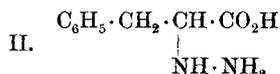
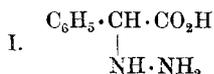


Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Über HydrazinosäurenVon **August Darapsky**Fünfte Abhandlung¹⁾

(Eingegangen am 28. August 1936)

Das Anfangsglied in der Reihe der α -Hydrazino-phenyl-fettsäuren, die Hydrazino-phenyl-essigsäure (I), wurde schon vor längerer Zeit auf verschiedenen Wegen erhalten und eingehend untersucht²⁾. So gelang es mir³⁾, außer der racemischen Säure auch die beiden optischen Antipoden, d- und l-Hydrazino-phenyl-essigsäure, zu gewinnen. Das nächst höhere Homologe, die α -Hydrazino- β -phenyl-propionsäure oder Hydrazino-benzyl-essigsäure (II), wurde zuerst von W. Traube und Longinescu⁴⁾ aus Isonitramin-benzyl-essigsäure und später von mir⁵⁾ durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit α -Brom- β -phenyl-propionsäure dargestellt.



Inzwischen wurde α -Hydrazino- β -phenyl-propionsäure (II) im hiesigen Institut noch auf einem dritten Wege, von der Phenyl-brenztraubensäure ausgehend, erhalten. Diese gab mit Hydrazinhydrat ein Hydrazon-diammoniumsalz, das bei der Reduktion mit Natriumamalgam Hydrazino-benzyl-essigsäure lieferte.

¹⁾ Vgl. die vorhergehenden Abhandlungen, dies. Journ. (2) **96**, 251 (1917); **97**, 182 (1918); **99**, 179 (1919); **146**, 219 (1936).

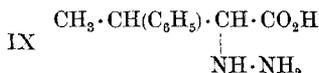
²⁾ Darapsky, dies. Journ. (2) **96**, 258, 264 (1917).

³⁾ Dies. Journ. (2) **99**, 180 (1919).

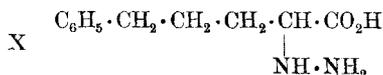
⁴⁾ Ber. **29**, 675 (1896).

⁵⁾ Dies. Journ. (2) **96**, 301 (1917).

Die mit der genannten α -Hydrazino- γ -phenyl-n-buttersäure (VII) isomere α -Hydrazino- β -phenyl-n-buttersäure (IX) wurde von Herrn Köster im hiesigen Institut durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit α -Brom- β -phenyl-n-buttersäure in alkoholischer Lösung erhalten.



In analoger Weise hat Herr Binet auf meine Veranlassung durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α -Brom- δ -phenyl-n-valeriansäure auch das nächst höhere Homologe der α -Hydrazino- γ -phenyl-n-buttersäure, die α -Hydrazino- δ -phenyl-n-valeriansäure (X), dargestellt.

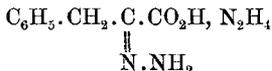


Die bisher bekannt gewordenen Hydrazino-fettsäuren leiten sich sämtlich von gesättigten Carbonsäuren ab. Es war darum von besonderem Interesse, auch ungesättigte Hydrazinosäuren kennen zu lernen. In Gemeinschaft mit Herrn Wasserfuhr ging ich zu diesem Zweck von ungesättigten α -Ketonsäuren aus, die durch Kondensation ungesättigter Aldehyde mit Brenztraubensäure unschwer erhältlich sind. Die zugehörigen Hydrazone konnten bei der Reduktion ungesättigte Hydrazinosäuren liefern. Dieser Weg schien um so aussichtsreicher, als Erlenmeyer jun.¹⁾ bei der Reduktion derartiger ungesättigter α -Ketonsäuren selbst zu ungesättigten α -Oxysäuren gelangt war; dabei war also die Kohlenstoff-Doppelbindung unversehrt geblieben und nur die Ketogruppe reduziert worden. Benzal-brenztraubensäure gab mit Hydrazin in normaler Weise ein Hydrazon-diammoniumsalz, das mit Salzsäure in das freie Hydrazon (XI) überging. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstand aber keine ungesättigte, sondern unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen die entsprechende gesättigte Hydrazinosäure; diese war völlig identisch mit der von Herrn Bellingen aus der gesättigten Keto-säure dargestellten α -Hydrazino- γ -phenyl-n-buttersäure (VII).

¹⁾ Ber. **36**, 2527 (1903); **37**, 1318 (1904).

Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester¹⁾ durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Diammoniumsalz
des Phenyl-brenztraubensäure-hydrazons,



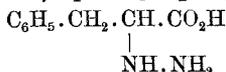
4,92 g Phenylbrenztraubensäure (30 M.M.) wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und langsam 3,75 g Hydrazinhydrat (75 M.M.) hinzugefügt, wobei Erwärmung eintrat. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon-diammoniumsalz in langen, farblosen Nadeln ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Krystallbrei abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, bis die Nadeln rein weiß waren. Ausbeute: 4,2 g oder 67% d. Th. Schmelzp. 123°; dieser blieb beim Umkrystallisieren aus Alkohol unverändert.

0,1632 g Subst.: 0,3064 g CO₂, 0,1011 g H₂O. — 0,1181 g Subst.: 27,5 ccm N (24°, 768 mm).

C ₉ H ₁₄ O ₂ N ₄ (209,24)	Ber. C 51,42	H 6,66	N 26,66
	Gef. „ 51,2	„ 6,9	„ 26,4

Aus der wäßrigen Lösung des Hydrazon-diammoniumsalzes fiel mit Salzsäure unmittelbar Phenylbrenztraubensäure aus; auch mit wenig ganz verdünnter Salzsäure konnte weder das freie Hydrazon noch das Azin erhalten werden.

α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure,



5,23 g Diammoniumsalz (25 M.M.) wurden mit 30 ccm Wasser versetzt und mit 100 g 2,3% igem Natriumamalgam (entsprechend 50 M.M. Wasserstoff) unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wurde mit Salzsäure bis zur Reaktion auf Kongo angesäuert und, da die Hydrazinosäure nicht ausfiel, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Der erhaltene Niederschlag, ein Gemisch von Benzaldazin und der Benzalverbindung der Hydrazinosäure, wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die

¹⁾ Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 271, 173 (1892).

Benzalverbindung in Lösung ging. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fiel sie frei von Benzaldazin wieder aus. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 154—158°. Ausbeute: 2,4 g oder 56% d. Th.

0,1193 g Subst.: 10,4 ccm N (13°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,23) Ber. N 10,44 Gef. N 10,4

Zur Überführung in die freie α -Hydrazino- β -phenyl-propionsäure wurde obige Benzalverbindung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und der gebildete Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. Die Substanz löste sich dabei bis auf einen kleinen Rückstand auf. Nach dem Verjagen des Benzaldehyds wurde die schwefelsaure Lösung filtriert, i. V. eingeengt und mit Soda neutralisiert. Dabei fiel die freie Hydrazinosäure aus. Durch Lösen in warmem Wasser und Eingießen der Lösung in absoluten Alkohol wurden weiße, silberglänzende Blättchen erhalten, die bei 196° schmolzen. Die so gewonnene Hydrazinosäure stimmte in ihren Eigenschaften mit der früher auf anderen Wegen¹⁾ dargestellten Verbindung völlig überein.

II. Hydrazino-p-tolyl-essigsäure

[Bearbeitet von Otto Creifelds²⁾]

Die erforderliche p-Tolyl-glyoxylsäure wurde aus p-Tolyl-methyl-keton (E. de Haen) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat analog dem von Claus und Neukranz³⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Zur Trennung von der gleichzeitig entstehenden p-Toluylsäure benutzten wir die Eigenschaft der Ketosäure, eine Natriumbisulfitverbindung zu liefern.

71,2 g Kaliumpermanganat (450 M. M.) und 29,7 g Kaliumhydroxyd (530 M. M.) wurden in 500 ccm Wasser gelöst und auf 70° erwärmt. Man emulgiert 26,8 g p-Tolylmethylketon (200 M. M.) in 100 ccm Wasser und gibt die warme alkalische Permanganatlösung im Laufe von einer $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde in Portionen von je 50 ccm unter lebhaftem Turbinieren zu. Man rührt noch einige Zeit, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach

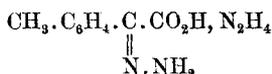
¹⁾ W. Traube u. Longinescu, Ber. 29, 675 (1896); Darapsky dies. Journ. [2] 96, 301 (1917).

²⁾ Vgl. Otto Creifelds, Inaug.-Diss., Köln 1922. Ungedruckt.

³⁾ Dies. Journ. [2] 44, 81 (1891).

gefärbt ist, filtriert den Braunstein ab, wäscht ihn mit heißem Wasser gründlich aus und dampft das Filtrat bis zur Sirupdicke ein. Alsdann gibt man noch heiß 50%ige Schwefelsäure bis zur neutralen Reaktion auf Kongopapier zu und trägt nach dem Erkalten 20 g festes Natriumbisulfit ein. Es darf dabei nur schwache Entwicklung von Schwefeldioxyd eintreten. Nach 1—2 Stunden filtriert man das ausgeschiedene Kaliumsulfat und die p-Toluylsäure ab, gibt 15 ccm konz. Schwefelsäure zu und erwärmt unter Durchleiten von Luft, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist. Man schüttelt mit Äther aus und erhält nach dem Verdampfen des Äthers 16—17 g oder 50% der theoretischen Menge rohe p-Tolyglyoxylsäure als Öl, das im Exsiccator bald erstarrt und nur noch Spuren von p-Toluylsäure enthält. Dieses Produkt kann sofort auf Hydrazinosäure verarbeitet werden. Zur völligen Reinigung zieht man das Rohprodukt mit Schwefelkohlenstoff aus, in dem nur die p-Toluylsäure löslich ist, und krystallisiert die zurückbleibende p-Tolyglyoxylsäure aus Benzol um. Die Säure hat keinen sehr scharfen Schmelzpunkt; sie erweicht bei 87° und ist erst bei 96° völlig geschmolzen.

Diammoniumsalz des p-Tolyl-glyoxylsäure-hydrazons



8,2 g der Ketosäure (50 M. M.) wurden in Benzol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Hydrazinhydrat (100 M. M.) in 20 ccm absolutem Alkohol vermischt. Nach 1-tägigem Stehen krystallisierte das Diammoniumsalz des Hydrazons in weißen Nadeln aus. Es wurde abgesaugt und mehrmals mit kaltem absoluten Alkohol ausgewaschen. Erhalten wurden 5,5 g reines Salz und durch Eindunsten des Filtrats noch weitere 3 g. Der Schmelzpunkt ist unscharf; die Substanz erweicht zuerst und schmilzt dann bei 134—135°. Spielend löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol und unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

0,1467 g Subst.: 33,4 ccm N (19°, 756 mm).

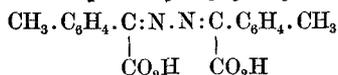
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ (210,15)

Ber. N 26,66

Gef. N 26,5

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit Benzaldehyd fiel nur Benzaldazin aus, eine Benzalverbindung des Hydrazons ließ sich nicht fassen.

Azin der p-Tolyl-glyoxylsäure,



I. Aus dem Diammoniumsalz des p-Tolyl-glyoxylsäure-hydrazons

2,1 g Diammoniumsalz (10 M.M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Das Azin fiel als gelber Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute: 1,5 g oder 93%. Das Rohprodukt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Azin ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Äther, sowie in Alkalien. Schmp. 183° u. Zers.

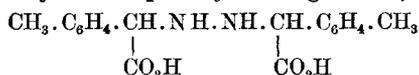
0,1288 g Subst.: 9,8 ccm N (21°, 762 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (324,3) Ber. N 8,64 Gef. N 8,9

II. Aus Hydrazinsulfat und p-Tolyl-glyoxylsäure

8,2 g Ketosäure (50 M.M.) wurden in Alkohol gelöst und mit einer warmen wäßrigen Lösung von 5,2 g Hydrazinsulfat (40 M.M.) in 150 ccm Wasser vermischt. Nach 12-stündigem Stehen war die Abscheidung des Azins beendet. Der hellgelbe Niederschlag war mit dem nach I gewonnenen Körper völlig identisch. Ausbeute: 72%.

Hydrazo-p-tolyl-essigsäure,



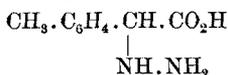
3,2 g Azin (10 M.M.) wurden in 100 ccm Wasser aufgeschwemmt und mit 240 g 2,3%igem Natriumamalgam (entsprechend 60 M.M. Wasserstoff) unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die alkalische Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert, und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo versetzt. Dabei fiel Hydrazo-p-tolyl-essigsäure als weißer Niederschlag aus. Ausbeute fast quantitativ. Die Säure ist nur in Alkalien löslich und läßt sich daher nur durch Fällen der alkalischen Lösung mit Säuren reinigen. Schmp. 149°.

0,1442 g Subst.: 0,3466 g CO₂, 0,0776 g H₂O. — 0,0823 g Subst.:
6,0 ccm N (18°, 769 mm).

C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂ (328,34)	Ber. C 65,82	H 6,14	N 8,53
	Gef. „ 65,6	„ 6,0	„ 8,7

Der Äthylester wurde durch 1-stündiges Kochen der Hydrazosäure mit alkoholischer Salzsäure und Eindunsten der Lösung i. V. dargestellt, konnte aber nicht fest erhalten werden.

Hydrazino-p-tolyl-essigsäure,



16,4 g p-Tolylglyoxylsäure (100 M. M.) wurden in Alkohol gelöst, mit 15 g Hydrazinhydrat (300 M. M.) gemischt, nach etwa 1 Stunde mit Wasser auf 150 ccm verdünnt und mit 400 g 2—3%igem Natriumamalgam (entsprechend 200 M. M. Wasserstoff) 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die alkalische vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit wurde filtriert und mit Salzsäure bis zur neutralen Reaktion auf Kongo versetzt. Dabei fiel die Hydrazinosäure als weißer Niederschlag aus. Ausbeute: 7,2 g oder 40% d. Th. Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem, unlöslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Medien. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 174—176°.

0,1329 g Subst.: 0,2926 g CO₂, 0,0811 g H₂O. — 0,1178 g Subst.:
16,1 ccm N (23°, 760 mm).

C ₉ H ₁₂ O ₂ N ₂ (180,16)	Ber. C 59,97	H 6,72	N 15,55
	Gef. „ 60,0	„ 6,8	„ 15,8

Hydrochlorid. Wurde durch Eindunsten einer salzsauren Lösung der Hydrazinsäure im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali, Aufnehmen des Rückstandes mit viel kaltem Alkohol und Ausfällen mit Äther als weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Schmp. 143—145° u. Zers.

0,1316 g Subst.: 0,0863 g AgCl.

C ₉ H ₁₃ O ₂ N ₂ Cl (216,73)	Ber. Cl 16,37	Gef. Cl 16,2
--	---------------	--------------

Benzalverbindung. Schied sich aus der warmen wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure beim Schütteln mit Benzaldehyd nach längerem Stehen als weißer Niederschlag aus und wurde

aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schöne Nadeln vom Schmp. 130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

0,1264 g Subst.: 11,5 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,23) Ber. N 10,45 Gef. N 10,6

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd dargestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 150°.

0,1462 g Subst.: 12,7 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284,23) Ber. N 9,85 Gef. N 10,1

Salzsaurer Äthylester. 3,6 g Hydrazinosäure (20 M. M.) wurden mit einer Mischung von 15 ccm kaltgesättigter alkoholischer Salzsäure mit 35 ccm absolutem Alkohol 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten krystallisierte der salzsaure Ester rein weiß aus. Ausbeute: 4 g entsprechend 82%. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Zur Analyse wurde die Substanz in Chloroform gelöst und mit wasserfreiem Äther ausgefällt. Schmp. 141—143° u. Zers.

0,0974 g Subst.: 9,3 ccm N (19°, 761 mm). — 0,1369 g Subst.: 0,0787 g AgCl.

$C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$ (244,68)

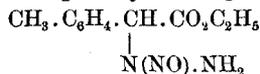
Ber. N 11,45 Cl 14,50 Gef. N 11,2 Cl 14,2

Carbonamidverbindung des Äthylesters. Fiel aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von Kaliumcyanat als weißer Niederschlag aus und wurde aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 130°.

0,1138 g Subst.: 16,7 ccm N (26°, 755 mm).

$C_{12}H_{17}O_3N_3$ (251,13) Ber. N 16,73 Gef. N 16,6

Nitroso-hydrazino-p-tolyl-essigsäure-äthylester,



4,9 g salzsaurer Äthylester (20 M. M.), der keine überschüssige Salzsäure mehr enthalten darf, wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 1,7 g Natriumnitrit (25 M. M.) versetzt. Nach 12 Stunden hat sich der Nitrosoester völlig abgeschieden. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von wenig Essigsäure noch eine weitere kleine Menge gewonnen. Ausbeute: 2,5 g

oder 53%. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther. Zum Umkrystallisieren wurde die Substanz in siedendem Petroläther suspendiert und absoluter Alkohol zugesetzt, bis eben Lösung eintrat; beim Erkalten fielen schöne, radialstrahlig angeordnete Nadeln aus. Schmp. 70°.

0,1749 g Subst.: 27,1 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N_3$ (237,21) Ber. N 17,72 Gef. N 17,9

Amino-p-tolyl-essigsäure,



I. Aus Nitroso-hydrazino-p-tolyl-essigsäure-äthylester

7,1 g Nitrosoester (30 M. M.) wurden im Ölbad in einem Claisen-Kolben etwas über den Schmelzpunkt erhitzt. Es trat lebhafte Entwicklung von Stickoxydul ein. Der flüssige Rückstand ging unter 12 mm Druck bei 136—139° als fast farbloses Öl von angenehmem Geruch über. Ausbeute an Amino-p-tolyl-essigsäure-äthylester: 2,3 g entsprechend 40%.

0,0471 g Subst.: 3,0 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ (193,19) Ber. N 7,25 Gef. N 7,5

Obiger Aminoester wurde mit der 100-fachen Menge Wasser 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten fiel freie Amino-p-tolyl-essigsäure in weißen Nadelchen aus. Die Aminosäure ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Sie sublimierte bei 228°.

0,1485 g Subst.: 0,3551 g CO_2 , 0,0868 g H_2O . — 0,1328 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 769 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (165,14) Ber. C 65,43 H 6,72 N 8,48
Gef. „ 65,2 „ 6,5 „ 8,6

Kupfersalz. Die Aminosäure wurde in Natronlauge gelöst, verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis etwas Aminosäure wieder ausfiel, und das Filtrat mit Kupfersulfat versetzt. Hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,2810 g Subst.: 0,0560 g CuO .

$C_{18}H_{30}O_4N_2Cu$ (391,74) Ber. Cu 16,23 Gef. Cu 15,9

II. Aus dem Phenylhydrazon der *p*-Tolyl-glyoxyssäure

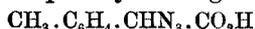
Dieses wurde nach den Angaben von Buchka und Irish¹⁾ aus der Ketosäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung dargestellt und zeigte den angegebenen Schmp. 144°. Aus 8,2 g Ketosäure (50 M. M.) gewonnenes Phenylhydrazon wurde in 100 ccm Wasser suspendiert und mit 200 g 2,3⁰/₁₀-igem Natriumamalgam (entsprechend 100 M. M. Wasserstoff) 5 Stunden im Wasserbad auf 70—80° erhitzt. Nach dem Abgießen vom Quecksilber wurde die alkalische Flüssigkeit zur Entfernung des Anilins ausgeäthert und dann mit Salzsäure übersättigt.

Der fast weiße Niederschlag (4,4 g) wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 148°. Die Analyse gab auf Phenylhydrazino-*p*-tolyl-essigsäure stimmende Zahlen.

0,1552 g Subst.: 14,3 ccm N (20°, 765 mm).

C₁₅H₁₆O₂N₂ (256,22) Ber. N 10,94 Gef. N 10,8

Das salzsaure Filtrat wurde mit Natronlauge genau neutralisiert. Dabei fiel Amino-*p*-tolyl-essigsäure aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser mit der nach I gewonnenen Aminosäure in allen Eigenschaften übereinstimmte. Ausbeute: 4,6 g.

Azido-*p*-tolyl-essigsäure,

7,1 g Nitrosoester (30 M. M.) wurden mit der 10-fachen Menge 10⁰/₁₀-iger Schwefelsäure übergossen und Wasserdampf durchgeleitet. Das übergelassene Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der erhaltene Azido-*p*-tolyl-essigsäure-äthylester i. V. destilliert. Die Hauptmenge ging bei 155° und 18 mm über, während im Kolben nur ein geringer, brauner Rückstand verblieb. Der Azidoester bildet ein hellgelbes Öl von angenehmem Geruch. Ausbeute: 2,4 g oder 37⁰/₁₀.

0,0496 g Subst.: 7,9 ccm N (15°, 760 mm).

C₁₁H₁₃O₂N₃ (219,19) Ber. N 19,17 Gef. N 18,9

Zur Verseifung wurden 2,2 g Azidoester (10 M. M.) mit einer Lösung von 1,1 g reinem Kali in 5 ccm Wasser

¹⁾ Ber. 20, 1764 (1887).

4—5 Stunden durchgerührt. Nach dieser Zeit war das Öl in Lösung gegangen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel freie Azido-p-tolyl-essigsäure als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde die Säure in siedendem Petroläther aufgeschwemmt und vorsichtig so viel Chloroform zugegeben, daß noch etwas ungelöst blieb, abfiltriert und langsam erkalten gelassen. Man erhielt so schöne Nadeln vom Schmp. 100°.

0,1854 g Subst.: 34,0 ccm N (17°, 763 mm).

$C_9H_9O_2N_3$ (191,15) Ber. N 21,82 Gef. N 22,0

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Säure in alkoholischem Ammoniak als in Wasser leicht löslicher Rückstand.

Silbersalz. Schied sich aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich aus Wasser umkrystallisieren ließ. Zur Analyse wurde das Salz mit reinem Quarzsand gemischt und geglüht.

0,1724 g Subst.: 0,0619 g Ag.

$C_9H_9O_2N_3Ag$ (298,02) Ber. Ag 36,20 Gef. Ag 35,9

III. α -Hydrazino- γ -phenyl-n-buttersäure

[Bearbeitet von Wilhelm Bellingen¹⁾]

Die erforderliche Benzyl-brenztraubensäure wurde nach den Angaben von W. Wislicenus²⁾ durch längeres Kochen von Benzyloxalessigester mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, der seinerseits nach der Vorschrift von W. Wislicenus und Münzesheimer³⁾ aus Hydrozimtsäureester und Oxal-ester mit Natrium in ätherischer Lösung bereitet wurde. Der Benzyloxalessigester braucht dazu, wie wir fanden, nicht besonders gereinigt zu werden. Nicht in Reaktion getretener Hydrozimt-ester geht nämlich nach beendeter Spaltung des Benzyloxalessigesters beim Abdestillieren mit den Wasser-

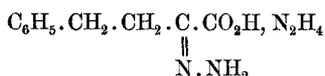
¹⁾ Vgl. Wilhelm Bellingen, Inaug.-Diss., Köln, 1921. Druck von Karl Glitscher, Köln-Mülheim 1921.

²⁾ Ber. 31, 3134 (1898).

³⁾ Ber. 31, 554 (1898).

dämpfen über, während der leicht verseifbare Oxalester von der Schwefelsäure bei der langen Dauer des Kochens zum größten Teil in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasser und Alkohol zerlegt wird. Die erhaltene Benzylbrenztraubensäure war stets frei von Hydrozimsäure und Oxalsäure und zeigte den angegebenen Schmp. 47°. Die Reinheit der Verbindung wurde weiter durch die Überführung in das Phenylhydrazon vom Schmp. 144°¹⁾ erwiesen.

Diammoniumsalz
des Benzyl-brenztraubensäure-hydrazons,



51,5 g Ketosäure (250 M. M.) wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und 32,5 g Hydrazinhydrat (650 M. M.) hinzugegeben; unter starkem Erwärmen fiel zuerst das Diammoniumsalz der Ketosäure aus, das aber beim Schütteln wieder in Lösung ging. Beim Stehen schied sich darauf das Hydrazon-diammoniumsalz in weißen Nadelchen aus, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 55 g entsprechend 92%. Schmp. 141°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

0,1 g Subst.: 0,1975 g CO₂, 0,0640 g H₂O. — 0,1 g Subst.: 21,6 ccm N (16°, 770 mm).

C ₁₀ H ₁₆ O ₂ N ₄ (224)	Ber. C 53,65	H 7,14	N 25,02
	Gef. „ 53,9	„ 7,2	„ 25,3

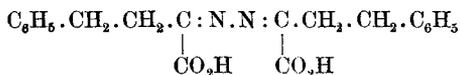
Aus einer Lösung von 2,24 g Diammoniumsalz (10 M. M.) in 25 ccm Wasser fiel auf tropfenweisen Zusatz von 7 ccm 5%iger Salzsäure das freie Benzyl-brenztraubensäure-hydrazon pulvrig aus. Ausbeute: 1,9 g entsprechend 99%. Schmp. 133—134° u. Zers.

0,1 g Subst.: 0,2295 g CO₂, 0,0564 g H₂O. — 0,1 g Subst.: 12,6 ccm N (18°, 765 mm).

C ₁₀ H ₁₂ O ₂ N ₂ (192)	Ber. C 62,53	H 6,25	N 14,58
	Gef. „ 62,6	„ 6,3	„ 14,6

¹⁾ Fittig, Ann. Chem. 299, 31 (1898).

Azin der Benzyl-brenztraubensäure,



0,4 g Diammoniumsalz wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo versetzt. Dabei fiel zuerst ein gelbes Öl aus. Durch Auflösen in verdünnter Sodalösung und Ansäuern wurde das Azin als gelblich weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 0,28 g oder 70% Schmp. 114°.

0,1 g Subst.: 0,2498 g CO₂, 0,0511 g H₂O

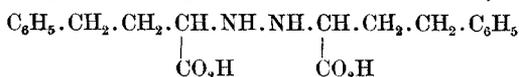
C₂₀H₂₀O₄N₂ (352) Ber. C 68,18 H 5,73 Gef. C 68,2 H 5,7

Calciumsalz. Die ammoniakalische Lösung des Azins wurde tropfenweise mit Calciumchloridlösung versetzt. Dabei fiel das Salz flockig aus. Es wurde mit Wasser gewaschen und i. V. bei 30—40° getrocknet. Rein weißes, amorphes Pulver.

0,1 g Subst.: 6,3 ccm N (23°, 765 mm). — 0,2 g Subst.: 0,0710 g CaSO₄.

C₂₀H₁₈O₄N₂Ca (390) Ber. N 7,18 Ca 10,25 Gef. N 7,1 Ca 10,5

Hydrazo-γ-phenyl-n-buttersäure,

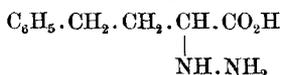


Das Azin wurde in Wasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumamalgam versetzt. Nach dem Abgießen vom Quecksilber fiel beim Ansäuern mit Salzsäure ein weißes Pulver aus, das in seinen Eigenschaften dem Azin ähnlich war. Die Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 220—230°.

0,1 g Subst.: 0,2465 g CO₂, 0,0581 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₄N₂ (356) Ber. C 67,41 H 6,74 Gef. C 67,3 H 6,8

α-Hydrazino-γ-phenyl-n-buttersäure,



4,5 g Hydrazon-diammoniumsalz (20 M. M.) wurden in Wasser gelöst und mit 100 g 2,5%igem Natriumamalgam

(entsprechend 50 M. M. Wasserstoff) unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde die schwach gebräunte Flüssigkeit vom Quecksilber abgossen und mit Salzsäure neutralisiert. Die pulvrig ausgefallene Hydrazinosäure wurde aus viel Wasser umkrystallisiert. Sie bildet kleine, weiße, silberglänzende Blättchen. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 2,2 g oder 57%. Schmp. 215—217° u. Zers. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Substanz wird von Säuren wie von Basen leicht aufgenommen.

0,1 g Subst.: 0,2269 g CO₂, 0,0652 g H₂O. — 0,2 g Subst.: 25,3 cem N (21°, 763 mm).

C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ (194)	Ber. C 61,86	H 7,22	N 14,43
	Gef. „ 61,9	„ 7,3	„ 14,4

Ammoniumsalz. Scheint nur in Lösung beständig zu sein. Das aus der Hydrazinosäure und Ammoniak i. V. erhaltene Produkt gab mit Natronlauge nur sehr wenig Ammoniak und war kaum noch in Wasser löslich. Schmp. 203—204° u. Zers. Der Stickstoffgehalt lag dem der Hydrazinosäure bedeutend näher als dem des normalen Ammoniumsalzes.

0,1, 0,1 g Subst.: 13,3 (20°, 767 mm), 13,6 (21°, 768 mm) cem N.

Ammoniumsalz, C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N ₃ (211)	Ber. N 19,90	Gef. N 15,3, 15,6
Hydrazinosäure, C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ (194)	„ „ 14,43	

Kupfersalz. Fiel aus der ammoniakalischen Lösung der Hydrazinosäure auf Zusatz von Kupfersulfat als grünliches Pulver aus. Es wird bei 60—70° rot und schäumt bei 115° auf.

Hydrochlorid. Die Hydrazinosäure wurde in verdünntem Alkohol suspendiert und Salzsäuregas bis zur Lösung eingeleitet. Beim Stehen in der Kälte schied sich das Hydrochlorid in Nadelchen ab. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Schmp. 187° u. Zers.

0,2 g Subst.: 21,8 cem N (22°, 754 mm). — 0,1 g Subst.: 0,0630 g AgCl.

C ₁₀ H ₁₆ O ₂ N ₂ Cl (229,5)	Ber. N 12,16	Cl 15,38
	Gef. „ 12,2	„ 15,6

Benzalverbindung. Wurde aus den Mutterlaugen von obiger Darstellung der Hydrazinosäure nach dem Ansäuern

mit Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd neben Benzaldazin als gelber, flockiger Niederschlag erhalten und zur Trennung von letzterem mit Natronlauge verrieben, wobei die Benzalverbindung der Hydrazinosäure in Lösung ging. Beim Ansäuern des Filtrats fiel die Verbindung wieder flockig aus. Sie wurde aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 158° u. Zers. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,1 g Subst.: 0,2669 g CO₂, 0,0583 g H₂O. — 0,2 g Subst.: 19,6 ccm N (22°, 766 mm).

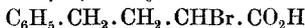
C ₁₇ H ₁₈ O ₂ N ₂ (282).	Ber. C 72,53	H 6,40	N 11,23
	Gef. „ 72,8	„ 6,5	„ 11,1

Salzsaurer Äthylester. Wurde durch Kochen der Hydrazinosäure mit alkoholischer Salzsäure und Eindampfen der Lösung im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure zunächst als Sirup erhalten, aus dem erst beim Impfen mit etwas fester Substanz warzenförmig angeordnete Kryställchen sich ausschieden. Das Rohprodukt wurde mit Benzol, dem etwas absoluter Alkohol zugesetzt war, gewaschen, und nach dem Trocknen im Exsiccator über Paraffin analysiert. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Schmp. 108°.

0,1 g Subst.: 0,2030 g CO₂, 0,0670 g H₂O. — 0,2 g Subst.: 19,1 ccm N (19°, 765 mm). — 0,1 g Subst.: 0,0546 g AgCl.

C ₁₂ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl (258,7)	Ber. C 55,68	H 7,48	N 10,85	Cl 13,75
	Gef. „ 55,4	„ 7,5	„ 11,0	„ 13,5

α-Brom-*γ*-phenyl-*n*-buttersäure,



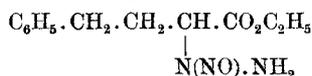
(Aus *α*-Hydrazino-*γ*-phenyl-*n*-buttersäure)

Die Hydrazinosäure wurde in Wasser suspendiert und solange Bromwasserstoffgas eingeleitet, bis alles gelöst war. Zu der wasserhellen Lösung wurde unter Eiskühlung Brom bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zugegeben. Unter Stickstoffentwicklung fiel die gebildete Bromsäure als Öl aus. Das überschüssige Brom wurde mit schwefliger Säure weggenommen. Das so erhaltene schwere, gelbe Öl wurde mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet. Es besaß die von E. Fischer und Schmitz¹⁾ angegebenen Eigenschaften der *α*-Brom-*γ*-phenyl-*n*-buttersäure.

¹⁾ Ber. 39, 2213 (1906).

Zur Rückverwandlung in α -Hydrazino- γ -phenyl-n-buttersäure wurden 0,8 g der erhaltenen Bromsäure (3 M. M.) mit 0,5 g Hydrazinhydrat (10 M. M.) und 10 ccm Alkohol fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Der weiße krystallinische Niederschlag, ein Gemisch von Hydrazinbromid und Diammoniumsalz der Hydrazinosäure, wurde in Wasser gelöst und tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei schied sich die freie Hydrazinosäure als weißes Pulver ab. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden silberglänzende, weiße Blättchen erhalten vom Schmp. 217° u. Zers. Ein Gemisch mit der aus dem Diammoniumsalz des Benzylbrenztraubensäurehydrazons dargestellten Säure zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute: 0,45 g entsprechend 77%.

Nitroso- α -hydrazino- γ -phenyl-n-buttersäure-
äthylester,

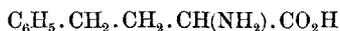


Fiel aus einer konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Esters auf Zusatz von Natriumnitrit zunächst als Öl aus, das aber nach längerem Stehen in Eis fest wurde, und krystallisierte aus warmem Wasser in langen, farblosen, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem. Gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung. Schmp. 48°.

0,1 g Subst.: 0,2100 g CO₂, 0,0620 g H₂O. — 0,1 g Subst.: 14,4 ccm N (18°, 763 mm).

C ₁₂ H ₁₇ O ₃ N ₃ (251)	Ber. C 57,40	H 6,85	N 16,71
	Gef. „ 57,4	„ 6,9	„ 16,6

α -Amino- γ -phenyl-n-buttersäure,



Wurde in Form ihres Äthylesters durch langsames Erhitzen des Nitrosoesters im Ölbad auf 115—120° unter stürmischer Entwicklung von Stickoxydul erhalten und ging unter 16 mm Druck bei 161—162° als farbloses Öl über. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dabei fiel das Hydrochlorid des Aminoesters als

feines, weißes Krystallpulver aus. Das Salz löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser. Schmp. 121—123° u. Zers.

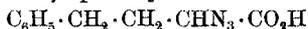
0,1 g Subst.: 5,1 ccm N (16°, 766 mm); 0,1 g Subst.: 0,0555 g AgCl.
 $C_{12}H_{18}O_2NCl$ (243,5) Ber. N 5,75 Cl 14,56 Gef. N 6,0 Cl 14,7.

Zur Verseifung wurde der aus 2,5 g Nitrosoester erhaltene rohe Aminoester mit 30 ccm Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Öl ging bis auf eine geringe harzige Verunreinigung in Lösung. Aus dem Filtrat fiel beim Erkalten die freie Aminosäure in kleinen, warzenförmigen Aggregaten aus. Sie wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute: 1,5 g oder 84%. Schmp. bei raschem Erhitzen 292—293°; Knoop und Hössli¹⁾ fanden für die auf anderem Weg dargestellte Säure den Schmp. 293—295°.

0,1 g Subst.: 6,9 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{10}H_{18}O_2N$ (179) Ber. N 7,82 Gef. N 8,0

α -Azido- γ -phenyl-n-buttersäure,



Der Nitrosoester wurde mit der zehnfachen Menge 5%iger Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, der gebildete Azidoester mit Wasserdampf überdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt 172—173° bei 16 mm. Die Substanz wurde durch mehrstündiges Rühren mit 40%iger Natronlauge verseift. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fiel die freie Azidosäure als Öl aus, das in Wasser unlöslich, in Äther dagegen leicht löslich war und weder in einer Kältemischung noch bei längerem Stehen im Vakuum fest wurde.

Ammoniumsalz. Schied sich aus der Lösung der Azidosäure in Ammoniak beim Eindunsten in durchsichtigen, glänzenden Blättchen ab. Schmp. 118—120°.

0,1 g Subst.: 0,1987 g CO_2 , 0,0570 g H_2O . — 0,1 g Subst.: 21,0 ccm N (13°, 764 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_4$ (222) Ber. C 54,08 H 6,36 N 25,24
 Gef. „ 54,2 „ 6,4 „ 24,9

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weißes Pulver aus. Das trockne

¹⁾ Ber. 39, 1479 (1906).

Salz wurde beim Reiben stark elektrisch. Beim raschen Erhitzen explodierte es.

0,2 g Subst.: 0,0641 g Ag.

$C_{10}H_{10}O_2N_3Ag$ (336)

Ber. Ag 32,15

Gef. Ag 32,1

IV. α -Hydrazino- β -phenyl-n-buttersäure

[Bearbeitet von Erwin Köster¹⁾]

Die erforderliche α -Brom- β -phenyl-n-buttersäure wurde im wesentlichen nach den Angaben von E. Fischer und Schmitz²⁾ dargestellt. Das dazu nötige Äthylbenzol wurde nach Radziewanowsky³⁾ aus Äthylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid bereitet; durch immer erneuten Abbau der bei der Destillation zurückbleibenden höher alkylierten Benzole mit Aluminiumchlorid konnten wir die Ausbeute von 71% bis 80% steigern. Das Äthylbenzol wurde darauf nach Schramm⁴⁾ durch Chlorieren im Sonnenlicht in α -Chloräthylbenzol übergeführt und analog auch α -Bromäthylbenzol gewonnen. Bei der Umsetzung des letzteren mit Natriummalonester verwandten wir das Doppelte der berechneten Menge Malonester⁵⁾. Wir erhielten so bis 70% sek. Phenäthylmalonester, während das Chlorid unter den gleichen Bedingungen nur 50—60% lieferte. Sdp.: 175—178° bei 10 mm; E. Fischer und Schmitz fanden 185—187° bei 24 mm.

Zur Verseifung wurde der sek. Phenäthylmalonester kurze Zeit mit einem geringen Überschuß ($2\frac{1}{4}$ Mol.) heißer 40%iger Kalilauge geschüttelt, wobei die anfängliche Emulsion plötzlich unter starker Erwärmung zu einem festen Krystallbrei des Dikaliumsalses erstarrte. Bei der Abscheidung der freien Säure ist ein erheblicher Überschuß an Mineralsäure nötig, da sonst das in Wasser schwerlösliche Monokaliumsals der sek. Phenäthylmalonsäure in weißen Blättchen ausfällt.

0,231 g Subst.: 0,0796 g K_2SO_4 .

$C_{11}H_{11}O_4K$ (246)

Ber. K 15,85

Gef. K 15,5.

Zur Gewinnung der Säure selbst wurde der bei der Verseifung erhaltene Krystallbrei des Dikaliumsalses unter Küh-

¹⁾ Vgl. Erwin Köster, Inaug.-Diss. Köln, 1921. Ungedruckt.

²⁾ Ber. 39, 354, 2208 (1906).

³⁾ Ber. 27, 3235 (1894).

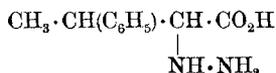
⁴⁾ Monatsh. Chem. 8, 105 (1887).

⁵⁾ Vgl. Leuchs, Ber. 44, 1507 (1911).

lung mit Eis mit 20%iger Salzsäure stark übersättigt und dann bis zur Lösung auf 50—60° erwärmt. Beim Erkalten fiel Phenäthylmalonsäure in weißen Krystallen aus, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Schmp. 141—142°; E. Fischer und Schmitz fanden 142—144° (korr.).

Die durch Bromierung in ätherischer Lösung erhaltene Bromphenäthylmalonsäure blieb stets als dicker Sirup zurück. Bei der nachfolgenden Abspaltung von Kohlendioxyd durch Erhitzen im Vakuum auf 120—140° muß die Säure völlig wasserfrei sein, da sonst Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff eintritt. Die erhaltene Bromphenylbuttersäure erstarrte beim Erkalten und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, wie angegeben, bei 188°.

α -Hydrazino- β -phenyl-n-buttersäure,



36,5 g α -Brom- β -phenyl-n-buttersäure (150 M. M.) wurden in 75 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 22,5 g Hydrazinhydrat (450 M. M.) versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 4 Stunden begann die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der sich nach weiterem Erhitzen nicht mehr vermehrte. Nach dem Abkühlen in einer Kältemischung wurde das Produkt abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde durch Einengen noch eine weitere Menge gewonnen. Zur Abscheidung der Hydrazinosäure wurde das gesamte Produkt in der eben nötigen Menge stark verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und das Filtrat mit Soda-lösung neutralisiert. Dabei fiel die in kaltem Wasser schwer lösliche Hydrazinosäure in schönen, glänzenden, weißen Blättchen aus. Schmp. 214—215° unter Zersetzung. Ausbeute: 13 g entsprechend 45% d. Th. Zur Analyse wurde die Substanz aus viel heißem Wasser umkrystallisiert; sie schmolz danach bei 216°.

0,1, 0,1 g Subst.: 0,2255, 0,2258 g CO₂, 0,066, 0,0657 g H₂O. —
0,1 g Subst.: 12,9 ccm N (25°, 757 mm).

C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ (194).	Ber. C 61,85	H 7,22	N 14,43
	Gef. „ 61,5, 61,6	„ 7,4, 7,4	„ 14,3

Ammoniumsalz. Beim Eindunsten einer ammoniakalischen Lösung der Hydrazinosäure im Exsiccator wurde ein krystallinischer Rückstand erhalten, der beim Übergießen mit Natronlauge wohl noch merkbar Ammoniak entwickelte, aber bei der Analyse bedeutend zu wenig Stickstoff lieferte.

0,1 g Subst.: 13,6 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{10}H_{17}O_2N_3$ (211) Ber. N 19,90 Gef. N 15,9

Hydrochlorid. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Salzsäure i. V. über Kali und Schwefelsäure in schönen Nadeln und wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 172—173° u. Zers. In Wasser spielend, in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich.

0,1 g Subst.: 11,0 ccm N (22°, 762 mm). — 0,1 g Subst.: 0,061 g AgCl.

$C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$ (230,5) Ber. N 12,14 Cl 15,40 Gef. N 12,4 Cl 15,1

o-Oxybenzalverbindung. Fiel aus einer mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure beim Schütteln mit Salicylaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Schmp. 132 bis 133° u. Zers.

0,1, 0,1 g Subst.: 0,2501, 0,2503 g CO_2 , 0,0536, 0,0547 g H_2O . —

0,1 g Subst.: 8,5 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298) Ber. C 68,45 H 6,04 N 9,40

Gef. „ 68,2 68,3 „ 6,0, 6,1 „ 9,5

Die analog aus der Hydrazinosäure und Benzaldehyd gewonnene Benzalverbindung schmolz unscharf bei 107° und zersetzte sich beim Aufbewahren rasch unter Braunfärbung und Verschmierung.

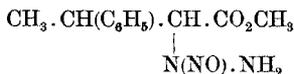
Salzsaurer Methylester. 9,7 g Hydrazinosäure (50 M. M.) wurden mit 100 ccm methylalkoholischer Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert war, wurde der Rest i. V. über Kali und Schwefelsäure entfernt. Der salzsaure Methylester hinterblieb als gelblicher, krystalliner Rückstand, der in Wasser, Alkohol und Benzol sehr leicht, in Äther weniger löslich war. Zur Analyse wurde die Substanz mit Äther gründlich gewaschen und die weißen Krystalle i. V. getrocknet. Ausbeute: 9 g entsprechend 75%. Schmp. 58—60°.

0,151 g Subst.: 0,2980 g CO₂, 0,0960 g H₂O. — 0,154 g Subst.:
14,9 ccm N (15°, 766 mm).

C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N ₂ Cl (244,5)	Ber. C 53,98	H 6,95	N 11,45
	Gef. „ 53,8	„ 7,1	„ 11,4

Der analog dargestellte salzsaure Äthylester bildete einen zähen gelblichen Sirup, der weder beim Abkühlen in einer Kältemischung, noch nach wochenlangem Aufbewahren im Exsiccator fest wurde.

Nitroso- α -hydrazino-
 β -phenyl-n-buttersäure-methylester,

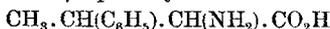


2,45 g salzsaurer Methylester (10 M. M.) wurden in 25 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit tropfenweise so lange zugesetzt, als noch Nitrosoester ausfiel. Das Filtrat gab nach Zusatz von 2—3 Tropfen Essigsäure noch eine weitere geringe Menge. Ausbeute: 1,4 g oder 60% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol wurden glänzende, weiße Blättchen erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. Die wäßrige Lösung gibt mit Ferrichlorid Violettfärbung. Schmp. 76°.

0,1 g Subst.: 0,2032 g CO₂, 0,0573 g H₂O. — 0,1 g Subst.:
14,9 ccm N (13°, 765 mm).

C ₁₁ H ₁₅ O ₃ N ₃ (237)	Ber. C 55,69	H 6,33	N 17,72
	Gef. „ 55,4	„ 6,4	„ 17,6

α -Amino- β -phenyl-n-buttersäure,



4,74 g Nitrosomethylester (20 M. M.) wurden in einem kleinen Fraktionskölbchen im Ölbad auf 120—130° erhitzt und nach Beendigung der Stickoxydulentwicklung der braune, ölige Rückstand i. V. destilliert. Dabei ging α -Amino- β -phenyl-n-buttersäure-methylester als hellgelbes Öl zwischen 145—155° bei 13 mm über. Ausbeute: 2 g oder 50% d. Th. Aus einer Lösung des Esters in absolutem Äther fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Hydrochlorid krystallinisch aus. Schmp. 170° u. Zers.

0,1 g Subst.: 5,5 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2Cl$ (229,5) Ber. N 6,11 Gef. N 6,4

Zur Verseifung wurde obiger Aminoester mit der 25-fachen Menge Wasser 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Bis auf geringe harzige Zersetzungsprodukte ging alles in Lösung. Aus dem klaren Filtrat schied sich nach dem Einengen i. V. α -Amino- β -phenyl-n-buttersäure krystallinisch ab. Das Rohprodukt wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther gefällt. Schmp. 235°, der nach abermaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser auf 239° stieg. E. Fischer und Schmitz¹⁾ fanden für die auf anderem Wege dargestellte reine Säure einen Schmelzpunkt von 247—252°. Da die Substanz 1 Mol. Krystallwasser enthält, das beim Erhitzen über 80° i. V. entweicht, so wurde sie zur Analyse bei 100° i. V. getrocknet.

0,099 g Subst.: 0,244 g CO₂, 0,063 g H₂O. — 0,106 g Subst.: 7,1 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179) Ber. C 67,04 H 7,26 N 7,82
Gef. „ 67,2 „ 7,1 „ 7,8

Wegen der Abweichung im Schmelzpunkt wurde die Aminosäure zum Vergleich auch nach den Angaben von E. Fischer und Schmitz aus α -Brom- β -phenyl-n-buttersäure durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak dargestellt. Die aus wenig heißem Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz beim Einführen in den auf 220° vorgewärmten Schmelzpunktapparat bei 244—245° (unkorr.), also wohl übereinstimmend mit den auf den korrigierten Schmelzpunkt sich beziehenden Angaben der genannten Autoren.

Zur Charakterisierung der Aminosäure wurde noch durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Eindunsten im Exsiccator das Hydrochlorid dargestellt, das bei 198° schmolz.

0,148 g Subst.: 8,0 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{10}H_{14}O_2NCl$ (215,5) Ber. N 6,51 Gef. N 6,3

α -Azido- β -phenyl-n-buttersäure,
 $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHN_3 \cdot CO_2H$

Der Nitrosomethylester wurde mit der 10-fachen Menge 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert. Dabei

¹⁾ Ber. 39, 355, 2210 (1906).

ging α -Azido- β -phenyl-n-buttersäure-methylester als farbloses Öl über, das mit Äther aufgenommen wurde und nach dem Abdampfen des Äthers schwach gelb gefärbt zurückblieb. Der rohe Azidoester wurde mit überschüssiger 20%iger Natronlauge bis zur Lösung geschüttelt und die klare Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei fiel α -Azido- β -phenyl-n-buttersäure als Öl aus, das auch nach langem Stehen im Exsiccator nicht krystallisierte.

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten einer ammoniakalischen Lösung der Azidosäure im Exsiccator in schönen, weißen Blättchen, die in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich waren. Schmp. 144°.

0,101 g Subst.: 0,1990 g CO₂, 0,0590 g H₂O. — 0,109 g Subst.: 23,5 ccm N (15°, 764 mm).

C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₄ (222)	Ber. C	54,05	H	6,30	N	25,22
	Gef. „	53,8	„	6,5	„	25,3

Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes gab mit Bleinitratlösung einen weißen, krystallinischen Niederschlag des Bleisalzes und analog mit Kupfersulfatlösung eine grünliche Fällung des Kupfersalzes; Barium- und Calciumsalze lieferten dagegen mit der Ammoniumsalzlösung keine Niederschläge.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat aus. Das Salz zersetzte sich im Tageslicht langsam. In der Flamme erhitzt, verpuffte es.

0,099 g Subst.: 0,034 g Ag.

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₃ Ag (312)	Ber. Ag	34,61	Gef. Ag	34,3
--	---------	-------	---------	------

V. α -Hydrazino- δ -phenyl-n-valeriansäure

[Bearbeitet von Viktor Binet¹⁾]

Zunächst wurde nach den Angaben von Liebermann²⁾ und J. Thiele und Meisenheimer³⁾ aus Zimtaldehyd, Malonsäure und Eisessig Cinnamyliden-malonsäure dargestellt und diese nach der Vorschrift von Borsche⁴⁾ katalytisch zu Tetrahydro-cinnamyliden-malonsäure hydriert; nur benutzten

¹⁾ Vgl. Viktor Binet, Inaug.-Diss. Köln 1922. Ungedruckt.

²⁾ Ber. 28, 1439 (1895).

³⁾ Ann. Chem. 306, 252 (1899).

⁴⁾ Ber. 45, 622 (1912).

Hydrochlorid. Schied sich beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Salzsäure im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure in schönen, gelblich-weißen Nadeln aus. Löslich in Wasser, aber sehr schwer in Alkohol und Äther. Schmp. 132—135°.

0,1350 g Subst.: 13,3 ccm N (19°, 757 mm). — 0,1984 g Subst.: 0,1150 g AgCl.

$C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$ (244,68) Ber. N 11,45 Cl 14,49 Gef. N 11,2 Cl 14,3

Die Hydrazinosäure spaltete auch bei 5-stündigem Kochen mit der 10-fachen Menge 10% iger Salzsäure kein Hydrazinsalz ab.

Benzalverbindung. Wurde in der gewöhnlichen Weise aus der Hydrazinosäure und Benzaldehyd dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 109—112°. Löslich in Alkohol, Benzol und in Natronlauge, unlöslich in Wasser und Ligroin. Färbte sich nach einigen Tagen schwach gelblich.

0,1305 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296,27) Ber. N 9,45 Gef. N 9,6

o-Oxybenzalverbindung. Entstand analog aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist schwach gelblich gefärbt und im Gegensatz zur Benzalverbindung beim Aufbewahren beständig. Schmp. 112—113°.

0,1266 g Subst.: 10 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ (312,27) Ber. 8,97 Gef. N 9,2

Diacetylverbindung. Die Hydrazinosäure wurde mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt und dann die gebildete Essigsäure i. V. abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol angerieben und so die klebrigen Beimengungen entfernt. Schmp. 135° u. Zers. Löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Äther und Benzin.

0,1794 g Subst.: 15,5 ccm N (18°, 708 mm).

$C_{15}H_{20}O_4N_2$ (292,26) Ber. N 9,59 Gef. N 9,8

Dibenzoylverbindung. Eine Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Natronlauge wurde mit überschüssigem

Benzoylchlorid einige Zeit geschüttelt. Die ausgeschiedenen braunen Flöckchen wurden abfiltriert und das alkalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die Benzoylverbindung fiel in etwas klebrigen Klumpen aus. Durch Verreiben im Mörser und mehrmaliges Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde das Produkt fest. Die beigemengte Benzoesäure wurde mit kaltem Äther ausgezogen und die ungelöst bleibende Benzoylverbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Kleine, seiden-glänzende Nadelchen vom Schmp. 139—141°.

0,1347 g Subst.: 0,3564 g CO₂, 0,0650 g H₂O. — 0,1550 g Subst.: 9,5 ccm N (18°, 751 mm).

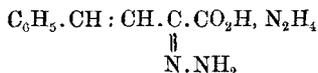
C ₂₅ H ₂₄ O ₄ N ₂ (416,34)	Ber. C 72,08	H 5,81	N 6,73
	Gef. „ 72,2	„ 5,4	„ 6,9

Die salzsauren Methyl- und Äthylester wurden in der üblichen Weise durch Kochen der Hydrazinosäure mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, konnten aber nur in Form dicker, bräunlicher Sirupe erhalten werden, die weder beim Abkühlen noch bei wochenlangem Stehen im Exsiccator erstarrten. Sie wurden nicht näher untersucht.

VI. α -Hydrazino- ϵ -phenyl-n-capronsäure

[Bearbeitet von Hans Wasserfuhr¹⁾]

Diammoniumsalz des Benzal-brenztraubensäure-
hydrazons,



8,8 g rohe Benzal-brenztraubensäure (50 M.M.), die nach den Angaben von Erlenmeyer jun.²⁾ dargestellt war, wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, 5 g Hydrazinhydrat (100 M.M.) zugefügt und kurz aufgeköcht. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung i. V. schied sich das Hydrazon-diammoniumsalz in weißen Krystallen ab. Diese schmolzen, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bei 92°. Ausbeute: 10 g oder 95% d. Th.

¹⁾ Vgl. Hans Wasserfuhr, Inaug.-Diss. Köln 1929. Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig, 1930.

²⁾ Ber. **36**, 2527 (1903).

Das Salz ist stark hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser, dagegen schwer in Alkohol.

0,1563 g Subst.: 33,6 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_4$ (222,14) Ber. N 25,23 Gef. N 25,3

Zur Überführung in das freie Hydrazon wurden 4,4 g Diammoniumsalz (20 M. M.) in 30 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung und Umrühren mit konz. Salzsäure versetzt. Das Hydrazon fiel in gelben Flocken aus, die sofort abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. V. getrocknet wurden. Schmp. 84° u. Zers. Ausbeute: 3,5 g oder 93% d. Th.

0,1546 g Subst.: 19,2 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190,10) Ber. N 14,74 Gef. N 14,8

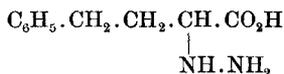
Aus der alkoholischen Lösung des Hydrazons schied sich auf Zusatz von Hydrazinhydrat beim Eindunsten i. V. obiges Diammoniumsalz vom Schmp. 92° wieder ab.

Versuch zur Darstellung des Azins. 4,4 g Diammoniumsalz wurden in 30 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung und Umrühren mit konz. Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein dunkelgelber, flockiger Niederschlag ab, der in organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser wenig löslich war und bei 133° u. Zers. schmolz. Nach den Analysen war die Substanz ein Gemisch von Hydrazon und Azin.

0,1510, 0,1505 g Subst.: 13,0 (20°, 763 mm), 12,8 (18°, 756 mm) ccm N.

Azin, $C_{20}H_{16}O_4N_2$ (348,14) Ber. N 8,05 Gef. N 10,1, 9,9
Hydrazon, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190,10) „ „ 14,74

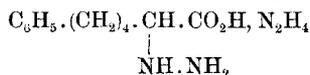
α -Hydrazino- γ -phenyl-n-buttersäure,



11,1 g Diammoniumsalz des Benzalprentraubensäurehydrazons (50 M. M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 200 g 3%igem Natriumamalgam (entsprechend 130 M. M. Wasserstoff) 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die gelbe nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde vom Quecksilber abfiltriert und aus dem Filtrat die gebildete Hydrazinosäure durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure

Versuche, das freie Hydrazon zu fassen, scheiterten, da selbst bei Anwendung 1^o/₆-iger Salzsäure und sofortigem Absaugen des Niederschlags sich schon Azin bildete.

α -Hydrazino- ϵ -phenyl-n-capronsäure,



24,8 g rohes Diammoniumsalz (100 M. M.) wurden mit 150 ccm Wasser und 500 g 3^o/₆-igem Natriumamalgam (entsprechend 325 M. M. Wasserstoff) unter öfterem Umschütteln 6 Stunden auf dem Wasserbad auf 60—70° erwärmt. Dabei trat Farbenumschlag von Dunkelgelb nach Hellgelb auf. Die stark nach Ammoniak riechende Lösung wurde vom Quecksilber abfiltriert und das Filtrat unter Eiskühlung mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion auf Lackmus angesäuert. Die Hydrazinosäure fiel als weißer, amorpher Körper aus. Ausbeute: 19 g oder 86^o/₆ d. Th. Zur Lösung in heißem Wasser sind auf 1 g 150 ccm Wasser nötig; beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 157° wieder ab. In anderen Lösungsmitteln ist die Säure unlöslich.

0,1537, 0,1485 g Subst.: 0,8638, 0,3522 g CO₂, 0,1106, 0,1057 g H₂O. —
0,1519, 0,1645 g Subst.: 16,1 (20°, 774 mm), 17,6 (19°, 771 mm) ccm N.

(Gesättigte Verbindung), C₁₂H₁₈O₂N₂ (226,26)

Ber.	C 64,81	H 8,16	N 12,61
Gef.	„ 64,6, 64,7	„ 8,1, 8,0	„ 12,6, 12,7

(Eine Doppelbindung), C₁₂H₁₆O₂N₂ (220,14)

Ber.	C 65,43	H 7,23	N 12,73
------	---------	--------	---------

(Zwei Doppelbindungen), C₁₂H₁₄O₂N₂ (218,13)

Ber.	C 66,02	H 6,47	N 12,85
------	---------	--------	---------

Benzalverbindung. Wurde durch Schütteln einer mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd in weißen Flocken erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 124° u. Zers. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, beim Erhitzen auch in Benzol und Toluol.

0,1519 g Subst.: 11,9 ccm N (20°, 760 mm).

C ₁₉ H ₂₂ O ₂ N ₂ (310,19)	Ber.	N 9,03	Gef.	N 9,1
--	------	--------	------	-------

o-Oxybenzalverbindung. Entstand analog aus der Hydrazinosäure durch Kondensation mit Salicylaldehyd und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Nadelchen vom Schmp. 120°.

0,1514 g Subst.: 11,3 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{19}H_{22}O_3N_2$ (326,19) Ber. N 8,59 Gef. N 8,7

Diacetylverbindung. Fiel beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in der berechneten Menge Essigsäureanhydrid i. V. über Kali und Schwefelsäure in feinen, weißen Nadelchen aus und wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 127°.

0,1522 g Subst.: 12,0 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{16}H_{22}O_4N_2$ (306,19) Ber. N 9,15 Gef. N 9,4

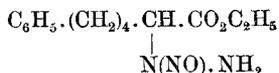
Dibenzoylverbindung. Wurde durch Schütteln der Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Natronlauge mit Benzoylchlorid nach dem Ansäuern in weiß-gelben Flocken erhalten, die sich bald zu einer schmierigen Masse zusammenballten. Beim Lösen der beigemengten Benzoesäure in Äther blieb die Benzoylverbindung zunächst ölig zurück, wurde aber nach 1-tägigem Stehen mit Wasser fest. Schwach gelbes Pulver vom Schmp. 65°.

0,1500 g Subst.: 8,7 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{26}H_{26}O_4N_2$ (430,22) Ber. N 6,51 Gef. N 6,7

Die salzsauren Methyl- und Äthylester, in üblicher Weise aus der Hydrazinosäure durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure und Eindunsten i. V. über Kali und Schwefelsäure dargestellt, konnten nur in Form dicker, brauner Sirupe erhalten werden, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Nitroso- α -hydrazino-
 ϵ -phenyl-n-capronsäure-äthylester,



Die Lösung des rohen salzsauren Äthylesters in der 10-fachen Menge Wasser wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einer konz. Lösung von Natriumnitrit versetzt. Unter

schwacher Gasentwicklung schied sich der Nitrosoester als bräunliches Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde und nach dem Abdunsten als nicht krystallisierendes dunkelbraunes Öl zurückblieb. Die Substanz gab in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die charakteristische Violettfärbung.

α -Amino- ϵ -phenyl-n-capronsäure,



Der Nitrosoester wurde im Ölbad in einem Kölbchen langsam erhitzt. Nach Beendigung der Stickoxydulentwicklung hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, das auch i. V. nicht unzersetzt destillierbar war und darum sofort durch Kochen mit verdünnter Kalilauge zur Aminosäure verseift wurde. Aus der gelben alkalischen Lösung schieden sich auf Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Lackmus und unter Eiskühlung bräunliche Flocken aus, die aus heißem Wasser in weißen Blättchen wiederkamen und bei 233—236° (unkorr.) schmolzen. Ausbeute: 50% d. Th. V. Braun und Kruber¹⁾, die die Aminosäure schon vor längerer Zeit auf anderem Wege darstellten, fanden einen Schmelzpunkt von 237—242°.

0,1485 g Subst.: 9,0 ccm N (22°, 756 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$ (207,14) Ber. N 6,77 Gef. N 7,0

α -Azido- ϵ -phenyl-n-capronsäure,



Der Nitrosoester wurde mit der 20-fachen Menge 5% iger Schwefelsäure so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe des Öls mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr zeigte. Die saure Lösung wurde sodann von dem gebildeten öligen Azidoester abgegossen und dieser mehrmals mit Wasser gewaschen. Da er mit Wasserdampf schwer flüchtig war, wurde er sofort durch Schütteln mit 40% iger Natronlauge verseift. Aus der braunen alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern mit Salzsäure die Azidosäure als braune, teigige Masse aus, die in Form ihres Silbersalzes analysiert wurde. Die rohe Azidosäure wurde dazu in Ammoniak gelöst, filtriert und die braune

¹⁾ Ber. 45, 391 (1912).

Lösung i. V. eingedunstet. Das als brauner glänzender Lack zurückbleibende Ammoniumsalz wurde mit Wasser aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und die filtrierte Lösung mit Silbernitrat versetzt. Der grauweiße, flockige Niederschlag des Silber-salzes wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und unter Lichtabschluß i. V. getrocknet, da sich das Salz am Lichte leicht bräunt. Schmp. 111—112°.

0,1276 g Subst.: 0,0701 g Ag.

$C_{12}H_{14}O_2N_3Ag$ (340,01) Ber. Ag 31,76 Gef. Ag 32,2

VII. Hydrazino- α -naphthyl-essigsäure

[Bearbeitet von Heinz Beck¹⁾]

Die erforderliche α -Naphthyl-glyoxylsäure wurde durch Oxydation von reinem α -Naphthyl-methyl-keton dargestellt. Letzteres wurde nach den Angaben von Caille²⁾ folgendermaßen gewonnen:

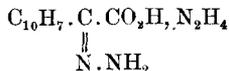
256 g Naphthalin (2 M.) wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und 78,5 g Acetylchlorid (1 M.) hinzugefügt. Die Lösung wurde auf 0° abgekühlt und allmählich 267 g Aluminiumchlorid (2 M.) eingetragen. Die Temperatur wurde 24 Stunden auf 0° gehalten. Das Reaktionsgemisch nahm zuerst eine gelbe, später eine dunkelgrüne Farbe an. Das ausgefallene Additionsprodukt wurde mit Salzsäure angesäuertem Eiswasser zersetzt, die grüne Schwefelkohlenstofflösung von der wäßrigen Schicht getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde das ausgeschiedene Naphthalin abgenutzt und das Filtrat unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei ging zuerst der Rest des Naphthalins, dann bei 296—298° das gebildete Keton über. Dieses wurde zur völligen Reinigung nochmals i. V. destilliert: Sdp. 160° bei 15 mm. Ausbeute: 59,5 g entsprechend 35% d. Th. Das Keton war reines α -Naphthylmethylketon. Das daraus dargestellte Pikrat schmolz, wie angegeben, bei 116°; beim Kochen des Ketons mit verdünnter Salpetersäure entstand ferner nur α -Naphthoesäure vom Schmp. 160°.

¹⁾ Vgl. Heinz Beck, Inaug.-Diss. Köln, 1926. Druck von Franz Malmberg, Stettin 1927.

²⁾ Compt. rend. 153, 393 (1911).

Das Keton wurde darauf mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu α -Naphthyl-glyoxylsäure oxydiert. Die Ausbeute hängt sehr von der Temperatur ab. Das beste Ergebnis lieferte folgende Versuchsanordnung: 30 g Keton wurden in 300 ccm Wasser suspendiert und unter dauerndem Rühren eine 40—50° warme Lösung von 55 g Kaliumpermanganat und 27 g Ätzkali in 600—700 ccm Wasser innerhalb von 20 Minuten zufließen gelassen. Die Temperatur darf dabei nicht über 30—35° steigen. Nach dem Zusatz des Permanganats wurde die Mischung noch 10 Minuten durchgerührt und dann der gebildete Braunstein sofort abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die Hauptmenge der α -Naphthyl-glyoxylsäure sich als gelbes Öl ausschied. Dieses wurde von der wäßrigen Lösung getrennt und der Rest der Ketosäure mittels Äther ausgezogen. Ausbeute: bis 18 g oder 51% d. Th. Nach längerem Stehen im Exsiccator schieden sich aus dem dickflüssigen Öl Krystalle aus vom Schmp. 105°; Rousset¹⁾ fand für die auf anderem Weg dargestellte Säure den Schmelzpunkt 107—108°.

Diammoniumsalz
des α -Naphthyl-glyoxylsäure-hydrizons,

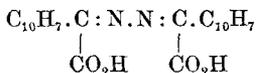


20 g rohe Ketosäure wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und eine Lösung von 12,5 g Hydrazinhydrat (250 M. M.) in 20 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Die Mischung erwärmte sich, und beim Erkalten schied sich eine reichliche Menge feiner Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 11,4 g oder 46% d. Th. Aus heißem absolutem Alkohol krystallisierte das Salz beim Erkalten in weißen Nadeln. Schmp. 188° nach vorheriger Gelbfärbung. In Wasser spielend, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich.

0,1440 g Subst.: 0,3094 g CO₂, 0,0746 g H₂O. — 0,1006 g Subst.: 19,6 ccm N (17°, 759 mm).

C ₁₂ H ₁₄ O ₂ N ₄ (246,21)	Ber. C 58,51	H 5,73	N 22,76
	Gef. „ 58,6	„ 5,8	„ 22,9

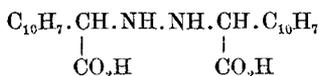
¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 17, 302 (1897).

Azin der α -Naphthyl-glyoxylsäure,

4,9 g Diammoniumsalz des Hydrazons (20 M.M.) wurden in 70 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Der ausfallende klebrige Körper erstarrte nach dem Abgießen der sauren Lösung bei öfterem Durchrühren mit Wasser. Das feste, gelbe Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3,8 g oder 95% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser wurden schöne, gelbe Krystalle erhalten. Schmp. 160—162° u. Zers. Die Substanz reagiert auf Lackmuspapier sauer und wird von Soda-lösung leicht aufgenommen; mit Salzsäure fällt sie aus der sodaalkalischen Lösung wieder aus.

0,1202 g Subst.: 0,3200 g CO₂, 0,0446 g H₂O. — 0,1422 g Subst.: 8,7 ccm N (18°, 757 mm).

C ₂₄ H ₁₆ O ₄ N ₂ (396,24)	Ber. C 72,71	H 4,07	N 7,07
	Gef. „ 72,6	„ 4,2	„ 7,1

Hydrazo- α -naphthyl-essigsäure,

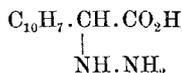
3,9 g obigen Azins (10 M.M.) wurden mit 50 ccm Wasser und 120 g 2,3% igem Natriumamalgam (entsprechend 60 M.M. Wasserstoff) unter öfterem Umschütteln 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die braune Lösung wurde vom Quecksilber getrennt und allmählich mit Salzsäure versetzt. Eine geringe Menge einer zuerst ausfallenden harzartigen Substanz wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich mit weiterer Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion auf Kongo Hydrazonaphthyl-essigsäure als weißgelber, flockiger Niederschlag aus. Ausbeute: 2,4 g oder 48% d. Th. Die Substanz ist sowohl in Soda als auch in Mineralsäuren leicht löslich, in Wasser, Alkohol und Äther ganz unlöslich. Schmp. 186—188° u. Zers. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt, da sich die Verbindung nicht umkrystallisieren ließ.

0,1190 g Subst.: 0,3090 g CO₂, 0,0650 g H₂O. — 0,1932 g Subst.:
10,9 ccm N (19°, 762 mm).

C ₂₄ H ₂₀ O ₄ N ₂ (400,27)	Ber. C 71,98	H 5,04	N 7,00
	Gef. „ 70,8	„ 6,1	„ 6,1

Zur Überführung in den Äthylester wurde die Hydrazosäure mit absoluter alkoholischer Salzsäure unter Rückfluß gekocht und die Lösung im Exsiccator zur Trockne eingedunstet. Die erhaltene braune halb feste Masse wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Sodalösung versetzt. Dabei schied sich der Äthylester als dickflüssiges, braunes Öl aus, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Versuche, aus dem öligen Ester ein festes Amid oder Hydrazid zu erhalten, führten gleichfalls zu keinem Ergebnis.

Hydrazino- α -naphthyl-essigsäure,



Eine Lösung von 4,9 g Hydrazon-diammoniumsalz (20 M. M.) in 150 ccm Wasser wurde mit 100 g 2,3% igem Natrium-amalgam (entsprechend 50 M. M. Wasserstoff) 16 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach der Trennung vom Quecksilber wurde die alkalische Lösung im Laufe von 1 Stunde tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, der sich zunächst abscheidende harzartige Niederschlag abfiltriert und schließlich bis zur Reaktion auf Kongo angesäuert. Nach mehrstündigem Stehen in Eis und kräftigem Reiben fiel Hydrazinonaphthylessigsäure als amorpher Niederschlag aus. Ausbeute: 2 g oder 46% d. Th. Schmp. 181°, doch trat schon vorher bei 175—176° Dunkelfärbung ein. Ein Teil Säure erfordert etwa 400 Teile kochenden Wassers zur Lösung. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, aus der heißen wäßrigen Lösung durch Abkühlen die Säure in Krystallen zu erhalten. In Alkohol und Äther ist die Substanz unlöslich, in Aceton dagegen spielend löslich. Die nachfolgenden Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,1022 g Subst.: 0,2466 g CO₂, 0,0556 g H₂O. — 0,1674 g Subst.:
19,2 ccm N (18°, 757 mm).

C ₁₂ H ₁₂ O ₂ N ₂ (216,16)	Ber. C 66,65	H 5,60	N 12,96
	Gef. „ 65,8	„ 6,1	„ 13,4

Hydrochlorid. Fiel aus einer heißen Lösung der Hydrazinosäure in einer Mischung gleicher Raumteile konz. Salzsäure und Wasser beim Erkalten in schönen Nadeln aus und wurde aus der Lösung in absolutem Alkohol mit Äther umgefällt. Schmp. 194°. In Wasser spielend, in Alkohol schwerer löslich.

0,1036 g Subst.: 9,9 ccm N (18°, 757 mm). — 0,1520 g Subst.: 0,0857 g AgCl.

$C_{12}H_{13}O_2N_2Cl$ (252,63)	Ber. N 11,09	Cl 14,04
	Gef. „ 11,2	„ 13,9

Das gleiche Salz wurde auch unmittelbar bei der Reduktion des Hydrazon-diammoniumsalzes erhalten; die reduzierte Lösung von 4,9 g Diammoniumsalz wurde mit 50 ccm konz. Salzsäure und etwas Äther versetzt und durchgeschüttelt. Beim Reiben fiel ein schön krystallisierter Körper aus, der bei 194° schmolz und mit obigem Salz völlig identisch war.

Benzalverbindung. Wurde aus der Hydrazinosäure durch Kondensation mit Benzaldehyd in der üblichen Weise als gelblich-weißer Niederschlag erhalten und zur Analyse durch mehrfaches Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Färbt sich gegen 110° dunkel und schmilzt bei 124° u. Zers.

0,1528 g Subst.: 12,1 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ (304,22)	Ber. N 9,19	Gef. N 9,3
-------------------------------	-------------	------------

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd erhalten und wiederholt aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure umgefällt. Die Löslichkeit ist die gleiche wie die der Benzalverbindung. Schmp. 70° u. Zers. nach vorheriger Dunkelfärbung bei 50°.

0,1360 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ (320,22)	Ber. N 8,75	Gef. N 8,7
-------------------------------	-------------	------------

Mit Aceton trat auch bei längerem Kochen keine Kondensation ein.

Die Acetylverbindung konnte nur als braune, klebrige Masse erhalten werden, die auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

Zahlreiche Versuche, durch Kochen der Hydrazinosäure mit methyl- bzw. äthylalkoholischer Salzsäure den salzsauren Methyl- bzw. Äthylester zu gewinnen, waren ohne Erfolg. Bei Anwendung der verschiedensten Konzentrationen sowie bei kürzerem oder längerem Kochen wurde immer nur der gleiche schön krystallisierende Körper erhalten, der sich durch den Schmp. 194° und die Analyse als das Hydrochlorid der Hydrazinosäure erwies.

0,1240, 0,1308 g Subst.: 11,6 (15° , 762 mm), 12,4 (18° , 767 mm)
 ccm N. — 0,1346, 0,1762 g Subst.: 0,0760, 0,1004 g AgCl.

$C_{12}H_{18}O_2N_2Cl$ (252,63)	Ber. N 11,09	Cl 14,04
	Gef. „ 11,1, 11,2	„ 14,0, 14,1