

der Analyse Zahlen, die sich den für ein einsäuriges Chloraurat berechneten nähern.

$C_{27}H_{22}N_2$, $HAuCl_3$. Ber. Au 29.5. Gef. Au 32.48.

Wir gedenken, das Studium dieser Base, sowie wir wieder über mehr Material verfügen, fortzusetzen.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Fedro Pirani für seine eifrige Unterstützung zu danken.

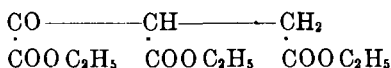
Bologna, 22. Mai 1911.

206. Wilhelm Wislicenus und Martin Waldmüller: Zur Kenntnis des Oxalbernsteinsäureesters.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

Die Kondensation von Oxalsäure- und Bernsteinsäureester durch trocknes Natriumäthylat ist vor Jahren beschrieben worden¹⁾. Obwohl die Ausbeute an Oxalbernsteinsäureester,



nach diesem Verfahren sehr gut ist, so kann doch noch eine Verbesserung durch die Anwendung von ätherisch-alkoholischer Kaliumäthylatlösung²⁾ erreicht werden. Der Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, daß die Kaliumverbindung des Esters sich aus der Reaktionsflüssigkeit fast vollständig ausscheidet, was die Natriumverbindung nicht tut.

Kalium-Oxalbernsteinsäureester.

13.4 g Kalium werden in Scheiben zerschnitten und unter der 10—15-fachen Menge absolutem Äther mit 40 g über Natrium destillierten Alkohols behandelt. Durch Erwärmen am Rückflußkühler löst sich das Metall bald auf. Nach dem Abkühlen werden 50 g reiner, säurefreier Oxalester hinzugegeben. In der Regel tritt hierbei eine gelbliche Färbung auf. Nach etwa 10 Minuten gießt man in der Kälte und unter Umschütteln 59.5 g Bernsteinsäureester ein. In ganz kurzer Zeit beginnt die Krystallisation der Kaliumverbindung, und nach wenigen Minuten ist die Reaktionsmasse breiig erstarrt. Durch Auswaschen mit Äther erhält man den Kalium-oxalbernsteinsäureester

¹⁾ B. 22, 885 [1889]; A. 285, 1 [1895]. ²⁾ Vergl. B. 43, 1826 [1910].

als farblose, aus feinen Nadelchen bestehende, etwas hygroskopische Masse, die bei gelinder Erwärmung noch etwas Alkohol verliert. Sie ist zur weiteren Verarbeitung rein genug. Die Ausbeute erreicht 95 % der berechneten Menge. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol, Petroläther fast nicht löslich. Ein Umkrystallisieren in größeren Portionen ist unbequem. Kleinere Mengen kann man aus heißem Essigester in haarfeinen, verfilzten Krystallnadelchen erhalten.

0.3294 g Subst.: 0.0908 g K_2SO_4 . — 0.2897 g Subst.: 0.0785 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_{17}O_7K$. Ber. K 12.5. Gef. K 12.4, 12.2.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral; mit Eisenchlorid gibt sie eine tief braunrote Färbung, die aber fast momentan verschwindet.

Oxalbernsteinsäureester.

Beim Ansäuern der Kaliumverbindung erhält man den Ester als farbloses Öl. Er existiert in zwei Formen, von denen die eine (die Enolform) eine tiefrote, die andere (die Ketoform) keine Eisenchlorid-Reaktion gibt. Da beide Formen flüssig zu sein scheinen und in einander übergehen, so wird man sie — außer etwa bei sehr tiefen Temperaturen — nicht isolieren können. Der Nachweis dieser beiden Formen kann mit Hilfe einer früher angegebenen Versuchsanordnung¹⁾ leicht geliefert werden. Nimmt man das frisch durch Säure ausgefällte Öl in Äther auf, verdünnt sofort mit Alkohol und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so tritt zuerst gar keine Färbung auf. Nach einiger Zeit beginnt die Probe, sich zu färben, und wird nach längerem Stehen tiefrot. Ein gleicher Versuch, mit demselben Ester, der kurz auf dem Wasserbad erwärmt war oder einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, ergab auf Zusatz von Eisenchlorid augenblicklich die intensive Rotfärbung.

Eine colorimetrische Untersuchung der Eisenchlorid-Reaktion, in der früher beschriebenen Weise angestellt²⁾, ergab dieselbe Abhängigkeit des Desmotropiegleichgewichts von der Natur der Lösungsmittel, welche zuerst beim Formylphenylessigester beobachtet worden ist. Die untersuchten Lösungsmittel ordnen sich dabei in dieselbe Reihenfolge wie dort — nämlich Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol. Die erste Lösung enthält am wenigsten, die letzte am meisten von der eisenfärbenden Enolform. Die Stärke des Einflusses der Lösungsmittel auf den Gleichgewichtszustand ist bei den verschiedenen Substanzen verschieden. Dies erkennt man aus den Schichthöhen der Lösungen, die im Colorimeter gleiche Intensität zeigen, wenn man bei allen Ver-

¹⁾ B. 43, 1828 [1910]. ²⁾ A. 291, 176 [1896]; B. 32, 2837 [1899].

suchen gleiche Konzentration anwendet. In dieser Hinsicht würde der Oxalbernsteinester zwischen dem Formylphenyllessigester und dem Formylmalonsäureester stehen.

Die Tabelle¹⁾ der Schichthöhen gleicher Farbintensität, die auf die alkoholische Lösung bezogen sind, zeigt folgende Werte:

	Formyl-phenyl- essigester	Oxalbernstein- säureester	Formylmalon- säureester
Methylalkohol	1.81	1.39	1.24
Äthylalkohol	1.00	1.00	1.00
Äther	0.56	0.77	—
Benzol	0.46	0.64	0.80

Ammoniak-oxalbernsteinsäureester.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Oxalbernsteinsäureesters unter guter Kühlung ein, so fällt ein anfangs etwas schmieriges, schwach gelblich gefärbtes Produkt aus, das aber bald krystallinisch wird. Es ist ein Additionsprodukt von salzähnlichen Eigenschaften, indem es sich in Wasser mit neutraler Reaktion löst und beim Ansäuern den öligen Ester wieder abscheidet. In Alkohol und Aceton ist die Substanz gleichfalls löslich. Sie sintert bei 82° und schmilzt bei 88—89°.

0.1631 g Sbst.: 0.2924 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.2041 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 741 mm).

C₁₂H₂₁O₇N. Ber. C 49.5, H 7.2, N 4.8.
Gef. » 48.9, » 7.2, » 4.8.

α-Amido-glutacon-β-carbonsäureester,
COO C₂H₅. C(NH₂):C(COO C₂H₅). CH₂. COO C₂H₅.

Der Ammoniak-oxalbernsteinsäureester verändert sich wie der Ammoniak-acetessigester schon beim Aufbewahren im Exsiccator, indem das Krystallpulver bald zusammenbackt und nach wenigen Stunden eine schmierige Konsistenz angenommen hat. Die Veränderung erfolgt unter Wasseraustritt und läßt sich rascher durch Kochen mit Alkohol oder durch Erwärmen auf dem Wasserbad durchführen. Im letzten Falle erhält man nach vorübergehender Blau- oder Grünfärbung der Masse ein braunes Öl, das beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol oder Ligroin krystallisiert die Substanz in farblosen, glänzenden Tafeln vom Schmp. 68—69° und dem Sdp. 255—260° bei 112 mm oder 211—214° bei 27 mm. Bei der Destillation fällt ein Teil der Zersetzung anheim.

¹⁾ Vergl. B. 32, 2839 [1899].

0.1866 g Sbst.: 0.3588 g CO₂, 0.1182 g H₂O. — 0.1355 g Sbst.: 0.2626 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 7.6 ccm N (16.8°, 735 mm). — 0.1914 g Sbst.: 8.2 ccm N (15.5°, 725 mm).

C₁₂H₁₉O₆N. Ber. C 52.7, H 7.0, N 5.1.
Gef. » 52.4, 52.8, » 7.1, 7.2, » 4.8, 4.9.

Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser dagegen unlöslich. Bromwasser wird von der alkoholischen Lösung des Esters sofort entfärbt. Schüttelt man eine wäßrige Kaliumpermanganatlösung mit einer Probe des Esters, so wird Braunstein ausgeschieden.

Kupfer- und Nickelverbindung des Oxalbernsteinsäureesters.

Der Ammoniak-oxalbernsteinester hat uns dazu gedient, um die Kupfer- und die Nickelverbindung herzustellen, weil das übliche Verfahren (die Einwirkung von Kupferacetat auf den freien Ester) nicht zum Ziele führte. Versetzt man die wäßrige Lösung des Ammoniak-oxalbernsteinsäureesters mit Kupferacetatlösung, so erstarrt die Flüssigkeit in kurzer Zeit infolge der Ausscheidung der Kupferverbindung. Sie ist in warmem Alkohol und Äther leicht, in Benzol schwer löslich. Aus einem Gemisch von wenig Äther mit Benzol krystallisiert sie in feinen, grünen Nadelchen vom Schmp. 64–69°.

0.3178 g Sbst.: 0.0408 g Cu O.

(C₁₂H₁₇O₇)₂Cu. Ber. Cu 10.4. Gef. Cu 10.3.

Auf dieselbe Weise erhält man die Nickelverbindung, die aus Alkohol in feinen, grünlich-weißen Nadelchen vom Schmp. 114–119° krystallisiert.

0.4106 g Sbst.: 0.0385 g Ni. — 0.2274 g Sbst.: 0.0218 g Ni.

(C₁₂H₁₇O₇)₂Ni. Ber. Ni 9.7. Gef. Ni 9.4, 9.6.

Die Zinkverbindung bildet weiße Nadeln, die aus Äther umkrystallisiert werden können. Da der Oxalbernsteinester selbst bei der Vakuumdestillation leicht Kohlenoxyd abspaltet¹⁾, so sind diese krystallisierenden Salze bequeme Zwischenprodukte für die Reindarstellung des Esters.

Phenylhydrazon des Oxalbernsteinsäureesters, COOC₂H₅.C(:N₂H.C₆H₅).CH(COOC₂H₅).CH₂.COOC₂H₅.

Um diese Verbindung in reinem Zustande zu erhalten, verfährt man am besten in folgender Weise: Reiner Ester und reines Phenylhydrazin werden unter guter Kühlung miteinander gemischt und die durch Wasserausscheidung trübe Reaktionsflüssigkeit einige Stunden sich selbst überlassen. Danach nimmt man in Äther auf und trocknet die Lösung einige Zeit mit wasserfreiem Magnesiumsulfat. Beim Abdunsten im Vakuum hinterbleibt ein halb-

¹⁾ A. 285, 3 [1895].

fester Rückstand. Die alkoholische Lösung desselben wird in einer Kältemischung abgekühlt und nun langsam und tropfenweise mit Wasser versetzt. Sowie eine Trübung eintritt, wartet man einige Zeit, bis sich Krystalle gebildet haben und fährt in dieser Weise fort, bis der größte Teil des Phenylhydrazons ausgefällt ist. Durch Wiederholung des Verfahrens erhält man die Substanz rein in Form kleiner, leicht gelblich gefärbter, bei 85° unzer setzt schmelzender Kryställchen.

0.2105 g Sbst.: 0.4559 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — 0.1847 g Sbst.: 12.9 ccm N (20.5°, 730.5 mm).

C₁₅H₂₄O₆N₂. Ber. C 59.3, H 6.6, N 7.7.
Gef. » 59.1, » 6.8, » 7.8.

Bei 150° verliert das Phenylhydrazon Alkohol und geht in den bereits früher beschriebenen 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure-4-essigsäurediäthylester über. Dieselbe Reaktion erfolgt, wenn man in die ätherische Lösung Chlorwasserstoff einleitet. Wenn man das Phenylhydrazon dagegen mit einem starken Überschuß von alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man ein Natriumsalz, das beim Ansäuern die ebenfalls schon bekannte 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure-4-essigsäure liefert.

Acetylderivat des 1-Phenyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure-5-essigsäurediäthylesters.

Das Phenylpyrazolon aus dem Oxalbernsteinsäureester läßt sich glatt acetylieren, wenn man es mit einem Überschuß von Acetylchlorid auf dem Wasserbad am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung nachgelassen hat. Dunstet man nun das überschüssige Acetylchlorid im Natronkalk-Exsiccator ab, so erhält man ein braunes Öl, das nach einigen Stunden erstarrt. Die Substanz ist in Benzol, Äther, Eisessig leicht löslich; aus heißem Alkohol oder Ligroin kann sie umkrystallisiert werden und bildet so farblose, bei 89—90° schmelzende Nadeln.

0.1695 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.2452 g Sbst.: 17.2 ccm N (16.5°, 732 mm).

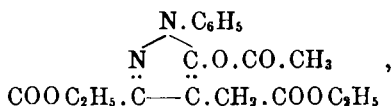
C₁₈H₂₀O₆N₂. Ber. C 60.0, H 5.6, N 7.8.
Gef. » 60.1, » 5.6, » 7.9.

Durch Kochen mit Alkalilauge wird die Acetylgruppe abgespalten, und es bildet sich durch gleichzeitige Verseifung der Carbäthoxygruppen die oben erwähnte Phenylpyrazoloncarbonessigsäure.

Daß die Phenylpyrazolone mit Säurechloriden reagieren, hat Nef¹⁾ gezeigt, welcher das Phenylmethylpyrazolon benzoiliert hat.

¹⁾ A. 266, 125 [1891].

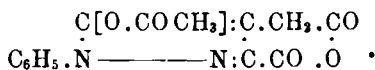
Ein Acetylderivat hat später Himmelbauer¹⁾ dargestellt, indem er die Benzollösung des Phenylmethylpyrazolons mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erwärmte. Über die Konstitution dieser Säurederivate waren die Meinungen anfänglich geteilt. Nef hielt sie für Stickstoff-Abkömmlinge, die in der 2-Stellung acyliert sein sollten, während aus den Untersuchungen von Knorr²⁾ und namentlich von Stolz³⁾ hervorgeht, daß die Acylgruppen an den Sauerstoff in der 5-Stellung gebunden sind. Demnach muß die oben beschriebene Substanz als 1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-3-carbonsäure-4-essigsäure-diäthylester,



bezeichnet werden.

Einwirkung von Acetylchlorid auf die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbon-4-essigsäure.

Wenn man die Säure in gleicher Weise wie den Ester mit einem Überschuß von Acetylchlorid erwärmt, so geht sie unter heftiger Chlorwasserstoff-Entwicklung in Lösung. Nach Entfernung des Säurechlorids erhält man eine braune Krystallmasse, aus der sich durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 150—151° isolieren ließen. Diese sind das Anhydrid der 1-Phenyl-5-acetoxy-pyrazol-3-carbon-4-essigsäure.



0.1212 g Subst.: 0.2602 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1211 g Subst.: 10.1 ccm N (17°, 731 mm).

C₁₄H₁₀O₅N₂. Ber. C 58.7, H 3.5, N 9.8.

Gef. » 58.5, » 3.9, » 9.5.

Durch Kochen mit Alkali und Ansäuern der Lösung entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe die bei 232° schmelzende Phenylpyrazoloncarbonessigsäure. Wenn man dagegen mit Alkohol kocht und die Lösung mit Wasser fällt, so erhält man den Halbestoff der acetylierten Säure in Form farbloser, glänzender Nadeln, die aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert werden können, dann bei 178—182° schmelzen und in Sodalösung leicht löslich sind.

¹⁾ J. pr. [2] 54, 202 [1896].

²⁾ A. 293, 46 [1896].

³⁾ J. pr. [2] 55, 145 [1897]. Vergl. auch Michaelis und Bender, B. 36, 580 [1903].

0.1240 g Sbst.: 0.2621 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1736 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₆N₂. Ber. C 57.8, H 4.7, N 8.4.
Gef. » 57.6, » 5.0, » 8.7.

Einwirkung von Diphenyl-hydrazin auf Oxalbernsteinsäureester.

Beim Zusammengeben wäßriger Lösungen von Diphenylhydrazin-hydrochlorid und Kalium-oxalbernsteinsäureester scheidet sich ein Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Durch Auflösen in etwas angewärmtem Alkohol und starkes Abkühlen kann ein Teil der Substanz in Krystallen vom Schmp. 78—79° erhalten werden. (Analyse I. und III.) Beim Abdampfen einer warm bereiteten ätherischen Lösung ließen sich neben einer öligen Masse farblose Kryställchen (Schmp. 81°) isolieren. Die beiden Präparate sind identisch (Analyse II. und IV.) und ein Additionsprodukt von Diphenylhydrazin an Oxalbernsteinsäureester.

I. 0.1881 g Sbst.: 0.4358 g CO₂, 0.1164 g H₂O. — II. 0.1660 g Sbst.: 0.3848 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — III. 0.2072 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 735 mm). — IV. 0.1602 g Sbst.: 8.85 ccm N (15°, 730 mm).

C₂₄H₂₀O₇N₂. Ber. C 62.9, H 6.6, N 6.1.
Gef. » 63.2, 63.2, » 6.9, 7.0, » 6.3, 6.3.

Die Substanz ist in Aceton, Benzol, Chloroform, warmem Alkohol leicht, in Äther etwas schwerer, in Ligroin schwer löslich. Dagegen löst sie sich nicht in Wasser. Salzähnliche Eigenschaften hat diese Verbindung also nicht. Beim Aufbewahren verliert sie Wasser und geht in das Diphenylhydrazon des Oxalbernsteinsters über, welches ein nicht krystallisierendes Öl ist. Rascher erhält man dieses, wenn man die erwärmte alkoholische Lösung mit einem Überschuß von Wasser fällt.

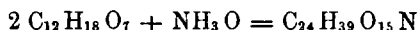
0.1446 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 9.0 ccm N (16.5°, 734 mm).

C₂₄H₂₀O₆N₂. Ber. C 65.5, H 6.4, N 6.4.
Gef. » 65.8, » 6.7, » 6.6.

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Oxalbernstein- säureester.

Eine eigenartige Verbindung entsteht, wenn man Hydroxylaminhydrochlorid in wäßriger Lösung mit einem Überschuß von Natriumacetat versetzt und in die Flüssigkeit Oxalbernsteinsäureester unter Umrühren einträgt. Nach etwa einer halben Stunde ist an die Stelle der Öltropfen des Esters eine schwach gelblich gefärbte, krystallinische Masse getreten. Die beste, fast quantitative Ausbeute erhält man, wenn man 2 Moleküle des Esters auf 1 Mol. Hydroxylamin einwirken läßt. Die Substanz krystallisiert aus warmem Äther in feinen, farb-

losen Nadeln, die bei 55° erweichen und bei 61—62° schmelzen. Sie ist ein Additionsprodukt, das nach der Gleichung



entstanden ist.

0.1638 g Sbst.: 0.2978 g CO₂, 0.0975 g H₂O. — 0.2279 g Sbst.: 5.0 ccm N (17°, 738 mm).

C₂₄H₃₉O₁₅N. Ber. C 49.6, H 6.7, N 2.4.

Gef. » 49.6, » 6.8, » 2.5.

Die Verbindung ist in den organischen Lösungsmitteln leicht oder ziemlich leicht löslich, doch wird sie aus den meisten nicht unverändert zurückerhalten, namentlich wenn einige Zeit erwärmt wurde. Man erhält dann ein Öl, welches im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial die Eisenchlorid-Reaktion gibt und ein Molekül Wasser verloren hat. Möglicherweise ist es ein Gemenge von abgespaltenem Oxalbernsteinester mit dem normalen Oxim.

α-Keto-glutarsäureester, COOC₂H₅.CO.CH₂.CH₂.COOC₂H₅.

Blaise und Gault¹⁾ haben vor einiger Zeit gezeigt, daß man den Oxalbernsteinsäureester mit starker Salzsäure in die *α*-Ketoglutarsäure überführen kann. Hr. K. Lohmeyer hat im Tübinger Laboratorium einige Abkömmlinge dieser Säure dargestellt. Die Säure selbst läßt sich durch Lösen in Essigester und Hinzufügen von Petroläther in farblosen Kryställchen gewinnen, welche bei 115—116° schmelzen.

In der bekannten Weise mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht der Diäthylester. Er ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die unter 23 mm Druck um 160° siedete.

0.1572 g Sbst.: 0.3097 g CO₂, 0.1037 g H₂O.

C₉H₁₄O₅. Ber. C 53.5, H 6.9.

Gef. » 53.7, » 7.4.

Phenylhydrazon der *α*-Ketoglutarsäure.

Wenn man eine sehr verdünnte, wäßrige Lösung der Säure mit einer Lösung der berechneten Menge von reinem Phenylhydrazin in schwacher Essigsäure in der Kälte versetzt, so scheidet sich das Phenylhydrazon als fast farblos, krystallinischer Niederschlag ab. Aus warmem Essigester scheidet es sich auf Chloroform-Zusatz in kleinen Täfelchen ab. Schmp. 152—153°. In Alkohol, Aceton, Essigester ist die Substanz leicht, in Äther, Benzol, Chloroform schwer löslich.

¹⁾ C. r. 147, 198 [1908].

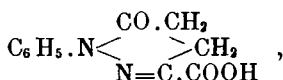
0.1267 g Sbst.: 0.2559 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₁H₁₂O₄N₂. Ber. C 55.9, H 5.1, N 11.9.
Gef. » 55.2, » 5.5, » 11.6.

Eine Probe, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, nimmt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung oder eines Körnchens Kaliumbichromat eine intensiv purpurrote Farbe an (Bülow'sche Reaktion).

Beim längeren Verweilen im Exsiccator oder beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel geht die Substanz in ihr Anhydrid — die

1-Phenyl-6-pyridazinon-3-carbonsäure,



über.

Am besten stellt man dieselbe dar, indem man die Ketoglutarsäure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und dem 3—4-fachen an Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde kocht. Schon beim Abkühlen der Lösung und weiter beim Eindampfen scheidet sich die Phenyl-pyridazinon-3-carbonsäure in farblosen Blättchen vom Schmp. 172° aus.

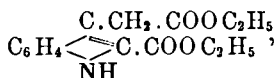
0.1662 g Sbst.: 0.3683 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.2162 g Sbst.: 25.5 ccm N (17°, 724 mm).

C₁₁H₁₀O₃N₂. Ber. C 60.5, H 4.6, N 12.8.
Gef. » 60.4, » 4.7, » 13.2.

Die Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Kaliumbichromat deutlich gefärbt (im Gegensatz zu dem Phenylhydrazon der Ketoglutarsäure).

Bei dem Versuche, diese Säure zu verestern, ergab sich ein unerwartetes Resultat. Als in die heiße alkoholische Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet wurde, schied sich Salmiak ab und aus der Mutterlauge fiel beim Eindunsten der

Diäthylester der Indol- α -carbonsäure- β -essigsäure,



in farblosen Blättchen (Schmp. 83—84°) aus

0.1538 g Sbst.: 0.3694 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 730 mm).

C₁₅H₁₇O₄N. Ber. C 65.4, H 6.2, N 5.1.
Gef. » 65.5, » 6.2, » 5.4.

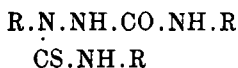
Diese Reaktion ist neuer Beweis für die leichte Aufspaltbarkeit des Pyridazinon-Ringes im Vergleich z. B. mit den Phenylpyrazolonen¹⁾. Die Phenylpyridazinoncarbonsäure bildet ebenso leicht ein Indolderivat, wie z. B. das Phenylhydrazon der Propionylameisensäure²⁾.

207. M. Busch und O. Limpach: Über einige Carbamid-derivate des Phenylhydrazins.

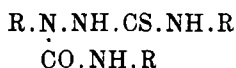
[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Mai 1911.)

Das Studium der Reaktionsprodukte aus Phenylthiobiazolonanil und Aminbasen³⁾ gab uns Veranlassung, das chemische Verhalten von Diharnstoffen der allgemeinen Form
$$\begin{array}{c} \text{R.N.NH.CO(S).NH.R} \\ \text{CO(S).NH.R} \end{array}$$
 näher zu prüfen. Derartige Verbindungen lassen sich aus Semicarbaziden einerseits und Isocyanaten oder Senfölen andererseits aufbauen. Zunächst waren für uns von Interesse Derivate der Form (I):



die man ohne Mühe aus α -Thiosemicarbaziden, R.N(CS.NH.R).NH_2 und Isocyanat gewinnen kann, während die Isomeren (II):



analog aus α -Semicarbaziden und Senfölen oder — wenn auch weniger leicht — aus β -Thiosemicarbaziden, R.NH.NH.CS.NH.R und Isocyanaten entstehen.

Als wesentlicher Unterschied zwischen beiden Isomeren fanden wir, daß der Senfölest am α -Stickstoff des Hydrazins (Form I), sofern dieses ein Arylhydrazin, außerordentlich locker gebunden ist, so daß er beim Schmelzen der Verbindung und partiell sogar in siedendem Alkohol schon abgegeben wird, während die β -Thiocarbamide (II) unter diesen Bedingungen vollkommen beständig sind. Durch diese lockere Bindung des Senföls am α -Stickstoff der primären Hydrazine ist bekanntlich auch die Isomerisation der α - zu den β -Thiosemicarbaziden bedingt.

¹⁾ Vergl. hierzu Curtius, B. 29, 778 [1896]. ²⁾ A. 246, 334 [1888].

³⁾ B. 44, 560 [1911].