.5 g *p*-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäuredihydrazid unter Zusatz von 3.1 g Diacetbernsteinsäureester in

50 ccm Eisessig plus 20 Tropfen Wasser und erhitzt das Ganze drei Stunden lang am Rückflußkühler. Versetzt man dann, bis zur eben eintretenden Trübung, mit Wasser, so fällt das Kondensationsprodukt in gelben, feinen Krystallnadeln aus. Das abfiltrierte Präparat wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der »Pyroloster« schmilzt bei 241°, löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schlecht oder kaum in Äther, Ligroin und Wasser. Verdünnte Natronlauge nimmt die Substanz auf; sie wird aus dieser Lösung durch Einleiten überschüssiger Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt.

0.2159 g Sbst.: 0.4630 g CO₂, 0.1235 g H₂O. — 0.2447 g Sbst.: 26.5 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₄H₁₃O₁₀N₆. Ber. C 58.50, H 6.05, N 12.11.
Gef. » 58.52, » 6.35, » 12.33.

4-*p*-Methylphenylhydrazon-3.5-pyrazolidon.

In die restierende Mutterlauge der *p*-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäure-dihydrazid-Darstellung leiteten wir überschüssige Kohlensäure ein, um den etwa vorhandenen Hydrazinüberschuß abzusättigen. Dabei färbte sich die bräunlichrote Flüssigkeit immer heller, bis sich eine geringe Menge eines gelben, schwer löslichen Körpers ausschied, dessen Schmp. über 260° lag. Dasselbe Präparat kann man in guter Ausbeute erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des *p*-Methylphenylhydrazon-mesoxalsäurediesters mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat 12 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich etwas Dihydrazid ab. Das nutschts man ab und leitet in das Filtrat Kohlendioxyd ein. Dabei scheidet sich das *p*-Methylphenylhydrazon-3.5-pyrazolidon ab. Es ist schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Wasser. Gereinigt wurde es zum Teil durch Umkrystallisieren aus Spiritus, zum Teil durch Ausziehen mit Alkohol und Wasser.

Das reine Präparat schmilzt bei 267°. Es ist, Eisessig und Alkohol ausgenommen, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr schwierig oder auch nicht löslich.

0.1557 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.2140 g Sbst.: 0.4305 g CO₂, 0.0949 g H₂O. — 0.1455 g Sbst.: 32.8 ccm N (15°, 738 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₄. Ber. C 55.05, H 4.60, N 25.70.
Gef. » 55.14, 54.86, » 5.45, 4.92, » 25.94.

1.2-Dimethyl-4-[*p*-Methylphenylhydrazon]-3.5-pyrazolidon.

1 g des 4-[*p*-Methylphenylhydrazon]-3.5-pyrazolidons wird in überschüssigem Alkali gelöst und tropfenweise unter Schütteln und Eiskühlung etwas mehr als die berechnete Menge (0.58 g) Di-

methylsulfat hinzugegeben. Nach einiger Zeit trübt sich die Reaktionsflüssigkeit, und das braun gefärbte Methylierungsprodukt fällt zunächst in öligen Tröpfchen aus, die indessen bald erstarren. Kristallisiert man das Präparat aus verdünntem Alkohol um, so erhält man rote Nadelchen vom Schmp. 170°. Die Farbe hat sich also durch die Einführung der Methylgruppen vertieft, die Löslichkeit gegenüber verschiedenen Solvenzien geloben.

0.1064 g Sbst.: 21.4 ccm (15°, 729 mm).

$C_{12}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 22.76. Gef. N 22.87.

619. Henry A. Torrey und W. H. Hunter: Über die roten und weißen isomeren Silbersalze des 2.4.6-Tribrom-phenols.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In der bisher vorliegenden Literatur ist nur ein Silbersalz des 2.4.6-Tribrom-phenols erwähnt, das Purgotti¹⁾ durch doppelte Umsetzung aus dem Calciumsalz dargestellt und als einen orangerot gefärbten Niederschlag beschrieben hat. Bei Versuchen, dieses gleiche Salz durch Fällen einer Lösung des Natriumsalzes mit überschüssigem Silbernitrat zu erhalten, ließen wir einmal zufällig den nur zum Teil ausgewaschenen Niederschlag einige Stunden auf dem Filter stehen; als wir dann das Auswaschen des Produktes zu Ende führen wollten, bemerkten wir, daß es — mit Ausnahme einiger Partikelchen, die in den Ecken des Filters getrocknet waren — sich vollständig entfärbt hatte. Da wir wußten, daß beim Fällen des Salzes nur ein geringer Überschuß von Silbernitrat angewendet worden war, so benutzten wir das so entstandene, lufttrockne, weiße Salz direkt zu einer Silberbestimmung. Hierbei, sowie bei allen folgenden Silberbestimmungen, brachten wir in das Carius-Rohr lediglich das Wägeröhrchen mit der Substanz und die erforderliche Menge rauchender Salpetersäure.

Der bei der Analyse für den Silbergehalt gefundene Wert:

$C_6H_2Br_3OAg$. Ber. Ag 24.65. Gef. Ag 26.71,

wies bereits mit ziemlicher Sicherheit darauf hin, daß dieses weiße Salz ein Isomeres des roten sei, und wir bemühten uns deshalb, die bei seiner Herstellung einzuhaltenden Bedingungen möglichst genau festzustellen. Eine Erklärung für seine Bildung auf dem Filtrierpapier vermochten wir damals noch nicht zu geben.

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 16, 527.