

β-Hydroxy-β-phenyl-brenztraubensäure-äthylester: Eine Lösung von 10 g II in 20 ccm Isopropylalkohol wird mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm 90-proz. Isopropylalkohol versetzt. Das dabei ausfallende Kaliumsalz von II wird abgesaugt und mit 15 g *Diäthylsulfat* vermischt. Diese Mischung wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit 3 Stdn. auf 100° erwärmt und anschließend i. Vak. destilliert. Das Destillat wird mit 5-proz. Natronlauge behandelt und anschließend nochmals i. Vak. destilliert, wobei der Ester bei Sdp.₁₇ 185° übergeht. Ausb. 6 g (69 % d. Th.).

C₁₁H₁₂O₄ (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81 Gef. C 63.50 H 5.70

4-Phenylhydrazono-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5): Eine Lösung von 6 g II und 20 g *Phenylhydrazin* in 10 ccm Methanol wird 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die beim Erkalten auskristallisierende, bei 172° schmelzende Verbindung gibt mit *4-Phenylhydrazono-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5)*⁵⁾ keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 6 g (70 % d. Th.).

Hydrolytischer Abbau von II und III: 1 g II wird in 10 ccm 5-proz. Salzsäure 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird nach dem Erkalten ausgeäthert, die äther. Lösung mit wenig Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und diese darauf angesäuert. Die nach längerem Stehenlassen ausgeschiedenen Kristalle von *Phenylelessigsäure* werden aus Wasser umkristallisiert und durch Misch.-Schmp. (76°) identifiziert.

Die mit Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelte äther. Lösung gibt nach Verdampfen des Äthers geringe Mengen eines süß schmeckenden Rückstandes vom Schmp. 73°, der mit dem *Hydrat des Benzoyl-carbinols* keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Analog wird III zu *Phenylelessigsäure* und *Benzoyl-carbinol* abgebaut.

ROBERT PFLEGER und FRIEDRICH REINHARDT¹⁾

ÜBER DIE REDUKTION DES BENZOYL-DIAZOESSIGSÄURE-METHYLESTERS

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 19. Juli 1957)

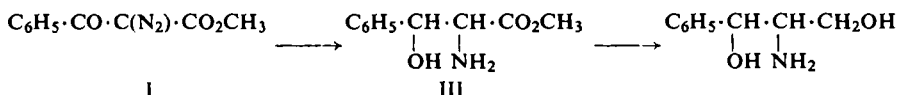
Bei der Reduktion des Benzoyl-diazoessigsäure-methylesters mit Aluminium-amalgam oder mit Zink in Eisessig wird hauptsächlich *β-Phenyl-hydracrylsäure-methylester* gebildet. Die katalytische Hydrierung liefert *erythro-β-Phenylserin-methylester*. Als Zwischenprodukt läßt sich hierbei das *α-Hydrason* des Benzoyl-glyoxylsäure-methylesters isolieren, mit dem verschiedene Umsetzungen vorgenommen werden.

Die Reduktion aliphatischer Diazogruppen kann, abhängig von der Art der Verbindung und des Reduktionsmittels, verschiedenartig verlaufen. So kann der Stickstoff vollständig abhydriert oder unter Abspaltung von Ammoniak zur Aminogruppe reduziert werden, wobei als Zwischenstufen Verbindungen mit Hydrazono-

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. F. REINHARDT, Univ. Erlangen 1955.

oder Hydrazinogruppen auftreten. Gleichzeitig vorhandene Ketogruppen bleiben entweder unverändert oder werden in sek. Alkoholgruppen übergeführt^{2,3)}.

Grundsätzlich ergibt sich daraus die Möglichkeit, ausgehend vom Benzoyl-diazoessigsäure-methylester (I) mit geeigneten Reduktionsmitteln zum β -Phenyl-serin-methylester (III) oder mittels LiAlH_4 in einem Zuge zum β -Phenyl-serinol zu gelangen.



Die Einwirkung von *Lithiumaluminiumhydrid* auf I liefert aber nicht die gewünschten Reduktionsprodukte, obwohl GRUBER⁴⁾ in vielen Fällen α -Aminoalkohole in sehr guten Ausbeuten durch Reduktion von α -Diazoketonen mit LiAlH_4 gewinnen konnte. Das aus I erhaltene ölige Produkt war nicht säurelöslich und zersetzte sich beim Stehenlassen unter Gasentwicklung. Bei der Benzoylierung dieses Öls wurde als einzige kristalline Verbindung Dibenzoyl-hydrazin isoliert. Andere Acyl-diazoessigester scheinen sich ähnlich zu verhalten, denn FODOR und Mitarbb.⁵⁾ stellten 2-Amino-octadecandiol-(1.3) nicht direkt durch Einwirkung von LiAlH_4 auf Palmitoyl-diazoessigester dar, sondern auf dem Umweg über mehrere Reaktionsstufen, denen am Schluß erst die Reduktion der Estergruppe mit LiAlH_4 folgte. In vorliegendem Fall würde dies auf die bekannte Reduktion von β -Phenyl-serinestern zum β -Phenyl-serinol hinauslaufen⁶⁾.

Die *katalytische Hydrierung* von I, die in Anlehnung an die Darstellung von Threonin und Allothreonin aus Acetyl-diazoessigester³⁾ erfolgte, lieferte nur in Gegenwart von Platin oder Palladium III, wobei, wie bei BIRKOFER³⁾, statt der berechneten 4 Moll. immer nur etwa 3 Moll. Wasserstoff aufgenommen werden.

Bei der Reduktion in Essigester unter Zusatz von Mineralsäuren erhält man III in ca. 25-proz. Ausbeute. Bei Verwendung von Eisessig erhöht sich die Ausbeute auf ca. 35%. Das hierbei erhaltene Acetat läßt sich mit Salzsäure in ein gut kristallisierendes, bei 183–185° schmelzendes Hydrochlorid überführen. Dieses ist identisch mit dem von E. D. BERGMANN⁷⁾ beschriebenen β -Phenyl-serin-methylester-hydrochlorid vom Schmp. 185°, das nach späteren Angaben von E. D. BERGMANN⁸⁾ in der *erythro*-Form vorliegt.

Bei der Reduktion in Eisessig kann man aus der Mutterlauge ein Zwischenprodukt isolieren, das nur 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen hat und das unten näher beschrieben wird.

Bei der *Reduktion* von I mit *Aluminium-amalgam* entsteht ein Gemisch, aus dem sich ein basischer Anteil isolieren läßt, dessen Hydrochlorid mit *erythro*- β -Phenyl-serin-

2) R. JAY und TH. CURTIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 775 [1894].

3) L. BIRKOFER, Chem. Ber. 80, 83 [1947].

4) W. GRUBER und H. RENNER, Mh. Chem. 81, 751 [1950].

5) I. SALLAY, F. DUTKA und G. FODOR, Helv. chim. Acta 37, 778 [1954].

6) G. CARRARA und G. WEITNAUER, Gazz. chim. ital. 79, 856 [1949].

7) E. D. BERGMANN, M. GENAS und H. BENDAS, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 231, 361 [1950].

8) E. D. BERGMANN, H. BENDAS und CH. RESNICK, J. chem. Soc. [London] 1953, 2564.

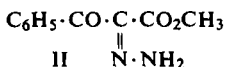
methylester-hydrochlorid identisch ist. In wesentlich größerer Menge erhält man außerdem einen stickstofffreien Ester, der bei vorsichtiger Verseifung β -Phenylhydracrylsäure liefert.

Bei der *Reduktion* von I mit *Natrium-amalgam* in Methanol läßt sich aus der angesäuerten, mit Wasser verdünnten Lösung ein Gemisch von Benzoesäure und Benzoesäure-methylester ausäthern, während sich in der wäbr. Lösung Hydrazin durch Zugabe von Benzaldehyd als Benzaldazin nachweisen läßt. Das Auftreten dieser Verbindungen wird dadurch verständlich, daß I in alkalischer Lösung leicht in Benzoesäure und Diazoessigester zerfällt⁹⁾. Der entstandene Diazoessigester wird zum Hydrazinoessigester reduziert, der beim Ansäuern Hydrazin abspaltet²⁾.

Die *Reduktion mit Zink* in Eisessig verläuft ähnlich wie die Reduktion mit Aluminium-amalgam. Es lassen sich ca. 60 % des Esters als β -Phenylhydracrylsäure-methylester isolieren, während III nicht in nachweisbaren Mengen entsteht.

DAS α -HYDRAZON DER BENZOYL-GLYOXYLSÄURE

Das bereits erwähnte, bei der katalytischen Hydrierung von I isolierte Zwischenprodukt kann in Ausbeuten bis zu 55 % gewonnen werden, wenn die Hydrierung nach Aufnahme von etwas über 1 Mol. Wasserstoff abgebrochen wird. Da BIRKOFER³⁾ als erste Reduktionsstufe von Diazoketonen Monohydrzone von α,β -Diketonen erhielt, war anzunehmen, daß in obiger Verbindung das α -Hydrazon des Benzoyl-glyoxylsäure-methylesters (II) vorlag.



Der Beweis für diese Annahme ließ sich durch Rückverwandlung in das Ausgangsmaterial mittels HgO und durch die Ergebnisse der Alkali-Spaltung erbringen. Beim Erhitzen mit starkem Alkali bildeten sich neben Stickstoff Benzoesäure, Acetophenon und Essigsäure. Die Entstehung dieser Spaltprodukte ist nur so zu deuten, daß nach Art der Wolff-Kishner-Reduktion unter Stickstoffentwicklung Benzoylessigsäure entsteht, die unter diesen Bedingungen in die oben angegebenen Spaltprodukte zerfällt¹⁰⁾.

Bei vorsichtiger Verseifung mit der berechneten Menge Alkali gelingt es, II in guter Ausbeute in die freie Säure, das α -Hydrazon der Benzoyl-glyoxylsäure, überzuführen. Beim Stehenlassen einer Suspension des Esters in konz. Ammoniak wird das Amid gebildet. Wird dabei stark gerührt, so entsteht unter Stickstoffentwicklung außer dem Amid ein stickstofffreies Produkt, das ausschließlich erhalten wird, wenn man die Reaktion in Gegenwart eines Kupfer(II)-Salzes durchführt. Die Elementaranalyse und die Überführbarkeit in Naphthacen-dichinon-dihydrid¹¹⁾ und in den Dimethylester der 2,5-Diphenyl-furan-dicarbonensäure-(3,4)¹²⁾ beweisen, daß es sich hierbei um Dibenzoyl-bernsteinsäure-dimethylester handelt.

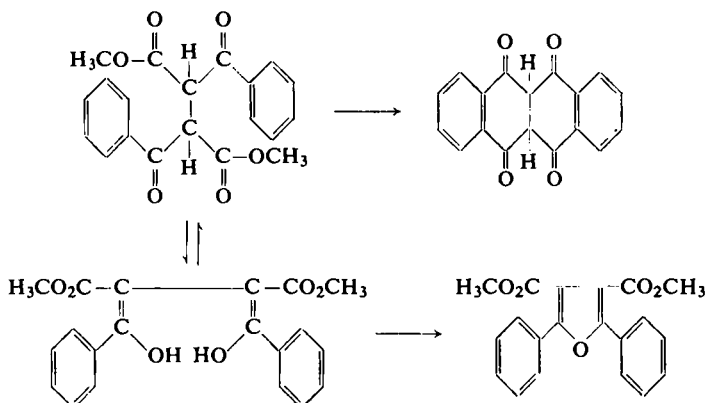
⁹⁾ H. STAUDINGER, J. BECKER und H. HIRZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1978 [1916].

¹⁰⁾ H. BAYER und W. H. PERKIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 66 [1884].

¹¹⁾ L. KNORR und I. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 293, 111 [1896].

¹²⁾ A. BAYER und W. H. PERKIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 61 [1884].

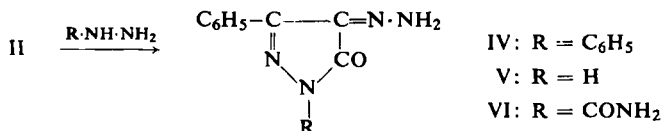
Bei der Synthese dieses noch nicht bekannten Esters aus Benzoyl-essigsäure-methylester wird ein Gemisch erhalten, das sich in die bei 183° schmelzende β -Modifikation



und die bei 140° schmelzende, bei höherer Temperatur in die β -Form umwandelbare γ -Modifikation auftrennen läßt. Die β -Form ist identisch mit dem aus II erhaltenen Produkt.

Erwartungsgemäß läßt sich II katalytisch zu III hydrieren. Der Nachweis der Keto-Gruppe von II mit Hydroxylamin gelingt nicht. II verhält sich hierbei wie Benzylmonohydrizon, aus dem auf diesem Wege ebenfalls kein Oxim erhalten wird¹³⁾.

Carbonylreagenzien, die sich vom Hydrazin ableiten, geben Pyrazolonderivate. So bildet sich mit Phenylhydrazin das bereits bekannte rote 4-Hydrazono-1.3-diphenylpyrazolon-(5) (IV)¹⁴⁾; Hydrazin gibt in gleicher Weise das gelbe 4-Hydrazono-3-phenyl-pyrazolon-(5) (V), Semicarbazid das goldbraune 4-Hydrazono-3-phenylpyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (VI).



Bei der Spaltung von II mit kalter konz. Salzsäure wird außer Hydrazin und Benzoyl-glyoxylsäure-methylester in geringer Menge eine bei 247–248° schmelzende, farblose Verbindung der Summenformel C₂₀H₁₆O₄N₄ erhalten. Es muß also außer der hydrolytischen Abspaltung von Hydrazin in geringem Umfang eine Kondensation von zwei Moll. Ausgangsmaterial unter Austritt von zwei Moll. Wasser erfolgt sein. Auf diese Verbindung soll in einer späteren Veröffentlichung näher eingegangen werden.

Der Benzoyl-glyoxylsäure-methylester kann zur Identifizierung mit Phenylhydrazin in das 4-Phenylhydrazono-1.3-diphenylpyrazolon-(5)¹⁴⁾ übergeführt werden. Dieses Pyrazolon entsteht ebenfalls bei der Umsetzung von I mit Phenylhydrazin.

¹³⁾ A. DARAPSKY und H. SPANNAGEL, J. prakt. Chem. [2] **92**, 272 [1915].

¹⁴⁾ A. WAHL, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **144**, 570 [1907].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reduktion von Benzoyl-diazoessigsäure-methylester (I) mit LiAlH₄: Zu einer Lösung von 2.8 g LiAlH₄ in 100 ccm Äther ließ man im Laufe 1/2 Stde. 5 g I, gelöst in Äther, zutropfen. Nach 1 1/2 stdg. Kochen wurden unter Eiskühlung 200 ccm 20-proz. Kalium-natriumtartrat-lösung zugegeben und die Ätherphase abgetrennt. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein hellgelber Sirup zurück, der sich beim Stehenlassen unter Gasentwicklung zersetzte. Mit *Benzoylchlorid* entstand ein Niederschlag, der, aus Essigester umkristallisiert, als *Dibenzoylhydrazin* (Schmp. 239°) identifiziert wurde.

Der bei dieser Umsetzung erhaltene Sirup ließ sich katalytisch nicht mehr hydrieren. Die unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen durchgeführten Reduktionen von I mit LiAlH₄ lieferten kein definiertes Reduktionsprodukt.

α-Hydrazon des Benzoyl-glyoxylsäure-methylesters (II): Eine Lösung von 10 g I in 100 ccm Eisessig wird mit 0.1 g fein zerriebenem PdCl₂ versetzt und bei Normaldruck und Zimmertemp. hydriert. Die Hydrierung wird abgebrochen, wenn – nach ca. 1 Stde. – 1.2 l *Wasserstoff* aufgenommen sind. Die bei 40° Badtemp. i. Vak. auf ca. 10 ccm eingeengte Lösung wird mit 20 ccm eines Gemisches aus Eisessig, Methanol und Wasser (1:2:2) versetzt. Durch Anreiben oder Animpfen erfolgt Kristallisation. Nach einigen Stdn. wird II abgesaugt und die Mutterlauge stark eingeengt. Durch Zugabe von etwas Wasser und einigen Tropfen Methanol erfolgt nochmals kristalline Abscheidung von II. Gesamtausb. 5.6 g (55% d. Th.), Schmp. 96–97°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 102°. II läßt sich i. Vak. (0.05 Torr) bei 120° Badtemp. unzersetzt destillieren.

C₁₀H₁₀O₃N₂ (206.2) Ber. C 58.28 H 4.89 N 13.59 Gef. C 58.34 H 4.87 N 13.42

erythro-β-Phenyl-serin-methylester (III): a) *Durch katalytische Reduktion von II*: Eine mit 20 mg PdCl₂ versetzte Lösung von 2 g II in 20 ccm Eisessig wird bei Normaldruck und Zimmertemp. hydriert. Nach Aufnahme von ca. 700 ccm *Wasserstoff* wird die Lösung i. Vak. eingedampft und der mit Natriumhydrogencarbonat behandelte Rückstand in Äther aufgenommen. Der nach Verdampfen des Äthers erhaltene Ester wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (69% d. Th.), Schmp. 105°.

C₁₀H₁₃O₃N (195.2) Ber. C 61.53 H 6.71 N 7.17 Gef. C 61.68 H 6.66 N 6.99

b) *Durch katalytische Reduktion von I*: Eine mit 100 mg PdCl₂ und 2.8 ccm Schwefelsäure versetzte Lösung von 8 g I in 100 ccm Essigester wird bei Normaldruck und Zimmertemp. hydriert. Innerhalb etwa 12 Stdn. erfolgt die Aufnahme von 2.7 l *Wasserstoff*, die auch durch Zugabe frischen Katalysators nicht auf die theoretisch erforderliche viermolare Menge erhöht werden kann. Man wäscht den abfiltrierten Katalysator mit salzsäurehaltigem Wasser und schüttelt mit diesem Waschwasser die Essigester-Lösung aus. Die auf ca. 10 ccm eingeengte wäßrige Lösung wird nach Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers erhält man III in einer Ausbeute von 2 g (26% d. Th.).

Acetat: Eine mit 50 mg PdCl₂ versetzte Lösung von 5 g I in 100 ccm Eisessig wird bei Normaldruck und Zimmertemp. hydriert. Die Aufnahme von 1.8 l *Wasserstoff* erfolgt in ca. 12 Stdn. Das beim Eindampfen der Eisessiglösung erhaltene III-Acetat löst sich in der Wärme in Methanol, Benzol, Chloroform, Essigester und fällt beim Abkühlen als durchsichtiges Gel aus, das sich abnutschen und durch Behandeln mit Äther in ein farbloses Pulver überführen läßt. Ausb. 2.3 g (37% d. Th.), Schmp. 85°.

C₁₂H₁₇O₅N (255.3) Ber. C 56.45 H 6.71 N 5.48 Gef. C 57.09 H 6.66 N 5.19

Hydrochlorid: 0.7 g III-Acetat werden mit einigen Tropfen konz. *Salzsäure* verrieben. Nach 1 Stde. wird scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Durch Umkristallisieren aus

Methanol-Äther erhält man das *Hydrochlorid von III* in nadelförmigen Kristallen. Ausb. 0.42 g (66% d. Th.).

$C_{10}H_{13}O_3N \cdot HCl$ (231.7) Ber. C 51.84 H 6.09 N 6.05 Cl 15.36
Gef. C 51.80 H 6.07 N 5.82 Cl 15.57

β-Phenyl-hydracrylsäure-methylester: a) *Reduktion von I mit Aluminium-amalgam*: Eine Lösung von 5 g *I* in 100 ccm Äther wird im Laufe einer Stde. portionsweise mit insgesamt 10 g Aluminium-amalgam versetzt. Die unter Ammoniakentwicklung verlaufende Reaktion ist nach ca. 3 Stdn. beendet. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die filtrierte und eingeengte Lösung erhält man 0.9 g (16% d. Th.) *III-Hydrochlorid* vom Schmp. 183° (Zers.).

Das mit Wasser gewaschene ätherische Filtrat hinterläßt beim Eindampfen *β-Phenyl-hydracrylsäure-methylester*, der zur Reinigung i. Vak. (0.05 Torr) bei einer Badtemp. von 110–130° destilliert wird. Ausb. 1.8 g (41% d. Th.). Die Identifizierung des Esters kann durch Verseifen mit 5-proz. Kalilauge zu *β-Phenyl-hydracrylsäure* (Schmp. 92°) oder durch Verseifen mit 30-proz. Natronlauge zu Zimtsäure (Schmp. 134°) erfolgen.

b) *Reduktion von I mit Zink in Eisessig*: Eine zum Sieden erhitzte Lösung von 4 g *I* in 100 ccm Eisessig wird portionsweise mit 7 g Zinkpulver versetzt und 1 Stde. lang weiter gekocht. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingedampft und der dabei erhaltene Rückstand in Äther aufgenommen. Die mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelte äther. Lösung hinterläßt beim Eindampfen den *β-Phenyl-hydracrylsäure-methylester*, der sich wie unter a) reinigen und identifizieren läßt. Ausb. 2.1 g (60% d. Th.).

Reduktion von I mit Natrium-amalgam: Eine Lösung von 10 g *I* in 100 ccm Methanol wird im Laufe 1 Stde. mit 300 g 2-proz. Natrium-amalgam versetzt. Am anderen Morgen wird dekantiert und die schwach angesäuerte Lösung i. Vak. eingedampft. Nach Zugabe von 200 ccm Wasser wird ausgeäthert. Aus dem beim Verdampfen des Äthers erhaltenen Sirup läßt sich durch Destillation i. Vak. (12 Torr, 87°) ein öliger Anteil abtrennen, der aus *Benzoessäure-methylester* besteht. Ausb. 3.1 g (46% d. Th.). Als fester Anteil bleibt bei der Destillation *Benzoessäure* zurück. Ausb. 1.6 g (26% d. Th.). In der ausgeätherten und eingeengten wäbr. Lösung läßt sich durch Schütteln mit einigen Tropfen Benzaldehyd *Hydrazin* als Benzaldazin (Schmp. 94°) nachweisen.

Benzoyl-diazoessigsäure-methylester (I) aus II durch Oxydation mit HgO: 0.4 g HgO werden in einer Lösung von 0.2 g *II* in 25 ccm Benzol suspendiert. Nach mehrstündigem Schütteln wird filtriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (75% d. Th.), Schmp. 84°.

Alkalischer Abbau von II: 1 g *II* wird mit 10 ccm 30-proz. Natronlauge zum Sieden erhitzt, wobei Stickstoffentwicklung auftritt. Das in der Kälte ausgefallene Natriumbenzoat wird abfiltriert und mit verd. Salzsäure in freie *Benzoessäure* übergeführt. Ausb. 0.43 g (72% d. Th.). Die alkalische Mutterlauge riecht nach *Acetophenon*, nach dem Ansäuern stark nach *Essigsäure*.

α-Hydrazon der Benzoyl-glyoxylsäure: 0.5 g *II* werden durch leichtes Erwärmen in 25 ccm $n/_{10}$ NaOH gelöst. Beim Ansäuern der abgekühlten Lösung erhält man das *α-Hydrazon der Benzoyl-glyoxylsäure* als bald erstarrendes Öl. Umkristallisation aus Benzol. Ausb. 0.35 g (75% d. Th.), Schmp. 117° (Zers.).

$C_9H_8O_3N_2$ (192.2) Ber. C 56.24 H 4.20 N 14.58 Gef. C 56.06 H 4.68 N 14.42

Die Verbindung löst sich in heißem Wasser unter Zersetzung.

Saure Hydrolyse von II: Bei 1 stdg. Erhitzen einer Lösung von 1 g *II* in 10 ccm konz. Salzsäure scheidet sich ein braunes Öl ab. Beim Aufnehmen dieses Öls in Äther bleibt in geringer Menge eine kristalline, farblose Substanz der Summenformel $C_{20}H_{16}O_4N_4$ ungelöst zurück. Schmp. 247–248°.

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ (376.4) Ber. C 63.81 H 4.29 N 14.88
Gef. C 63.98 H 4.31 N 14.82 Mol.-Gew. 379 (RAST)

Die mit Wasser gewaschene äther. Lösung hinterläßt beim Verdampfen des Lösungsmittels 0.5 g rotbraunes Öl. Aus der essigsäuren Lösung dieses Öls scheidet sich nach Zusatz einiger Tropfen Phenylhydrazin nach kurzem Aufkochen bei längerem Aufbewahren 4-Phenylhydrazono-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5)¹⁴⁾ ab.

α-Hydrazon des Benzoyl-glyoxylsäure-amids: Eine Suspension von 0.5 g *II* in 15 ccm konz. Ammoniak läßt man bei Zimmertemp. drei Tage stehen, wobei nur eine geringe Gasentwicklung beobachtet wird, wenn das Gemisch ruhig stehen bleibt. Das auskristallisierte Reaktionsprodukt wird mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (32% d. Th.), Schmp. 163–164°.

$C_9H_9O_2N_3$ (191.2) Ber. C 56.54 H 4.75 N 21.99 Gef. C 56.69 H 4.66 N 21.72

Dibenzoyl-bernsteinsäure-dimethylester: a) *Darstellung aus II:* Eine Suspension von 0.5 g *II* in 15 ccm konz. Ammoniak wird bis zur bleibenden Blaufärbung mit 10-proz. Kupfersulfatlösung versetzt. Die anfangs sehr lebhaft entwickelte Stickstoffentwicklung ist nach etwa 3 Stdn. beendet. Das mit dem *β-Dibenzoyl-bernsteinsäure-dimethylester* identische Reaktionsprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.18 g (42% d. Th.), Schmp. 183–184°.

$C_{20}H_{18}O_6$ (354.3) Ber. C 67.79 H 5.12
Gef. C 67.68 H 5.25 Mol.-Gew. 351 (RAST)

b) *Darstellung aus Benzoyl-essigsäure-methylester:* Zu 2.6 g Natriumdraht in absol. Äther gibt man langsam 20 g *Benzoyl-essigsäure-methylester* und läßt unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemp. stehen, bis alles Natrium verbraucht ist. Nach Zusatz von 13.7 g *Jod* läßt man zwei Tage stehen und schüttelt die äther. Lösung mit schweflige Säure enthaltendem Wasser aus. Beim Verdunsten des Äthers erhält man 12.7 g (63% d. Th.) des *Dibenzoyl-bernsteinsäure-dimethylesters*, der sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol in den schwerer löslichen *β-Ester* (Schmp. 183°) und den leichter löslichen *γ-Ester* (Schmp. 140°) auftrennen läßt, der durch Erhitzen auf 150° in den *β-Ester* überführbar ist.

Der *Dibenzoyl-bernsteinsäure-dimethylester* läßt sich analog dem *Diäthylester* durch Erhitzen auf 280° in Naphthacen-dichinon-dihydrid¹¹⁾ vom Schmp. 289–290° und durch Lösen in konz. Schwefelsäure in 2.5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester vom Schmp. 80–81° überführen. Aus diesem *Dimethylester* erhält man durch Verseifen mit alkohol. Kalilauge die bekannte *Dicarbonsäure*¹²⁾ vom Schmp. 238°.

4-Hydrazono-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5) (IV): Eine Lösung von 0.5 g *II* in 5 ccm Eisessig wird mit einer Lösung von 5 Tropfen *Phenylhydrazin* in 2 ccm Eisessig versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt *IV* aus. Umkristallisation aus Methanol. Rote Nadeln, Ausb. 0.52 g (81% d. Th.), Schmp. 103°.

$C_{15}H_{12}ON_4$ (264.3) Ber. N 21.20 Gef. N 20.98

4-Hydrazono-3-phenyl-pyrazolon-(5) (V): 0.2 g *II* werden mit 4 Tropfen 80-proz. *Hydrazinhydrat* verrührt, wobei sich die Substanz unter Erwärmung kanariengelb färbt. Nach Zugabe von 2 ccm Eisessig wird *V* abfiltriert und aus wenig Eisessig umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Ausb. 0.63 g (34% d. Th.), Schmp. 217°.

$C_9H_8ON_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 4.29 N 29.78 Gef. C 56.99 H 4.30 N 29.15

Kocht man das Reaktionsgemisch II + Hydrazin + Eisessig 4 Stdn., so entsteht in 33-proz. Ausbeute unter Stickstoffabspaltung das bei 237° schmelzende, farblose 3-Phenyl-pyrazolon-(5).

4-Hydrazono-3-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (VI): Eine Mischung von 0.5 g II, 0.5 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 10 ccm Eisessig wird tropfenweise mit soviel Wasser versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach 12 Stdn. filtriert man das abgeschiedene VI ab und kristallisiert aus Eisessig um. Goldbraune Kristalle, Ausb. 0.16 g (29% d. Th.), Schmp. 221° (Zers.).

$C_{10}H_9O_2N_5$ (231.2) Ber. C 51.94 H 3.93 N 30.31 Gef. C 51.56 H 4.12 N 29.62

4-Phenylhydrazono-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5): Eine Lösung von 0.5 g I in 5 ccm Eisessig wird mit einer Lösung von 5 Tropfen *Phenylhydrazin* in 2 ccm Eisessig versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende Pyrazolon kristallisiert aus Essig-ester in roten, verfilzten Nadeln, Ausb. 0.62 g (75% d. Th.), Schmp. 173–174°.

ROBERT PFLEGER und HEINZ-GÜNTER HAHN¹⁾

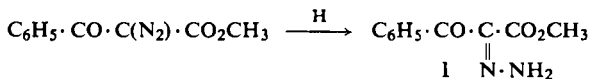
ÜBER DIE INTERMOLEKULARE KONDENSATION DES α -HYDRAZONS DER BENZOYL-GLYOXYLSÄURE

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 19. Juli 1957)

Aus dem α -Hydrazon der Benzoyl-glyoxylsäure wird ein Kondensationsprodukt erhalten, dem die Struktur des 3.7-Diphenyl-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraens zugeordnet wird. Der Methylester läßt sich zu 3.7-Diphenyl-4.8-dicarbomethoxy-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraen kondensieren.

Wie bereits mitgeteilt²⁾, entsteht bei der partiellen Reduktion des Benzoyl-diazo-essigsäure-methylesters das α -Hydrazon des Benzoyl-glyoxylsäure-methylesters (I).



Bei der Einwirkung von Säuren auf I findet in geringem Ausmaß eine Kondensation zwischen zwei Molekülen statt, die unter Austritt von zwei Moll. Wasser in ca. 15-proz. Ausbeute eine bei 247–248° schmelzende, farblose Verbindung $C_{20}H_{16}O_4N_4$ (II) liefert. In ihr liegt ein Dimethylester vor, der sich alkalisch leicht zur entsprechenden Dicarbonsäure (III) verseifen läßt; die letztere wird bereits durch mäßiges Erwärmen in konz. Schwefelsäure zum carboxylfreien Grundkörper $C_{16}H_{12}N_4$ (IV) (Schmp. 257° (Zers.)) decarboxyliert. In besserer Ausbeute (35% d. Th.) erhält man IV durch Erhitzen des α -Hydrazons der freien Benzoyl-glyoxylsäure auf 120–130°, während sich IV aus I auf diesem Wege nicht darstellen läßt.

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. H.-G. HAHN, Univ. Erlangen 1956.

²⁾ R. PFLEGER, F. REINHARDT und H.-G. HAHN, *Angew. Chem.* **68**, 680 [1956]; R. PFLEGER und F. REINHARDT, *Chem. Ber.* **90**, 2404 [1957], vorstehend.