

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln  
und der Color. Abteilung der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen

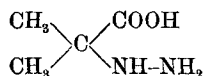
## Vergleichende Untersuchungen über die Existenzfähigkeit und Beständigkeit von Hydrazinosäuren<sup>1)</sup>

Von Heinrich Berger

(Eingegangen am 4. April 1939)

Von Darapsky und seinen Mitarbeitern sind im Laufe der Zeit eine größere Zahl von  $\alpha$ -Hydrazinosäuren dargestellt worden<sup>2)</sup>. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß meistens die Darstellung der gesuchten Hydrazinosäure nach irgendeinem in der Literatur<sup>2)</sup> bekanntgegebenen Verfahren leicht gelang. Manchmal ließen sich aber die gewünschten Verbindungen trotz vieler aufgewandter Mühe nicht herstellen. Den Gründen zu diesem eigenartigen Verhalten nachzugehen, dient die folgende Untersuchung.

Die erste bekanntgewordene  $\alpha$ -Hydrazinosäure ist die von J. Thiele entdeckte Hydrazinoisobuttersäure oder die  $\alpha$ -Hydrazinodimethyllessigsäure<sup>3)</sup>



Das nächste Homologe die  $\alpha$ -Hydrazino-diäthyllessigsäure ist noch unbekannt. Versuche aus  $\alpha$ -Brom-diäthyllessigsäurebromid  $\alpha$ -Brom-diäthyllessigsäure herzustellen mißlingen. Darum

<sup>1)</sup> Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu die Abhandlungen im J. prakt. Chem. [2] **96**, 251 (1917); **97**, 182 (1918); **99**, 179 (1919); **146**, 219 (1936); **146**, 268 (1936) und zahlreiche noch unveröffentlichte Arbeiten.

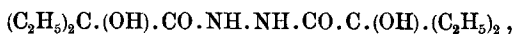
<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **283**, 37 (1894).

wurde die zum Umsatz mit Hydrazinhydrat benötigte Säure nach Rosenmund<sup>1)</sup> dargestellt.

Die so gewonnene  $\alpha$ -Brom-diäthylelessigsäure wurde nun unter verschiedenen im experimentellen Teile näher angegebenen Bedingungen mit Hydrazinhydrat umgesetzt. Leider gelang es bei den zur Anwendung gebrachten Versuchsbedingungen nicht, die Hydrazino-diäthylelessigsäure zu gewinnen. Stets bildete sich  $\alpha$ -Oxy-diäthylelessigsäure, die durch ihr Verhalten und durch ihren Übergang in  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure bei der Destillation sichergestellt wurde. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der Mitteilung Rosenmunds<sup>1)</sup>, dem es gelang, die  $\alpha$ -Amino-diäthylelessigsäure aus der gebromten Säure und alkoholischem Ammoniak zu gewinnen.

Da die gesuchte Hydrazinosäure möglicherweise ziemlich wasserlöslich war, wurde noch die Darstellung des salzsauren Esters versucht, da dieser sich mit Erfolg zur Isolierung wasserlöslicher Hydrazinosäure verwenden ließ<sup>2)</sup>. Es wurde zunächst nach den Angaben von Rassow und Bauer<sup>3)</sup> der  $\alpha$ -Brom-diäthylelessigsäure-äthylester dargestellt und dieser in abs. Alkohol mit Hydrazinhydrat umgesetzt.

Aber auch dieser Weg führte zu keinem Erfolg. Nun wurde das Brom-diäthylelessigsäurebromid mit Hydrazin in Reaktion gebracht. Es gelang, 2 Körper einwandfrei aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, nämlich das sekundäre Hydrazid der  $\alpha$ -Oxy-diäthylelessigsäure



und das sekundäre Hydrazid der  $\alpha$ -Brom-diäthylelessigsäure



In einem Falle ist also das gesamte Brom zum Umsatz gekommen, während bei dem zweiten Körper das  $\alpha$ -Bromatom erhalten geblieben ist.

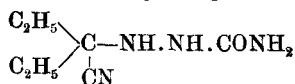
Es war also bei der Brom-diäthylelessigsäure nicht gelungen, das Bromatom durch den Hydrazinrest zu ersetzen. Die Brom-diäthylelessigsäure zeigt somit ein völlig anderes Verhalten, als die bisher untersuchten  $\alpha$ -Halogenfettsäuren. Es wurde nun versucht, die  $\alpha$ -Hydrazino-diäthylelessigsäure nach dem Thieleschen Verfahren darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde aus Diäthylketon mit Semicarbazid das Diäthylsemicarbazon bereitet.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4472 (1909).

<sup>2)</sup> Darapsky, J. prakt. Chem. [2] 96, 253 (1917).

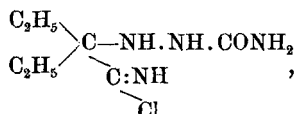
<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] 80, 265 (1909).

An das Carbazon wurde sodann analog der Vorschrift Thieles<sup>1)</sup> wasserfreie Blausäure angelagert. Es entstand dabei das  $\alpha$ -Semi-carbazido-diäthyllessigsäure-nitril



vom Schmp. 124—125°.

Es wurde nun versucht, das Nitril zu  $\alpha$ -Hydrazino-diäthyllessigsäure zu verseifen. Leider mißlangen aber alle diese Versuche, soviel Zeit und Mühe auch darauf verwendet wurde. Es spaltete sich bei saurer Verseifung stets Semicarbazid ab. Bei den Verseifungsversuchen mit alkalischen Mitteln entstand sogar Hydrazin. Als nunmehr in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff verseift wurde, entstand das Imidchlorid der Semicarbazidodiäthyllessigsäure

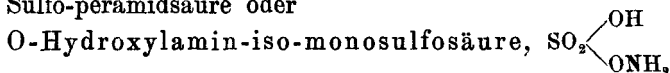


das ein weißes krystallines Pulver vom Schmp. 110° darstellt. Dieses Imidchlorid sollte dann in den Iminoäther umgewandelt werden. Ich folgte dabei einer genauen Vorschrift von Slotta und Haberland<sup>2)</sup>.

Das Nitril wird in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt. Dann wird unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Aber auch nach langem Stehen hatte sich nur Imidchlorid gebildet. Der Iminoäther konnte nicht gewonnen werden. Bei energischerer Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme spaltete sich das Molekül auf und man erhielt Semicarbazid, Diäthylketon und Blausäure.

Damit war auch der Versuch, die  $\alpha$ -Hydrazino-diäthyllessigsäure nach dem Thieleschen Verfahren herzustellen, gescheitert.

Im Jahre 1914 wurde von Sommer und Mitarbeitern<sup>3)</sup> die Sulfo-peramidsäure oder

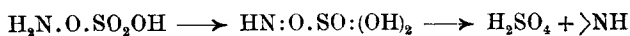


<sup>1)</sup> Liebigs Ann. 283, 33 (1894); 290, 17 (1886).

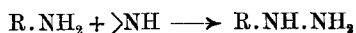
<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2] 139, 216 (1934).

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 147, 142 (1925).

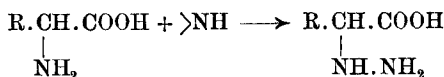
entdeckt und rein dargestellt. Mit dieser Verbindung lassen sich sonst schwer zugängliche Hydrazinverbindungen verhältnismäßig leicht darstellen. Nach den oben genannten Autoren hat man sich die Bildung von Hydrazinverbindungen so vorzustellen, daß intermediär das Imid  $\text{>NH}$  auftritt. Die Sulfo-peramidsäure zerfällt mit Alkali nach dem Schema



Das Imid bewirkt dann die Amidierung von Aminen, und wie ich fand, auch von Aminosäuren:



und



So erhielt ich bei der Einwirkung von Sulfo-peramidsäure auf  $\alpha$ -Aminophenyllessigsäure in glatter Reaktion  $\alpha$ -Hydrazinophenyllessigsäure. Neben dieser Amidierung scheint jedoch noch ein Zerfall nach anderer Richtung aufzutreten, denn bei den meisten Ansätzen war Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Gelegentlich beobachtete ich auch deutlich den Geruch von Stickstoffwasserstoffsäure. Die Bildung von Ammoniak ist bereits von Sommer<sup>1)</sup> angegeben worden.

Nachdem nun die Darstellung der Hydrazino-phenyllessigsäure mittels Sulfo-peramidsäure gelungen war, stellte ich mir nach den Angaben der Literatur  $\alpha$ -Amino-diäthyllessigsäure her<sup>2)</sup>. Die Umwandlung dieser Aminosäure in  $\alpha$ -Hydrazino-säure gelang aber nicht, ob schon die Versuchsbedingungen mannigfach abgeändert wurden. Es ist also trotz vieler aufgewandter Mühe und Anwendung verschiedener Darstellungsmöglichkeiten nicht gelungen, die  $\alpha$ -Hydrazino-diäthyllessigsäure darzustellen.

Ebensowenig gelang die Darstellung der  $\alpha$ -Hydrazino-äthyl-butyllessigsäure, die  $\alpha$ -Hydrazino-äthylmalonsäure und der  $\alpha$ -Hydrazinophenylmalonsäure (vgl. Versuchsteil).

Zwei Erklärungsmöglichkeiten gibt es für das eigenartige Verhalten der beschriebenen Erscheinungen:

1. Das Bromatom wird durch manche Substituenten am  $\alpha$ -C-Atom so reaktionsträge, daß es sich nicht mehr umsetzt. Dafür sind in

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4473 (1909).

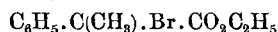
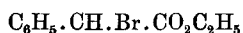
der Literatur zahlreiche Beispiele bekannt. So untersuchte z. B. W. H. Carothers<sup>1)</sup> die Reaktionsfähigkeit folgender tertiärer Bromide:

Triphenylbrom-methan . . . . .	$(C_6H_5)_3C.Br$	I
Diphenyl-bromessigsäure-methylester . . . .	$(C_6H_5)_2C.Br.CO_2CH_3$	II
Phenylbrom-malonsäure-dimethylester . . .	$(C_6H_5).C.Br.(CO_2CH_3)_2$	III
Brom-methan-tricarbonsäure-trimethylester .	$C.Br.(CO_2CH_3)_3$	IV

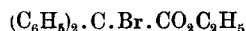
gegen Silbernitrat und Kaliumrhodanat. Dabei zeigte es sich, daß gegen Silbernitrat die Austauschbarkeit in der Reihenfolge I, II, III, IV abnahm, gegen Thiocyanat dagegen in der Reihenfolge I, IV, II, III.

Die Verbindung IV ist so beständig, daß sie selbst bei 14-stündigem Erhitzen mit Na-methylat bei 110° nur 79% des Broms abspaltete.

Ferner untersuchten J. Salkind und Peschekero<sup>2)</sup> den  $\alpha$ -Bromphenyl-methyl-essigsäure-äthylester. Dieser erwies sich als sehr unbeständig. Er spaltete freiwillig Bromwasserstoff ab. Der  $\alpha$ -Bromdiphenyl-essigsäure-äthylester tauschte das Bromatom in Wasser gegen -OH und in Alkohol gegen  $-OC_2H_5$  um. Die Autoren stellten also fest, daß in der Reihe



und



der Sättigungsgrad des  $\alpha$ -C-Atoms stark zunimmt, während der des Bromatoms abnimmt und so leichter beweglich wird.

Schließlich studieren Biltz, Seydel und Hamburger-Glaser<sup>3)</sup> die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf  $\alpha$ -Bromdiphenyl-essigsäure. Bei allen Versuchen gewannen sie stets nur Benzilsäure.

Wie schon diese wenigen angeführten Arbeiten zeigen, ist tatsächlich der Einfluß der Substituenten auf die Beweglichkeit des Bromatoms sehr groß. Aber diese Beweglichkeit ist noch keine Erklärung für die Unmöglichkeit der Bildung von Hydrazinosäuren aus den zur Anwendung gekommenen  $\alpha$ -Halogenfettsäuren. Man könnte verstehen, wenn sich in den angeführten Fällen das Bromatom gar nicht austauschen ließe, oder aber, wenn es schon so beweglich ist wie in den untersuchten Beispielen, daß sich die Hydrazinosäure sehr leicht bildete. Doch das ist alles nicht der Fall. Es besteht die auffallende Tatsache, daß ein leicht bewegliches Bromatom mit Hydrazin reagiert, und nicht der Hydrazinrest an seine Stelle tritt, sondern die Hydroxylgruppe.

2. Der Grund der Nichtdarstellbarkeit der gesuchten Hydrazinosäuren könnte in der Raumbeanspruchung der Substituenten des  $\alpha$ -C-Atoms zu suchen sein, so daß für einen zutretenden Hydrazinrest kein Platz mehr ist. Dem widersprechen zwei Tatsachen:

<sup>1)</sup> C. 1927 I, 1013; J. Amer. chem. Soc. 48, 3192 (1926).

<sup>2)</sup> C. 1914 II, 1269.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 428, 240 (1922).

a) Es existiert die Thielesäure. Diesen Einwand kann man dadurch entkräften, daß man erklärt, das Molekül sei gewissermaßen be-  
troffen worden, indem zuerst der Hydrazinrest eingefügt wird, dann die  
Nitrilgruppe zur Carboxylgruppe verseift wurde.

Warum geht aber dieser Weg bei der Diäthyllessigsäure nicht?

b) Das Bromatom tritt ja in Reaktion, es wird lediglich nicht  
durch den Hydrazinrest ersetzt.

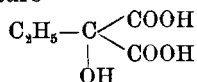
Es wurde nun versucht, diese Frage experimentell zu entscheiden,  
und es wurden deshalb eine Reihe von Beispielen untersucht, in denen  
die Substituenten des  $\alpha$ -C-Atoms systematisch geändert wurden.

Zunächst wurde der Umsatz der  $\alpha$ -Brom-äthylmalonsäure  
mit Hydrazinhydrat untersucht.

Diese Säure wurde erstmalig von Conrad und Brückner<sup>1)</sup>  
beschrieben.

Lutz<sup>2)</sup> ließ auf die  $\alpha$ -Brom-äthylmalonsäure wäßriges oder  
auch alkoholisches Ammoniak einwirken. Dabei erhielt er die  
 $\alpha$ -Amino-äthylmalonsäure. Diese Aminosäure ist recht be-  
ständig. So kann sie z. B. mit Barytwasser gekocht werden,  
ohne daß Ammoniak abgespalten wird. Erst beim Schmelzen  
der Aminosäure mit festem Ätznatron ließ sich Ammoniak  
abspalten.

Man hätte somit erwarten können, daß die Einwirkung  
von Hydrazin ähnlich verlief. Das ist jedoch nicht der Fall.  
Wenn man Hydrazinhydrat, das in abs. Alkohol gelöst ist,  
mit  $\alpha$ -Brom-äthylmalonsäure zur Reaktion bringt, erhält man  
 $\alpha$ -Oxy-propandicarbonsäure



Diese Säure konnte als Bleisalz isoliert werden. Nach  
dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff hinterblieben beim  
Abdampfen der wäßrigen Lösung ein paar Krystalle vom un-  
scharfen Schmp. 65—70°, wie auch Brunner<sup>3)</sup> fand, der die  
Substanz auf anderem Wege darstellte. Die  $\alpha$ -Hydrazino-  
äthylmalonsäure dagegen konnte nicht isoliert werden, auch  
nicht in Form ihrer Benzal- oder Oxy-benzalverbindung und  
ebensowenig in Form ihres salzsauren Esters. Dagegen gelang

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3005 (1891).

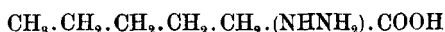
<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2553 (1902).

<sup>3)</sup> Mh. Chem. **14**, 128 (1893).

es, unter den Reaktionsprodukten, neben Hydrazinchlorid Ammonchlorid zu fassen. Das Auftreten von Ammoniak bei dieser Reaktion ist vollkommen rätselhaft. Aus den Ausgangsmaterialien konnte es bestimmt nicht stammen. Es konnte sich also nur bei der Reaktion gebildet haben. Es gelang jedoch nicht, diese Bildungsweise bei der  $\alpha$ -Brom-äthylmalonsäure aufzuklären. Bei anderen, ähnlich gebauten Malonsäuren konnten dagegen einige Produkte isoliert werden, die einen Einblick in die Reaktion gestatten (vgl. weiter unten).

Als nächstes Beispiel wurde die  $\alpha$ -Brom-butylmalonsäure untersucht. Zu ihrer Darstellung wurde zunächst n-Brombutan mit Na-malonsäure-diäthylester kondensiert<sup>1)</sup>. Der entstandene n-Butylmalonester wurde mit starker Kalilauge zur n-Butylmalonsäure verseift, und diese in ätherischer Lösung bromiert. Die Einwirkung von Hydrazin hatte auch bei dieser Säure nicht den gewünschten Erfolg. Zwar schien es, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, als ob sich zunächst die Hydrazinobutylmalonsäure gebildet hätte. Diese konnte aber weder selbst, noch in Form ihrer Benzal- oder Oxybenzalverbindung gefaßt werden. Auch in Form des salzsauren Esters war die Säure nicht zu gewinnen. Aus allen Ansätzen ließ sich dagegen Ammonchlorid isolieren! Ferner gelang es, durch Destillation des schwefelsauren Reaktionsgemisches mit Wasserdampf ein Destillat zu erhalten, das Sublimatlösung zu Kalomel reduzierte. Diese zuerst völlig unerklärte Beobachtung fand später eine einfache Erklärung.

Die  $\alpha$ -Brom-butylmalonsäure spaltete beim Erhitzen auf 150° lebhaft Kohlendioxyd ab. Das Reaktionsprodukt ließ sich i. V. destillieren und stellt die  $\alpha$ -Bromcapronsäure dar<sup>2)</sup>. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung dieser  $\alpha$ -Bromcapronsäure und einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat bildete sich in guter Ausbeute die  $\alpha$ -Hydrazino-capronsäure



Diese Säure wurde im Kölner Institut erstmalig von Darapsky und Kreuter<sup>3)</sup> dargestellt. Wegen der verschiedenen

<sup>1)</sup> Org. Syntheses 4, S. 11.

<sup>2)</sup> Beilstein, IV. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 141.

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] 146, 227 (1936).

Unklarheiten, die über die n-Caprone Säure herrschen<sup>1)</sup>, war es interessant, festzustellen, ob zwischen der oben beschriebenen auf ganz eindeutigem Wege erhaltenen  $\alpha$ -Hydrazino-caprone Säure und früher dargestellten Säure Differenzen beständen. Das ist jedoch nicht der Fall. Beide Säuren und ihre Derivate sind vollkommen identisch.

Als nächstes Beispiel wurde die Einwirkung von Hydrazin auf  $\alpha$ -Brom-phenylmalonsäure untersucht. Zu ihrer Darstellung wurde aus Benzylcyanid nach Wislicenus<sup>2)</sup> Phenyllessigsäure-äthylester bereitet und dieser nach der Vorschrift<sup>3)</sup> des gleichen Autors mit Oxalsäure-diäthylester zu Phenylloxal-essigsäure-ester kondensiert. Durch Destillation i. V. spaltet dieser Kohlenoxyd ab und wandelt sich in den Phenylmalonsäure-diäthylester um. Durch Verseifung mit Na-äthylat und Wasser erhält man nach dem Ansäuern die Phenylmalonsäure in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur. Diese Malonsäure läßt sich analog anderen in Ätherlösung leicht bromieren.

Schon beim Erwärmen auf 60—70° in Lösungsmitteln trat Kohlendioxyd-bspaltung ein. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit wurden die Umsetzungen mit Hydrazin immer besonders vorsichtig ausgeführt. Die  $\alpha$ -Brom-phenylmalonsäure wurde in kaltem absolutem Alkohol gelöst und so langsam zu einer gekühlten Lösung von Hydrazinhydrat gegeben, daß die Temperatur nicht über 12° stieg. Schon bald begann die Mischung sich zu trüben. Am folgenden Morgen war die Abscheidung krystallin geworden. Beim Umrühren trat starkes Schäumen ein. Das Gas wurde als Kohlendioxyd erkannt.

Nach dem Abfiltrieren wurden die Krystalle aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie schmolzen nach dem Trocknen bei 190—191° und stellten nach Analyse und Eigenschaften die schon von Darapsky<sup>4)</sup> beschriebene  $\alpha$ -Hydrazino-phenyl-essigsäure dar, die durch ihre Benzalverbindung weiterhin charakterisiert wurde. Die gesuchte  $\alpha$ -Hydrazino-phenylmalonsäure konnte trotz aller Mühe nicht gefunden werden. Dagegen enthielt das alkoholische Filtrat wieder Ammoniak.

<sup>1)</sup> Beilstein, VI. Aufl., Bd. II, S. 321; Erg.-Bd. II, S. 139.

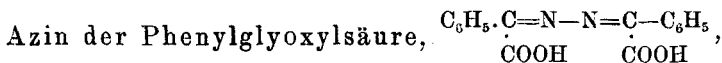
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 296, 362 (1897).

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1092 (1894).

<sup>4)</sup> J. prakt. Chem. [2] 96, 285 (1917).

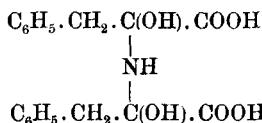


Bei einem anderen Versuche wurden die Komponenten in wäßriger Lösung zur Reaktion gebracht. Trotzdem die Temperatur nie über 15° stieg, entwickelte sich nach dem Zusammengießen wieder Kohlendioxyd. Daneben entstand eine geringe Menge Öl, von dem nach 2 Tagen abgossen wurde. Die klare Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure übersättigt. Dabei fiel ein Öl aus, das mit der sauren Mutterlauge aufgekocht wurde und nach kurzem Reiben und Stehen krystallin wurde. Die hellgelben Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 168° u. Zers. Der Körper ist spielend in Alkalien löslich, dagegen unlöslich in Säuren. Er bläut Kongopapier. Es handelt sich demnach um eine ziemlich starke Säure. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen sowie die sonstigen Eigenschaften passen auf das

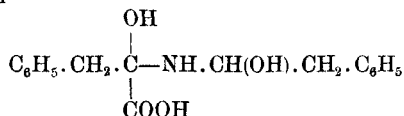


das schon von Darapsky und Prabhakar<sup>1)</sup> und von Bouveault<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Das Auftreten des Azins der Phenylglyoxylsäure statt der erwarteten Hydrazino-phenylmalonsäure ist außerordentlich merkwürdig.

Schon die Bildung der Hydrazinophenyllessigsäure aus der Bromphenylmalonsäure bei Zimmertemperatur ist seltsam. Doch das läßt sich durch Kohlendioxydabspaltung erklären, obgleich nicht recht einzusehen ist, weshalb diese bereits bei Zimmertemperatur einsetzt. Ein Beispiel für eine solche Kohlendioxydabspaltung bei Zimmertemperatur bringen Erlenmeyer und Lux<sup>3)</sup>. Als diese Autoren 2 Mol. Phenyl-brenztraubensäure mit Ammoniak kondensierten, bildete sich folgendes Kondensationsprodukt:



Dieser Körper verlor bereits bei Zimmertemperatur Kohlendioxyd und ging über in



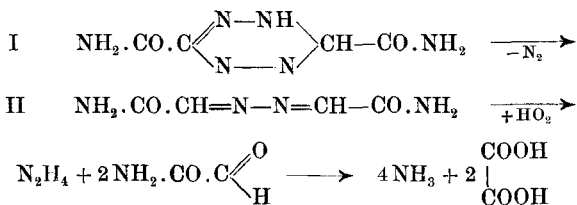
<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 96, 277 (1917).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 17, 366 (1897).

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2240 (1898).

An etwas ähnliches könnte man natürlich bei der Bildung von Hydrazino-phenylmalonsäure auch denken. Dagegen ist die Bildung des Azins schwieriger zu erklären.

Curtius, Darapsky und Müller<sup>1)</sup> haben das Azin des Glyoxylsäure-amids (II) untersucht. Sie erhielten diesen Körper durch Zersetzung des Pseudo-diazo-acetamids (I), das beim Kochen mit Wasser ein Drittel seines Stickstoffs gasförmig abspaltet. Das Azin verliert dann mit verdünnten Säuren schon in der Kälte sein Hydrazin. Beim Kochen verschwindet das Hydrazin vollständig und geht in Ammoniak über. Die Glyoxylsäure verwandelt sich dabei in Oxalsäure.

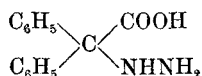


Wie die genannten Autoren zeigten, verhält sich Formaldehyd in saurer Lösung genau so. Es wurde daher die Mutterlauge von der Darstellung des Azins der Phenylglyoxylsäure mit Wasserdampf destilliert und das Destillat auf Aldehyde mit fuchsin-schwefeliger Säure geprüft. Es ließ sich jedoch in diesem Falle kein Aldehyd nachweisen.

Damit scheidet diese Reaktionsfolge aus, ganz abgesehen davon, daß das Azin der Phenylglyoxylsäure durchaus beständig ist, und, wie oben erwähnt, sogar mit Säuren gekocht werden kann.

Mit den vorliegenden Beobachtungen gelang es also nicht, den so merkwürdigen Reaktionsverlauf zu klären. Wie sich erst viel später herausstellte, hat die Isolierung des Phenylglyoxylsäureazins die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Zersetzung von Hydrazinosäuren mehr gehindert als gefördert. Vorerst mußte versucht werden, weiteres Beobachtungsmaterial zu schaffen.

Als nächstes Beispiel wurde die  $\alpha$ -Hydrazino-diphenyl-essigsäure untersucht.



Nach bekannten Vorschriften wurde Benzilsäure bereitet, diese nach Meerwein<sup>2)</sup> in Eisessig bromiert und aus Petroläther-Chloroformgemisch umkrystallisiert. Die  $\alpha$ -Brom-diphenyl-

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3410, 3776 (1906); **41**, 3161 (1908).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **396**, 261 (1913).

essigsäure schmolz bei 133—134° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur. Das Bromatom sitzt in dieser Säure sehr locker. Schon in wäßriger Lösung kann es gegen die Oxygruppe ausgetauscht werden<sup>1)</sup>. Bei Veresterungsversuchen erhält man Diphenyl-methoxy-essigsäure-methylester<sup>2)</sup>. Biltz, Seydel und Hamburger-Glaser<sup>2)</sup> erhielten bei allen Versuchen, das Bromatom durch den Ammoniakrest ( $-\text{NH}_2$ ) oder den Methylaminrest ( $-\text{NH}-\text{CH}_3$ ) zu ersetzen, stets nur Benzilsäure.

Allerdings gingen die Autoren nur von unreiner Bromdiphenylelessigsäure aus. Im Gegensatz zu diesem Befunde gelang es leicht, das Bromatom gegen den Hydrazinrest umzutauschen. Feste Bromdiphenylelessigsäure wurde zu mit Wasser verdünntem Hydrazin gegeben und gesorgt, daß die Temperatur nicht über 40° stieg. Nach kurzer Zeit wurde stark angesäuert, filtriert und so viel Natronlauge zugegeben, daß die Reaktion der Lösung noch eben kongosauer blieb. Nach einigem Stehen krystallisierte dann die  $\alpha$ -Hydrazino-diphenylelessigsäure aus. Sie ist in heißem Wasser löslich, ebenso in konz. Schwefelsäure. Dabei färbt sie sich unter Gasabspaltung schön rot, genau so wie die Benzilsäure. Sie schmilzt bei 188° u. Zers. Die  $\alpha$ -Hydrazino-diphenylelessigsäure bildet leicht eine Benzalverbindung, die bei 172° u. Zers. schmilzt. Wie schon oben erwähnt, darf man bei der Darstellung der Hydrazinosäure mit der Temperatur nicht zu hoch gehen. Man erhält sonst statt der Hydrazinosäure nur Benzilsäure.

Es wurde versucht, aus Benzilsäure mit einem großen Überschuß an Hydrazinhydrat die Hydrazino-diphenylelessigsäure zu gewinnen. Das gelang jedoch nicht; ebensowenig, wenn das Hydrazinhydrat durch wasserfreies Hydrazin ersetzt wurde. Die Benzilsäure konnte immer unverändert zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz zu diesem Befund gelang es Stollé und Freund<sup>3)</sup> aus Benzilsäure und Hydrazinhydrat die  $\alpha$ -Hydrazino-diphenylelessigsäure zu gewinnen. Allerdings schreiben die Autoren ganz bestimmte Bedingungen vor, unter denen die Darstellung gelingt. Die besten Ausbeuten erzielten sie bei Anwendung von 30 g Benzilsäure und 3 g

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 396, 263 (1913).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 428, 240 (1922).

<sup>3)</sup> Diss. Heidelberg 1910. Druck von M. Töller.

Hydrazinhydrat, durch dreistündiges Erhitzen auf 110° i. V. Den Schmelzpunkt gaben die Autoren mit 200° u. Zers. an, fügen aber hinzu, daß er stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist. Ein Versuch, die  $\alpha$ -Hydrazino-diphenyllessigsäure über die Chlor-diphenyl-essigsäure und Hydrazin zu gewinnen, hatte so geringe Ausbeute, daß weitere Untersuchungen aufgegeben wurden.

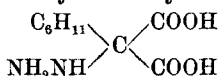
Für die Benzalverbindung geben Stollé und Freund 171° an. Wenn man statt der Benzilsäure Mandelsäure mit Hydrazinhydrat erhitzt, erhält man in guter Ausbeute Mandelsäurehydrazid.

Wie die Untersuchung zeigte, konnte also die Hydrazinodiphenyllessigsäure dargestellt werden. Ebenso gut gelang die Darstellung der folgenden Beispiele:

Aus Cyclohexanol wurde mit Phosphortribromid Bromcyclohexan<sup>1)</sup> bereitet. Dieses wurde dann mit Malonester zum Cyclohexyl-malonester<sup>2)</sup> kondensiert, der Ester verseift und die so erhaltene Cyclohexyl-malonsäure mit Brom in trockenem Äther bromiert. Die Brom-cyclohexyl-malonsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure bei 154—156° wie auch Hope und Perkin<sup>3)</sup> fanden.

Nunmehr wurden Hydrazinhydrat und Bromcyclohexylmalonsäure in wäßriger Lösung annähernd bis zum Sieden gebracht. Nach dem Erkalten wurde stark sauer gemacht, filtriert und mit Natronlauge bis zu ganz schwach kongosaurer Reaktion neutralisiert. Nach einigem Stehen krystallisiert dann die

$\alpha$ -Hydrazino-cyclohexyl-malonsäure,



in schönen Krystallen aus.

Die Verbindung ist eine typische Hydrazinosäure, als solche leicht löslich in Säuren und Alkalien, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Sie schmilzt bei 180°, wobei aber schon von 130° an Zersetzung eintritt. Die Benzalverbindung läßt sich leicht darstellen, sie ist ein weißes Pulver, löslich in Sodalösung und Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 125° u. Zers. Die  $\alpha$ -Hydrazino-cyclohexyl-malonsäure läßt sich ebenso gut auch in alkoholischer Lösung herstellen. Man er-

<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 95, 1963 (1909); Am. 43, 413 (1921).

<sup>2)</sup> Ebendort.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc., London 95, 1365 (1909).

hält dann zuerst ein Gemisch aus dem Diammoniumsalz der Hydrazinosäure mit Hydrazinbromid. Durch Lösen in Wasser und vorsichtiges Ansäuern erhält man die Hydrazinosäure in Krystallen.

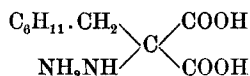
Anschließend an die Darstellung dieser Hydrazinosäure wurde noch die zugehörige  $\alpha$ -Hydrazino-cyclohexyl-essigsäure untersucht. Zu ihrer Herstellung wird die Brom-cyclohexyl-malonsäure auf etwa  $175^{\circ}$  erhitzt. Dabei spaltet sich lebhaft Kohlendioxyd ab. Der Rückstand zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure den Schmp.  $92^{\circ}$ . Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in wäßriger oder alkoholischer Lösung fällt die  $\alpha$ -Hydrazino-cyclohexyl-essigsäure vom Schmp.  $256^{\circ}$  u. Zers. aus.

Diese Säure ist fast unlöslich in Wasser und verdünntem Hydrazin, löslich dagegen in Soda und Alkalien, ebenso in Säuren. Ihre Benzalverbindung schmilzt bei  $155^{\circ}$  u. Zers. Sie ist löslich in Soda und Alkohol, etwas löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Als weiteres Beispiel wurde die  $\alpha$ -Hydrazino-hexahydrobenzyl-malonsäure dargestellt.

Aus Brom-cyclohexan wurde nach der Grignardschen Reaktion mittels Formaldehyd Hexahydrobenzylalkohol gemacht<sup>1)</sup>. Der Alkohol wurde dann mit Jod und rotem Phosphor in das Hexahydrobenzyljodid übergeführt<sup>2)</sup>. Dieses wurde dann mit Malonsäure-diäthylester zum Hexahydrobenzyl-malonester kondensiert<sup>3)</sup>. Die aus dem Ester gewonnene Hexahydrobenzyl-malonsäure konnte leicht in Ätherlösung bromiert werden. Die  $\alpha$ -Brom-hexahydrobenzyl-malonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei  $188^{\circ}$  u. Zers.

Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat geht sie in das Diammonsalz der  $\alpha$ -Hydrazino-hexahydrobenzylmalonsäure



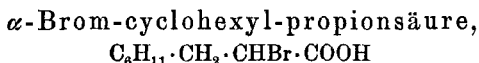
über, aus dem die freie Hydrazinosäure in gewohnter Weise erhalten wurde. Die Säure schmilzt bei  $122^{\circ}$  u. Zers. und ist in verd. Salzsäure verhältnismäßig schwer löslich. Sie zeigt aber sonst keine Abweichungen. Die Benzalverbindung wird am besten bei neutraler Reaktion dargestellt. In stärker saurer Lösung bildet sich die Benzalverbindung nicht. Nach dem Umfällen aus Sodalösung schmilzt sie bei  $88^{\circ}$  u. Zers.

<sup>1)</sup> Freundler, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 547 (1906).

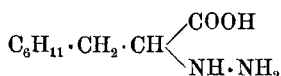
<sup>2)</sup> Freundler, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 549 (1906).

<sup>3)</sup> Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2676 (1908).

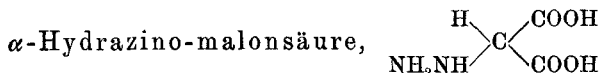
Die  $\alpha$ -Brom-hexahydrobenzyl-malonsäure verliert beim Erhitzen auf  $140^{\circ}$  ein Mol. Kohlendioxyd. Das erhaltene Öl wurde i. V. destilliert. Es geht bei  $176$ – $180^{\circ}$  und 18 mm über und stellt die



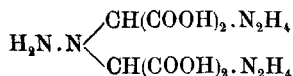
dar. Nach ein paar Tagen erstarrte das Öl zu Krystallen, die aus Sodalösung umgefällt werden konnten. Die Säure schmolz bei  $56^{\circ}$ . Beim Kochen mit Hydrazin in wäßriger Lösung erhält man leicht die  $\alpha$ -Hydrazino-cyclohexyl-propionsäure



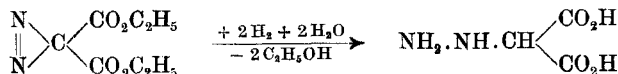
vom Schmp.  $197$ – $198^{\circ}$  u. Zers. Auch diese Säure ist eine typische Hydrazinosäure, ihre Benzalverbindung schmilzt bei  $145$ – $146^{\circ}$  u. Zers. Es war nun besonders interessant, festzustellen, wie sich das erste Glied dieser Reihe, die



verhalten würde. Darapsky und Prabhakar<sup>1)</sup> haben versucht, aus Monobrommalonsäure und Hydrazinhydrat die  $\alpha$ -Hydrazino-malonsäure darzustellen. Es gelang aber lediglich, das Bisdiammonsalz der unsymmetrischen Hydrazinodimalonsäure zu isolieren



Thoenert<sup>2)</sup> hat dann später auf Veranlassung von Darapsky versucht, die gesuchte Säure durch Reduktion von Diazomalonestern mittels Natrium-amalgam zu erhalten



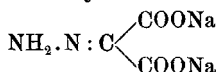
Auch ihm gelang es nicht, die Säure zu fassen. Er erhielt nur Hydrazinoessigsäure.

Ich versuchte daher einen anderen Weg: Aus Malonsäure wurde mit Brom die Dibrommalonsäure bereitet, die bereits

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 96, 283 (1917).

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Köln 1922 (ungedruckt).

von Conrad und Reinbach<sup>1)</sup> beschrieben wurde. Durch Erhitzen mit Natronlauge wurden die Bromatome abgespalten und es entstand das Natriumsalz der Mesoxalsäure, das ebenfalls bereits von Conrad und Reinbach<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Nun wurde das Natriumsalz der Mesoxalsäure in verd. Hydrazinhydrat eingetragen und ein paar Minuten erhitzt. Es bildete sich bald eine feste Masse, die in Wasser sich spielend löste, dagegen in Methylalkohol unlöslich war. Durch mehrmaliges Anrühren mit Methylalkohol und nachfolgendes Abfiltrieren erhielt man das Salz für die Weiterverarbeitung genügend rein. Nach der Analyse handelte es sich um das erwartete Natriumsalz des Hydrazons der Mesoxalsäure



Leider gelang es nicht, aus dieser Verbindung durch Reduktion die  $\alpha$ -Hydrazino-malonsäure zu gewinnen. Bei der Aufarbeitung des Reduktionsgemisches zeigte es sich nämlich, daß statt der erwarteten Hydrazino-malonsäure Tartronsäure<sup>3)</sup> entstanden war, die durch ihren Dimethylester identifiziert wurde. Wie Versuche zeigten, spaltet sich schon in der wäßrigen Lösung des Hydrazon-natriumsalzes mit Benzaldehyd Hydrazin ab, so daß es nicht gelingt, die Benzalverbindung des Hydrazons zu isolieren.

Während es also bisher nicht möglich war, die  $\alpha$ -Hydrazino-malonsäure darzustellen, ließ sich im Gegensatz hierzu die  $\alpha$ -Aminomalonsäure leicht fassen<sup>4)</sup>. Der Ammoniakrest ließ sich nach der Beschreibung von Lutz aus dieser Säure erst durch Schmelzen mit Ätzalkalien entfernen. Allerdings teilte Willstätter<sup>5)</sup> mit, daß er eine Beobachtung A. v. Baeyers<sup>6)</sup> bestätigen konnte, nach der die Carboxylgruppen der Malonsäure in der Aminomalonsäure nicht fester, sondern lockerer gebunden sind. Die  $\alpha$ -Aminomalonsäure spaltet nämlich schon beim Erwärmen mit Wasser Kohlendioxyd ab.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1817 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1819 (1902).

<sup>3)</sup> Vgl. dazu Beilstein, IV. Aufl., Bd. **III**, S. 766.

<sup>4)</sup> Lutz, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 255 (1902).

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1380 (1902).

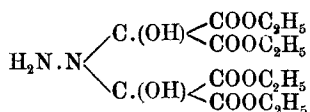
<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. **131**, 295 (1864).

H. Meyer untersuchte später auf Darapskys Veranlassung den Umsatz der Mesoxalsäure mit Hydrazin<sup>1)</sup>. Einer Anregung von mir folgend versuchte er, das dabei erhaltene Hydrazon katalytisch zu hydrieren. Es gelang ihm dabei, die  $\alpha$ -Hydrazino-malonsäure in fester Form zu fassen. Damit ist das Anfangsglied der Reihe sichergestellt.

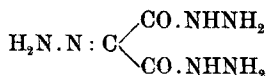
Nunmehr untersuchte ich die Einwirkung von Hydrazin auf den Mesoxalsäure-diäthylester. Diese Reaktion ist schon von Curtiss, Koch und Bartells<sup>2)</sup> beschrieben worden. Die Autoren erhielten dabei einen Körper, der bei 58° schmolz und dem sie eine der beiden nachstehenden Formeln zuerteilten:



oder



Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln war unmöglich. Wie sich aus dem experimentellen Teile ergibt, konnten die Angaben von Curtiss und seinen Mitarbeitern bestätigt werden. Dagegen ergab die Nacharbeitung der Angaben von Neresheimer<sup>3)</sup> ein abweichendes Resultat. Es gelang nicht, das von Neresheimer beschriebene Hydrazon des Mesoxalsäure-diäthylesters zu isolieren. Statt dessen entstand stets das Hydrazon des Dihydrazids der Mesoxalsäure



Dieses Hydrazon ist ein tief gelb gefärbter Körper, der in Alkohol sehr schwer, in Wasser dagegen leicht löslich ist. Mit Benzaldehyd reagiert er in wäßriger Lösung sehr leicht. Es entsteht dabei Benzaldazin und die Dibenzalverbindung des Dihydrazids der Mesoxalsäure. Dieser Befund läßt sich so deuten, daß der Benzaldehyd aus der Hydrazongruppe Hydrazin abspaltet, damit Benzaldazin bildet, und daß dann weiterer

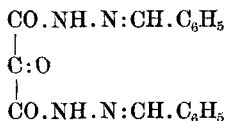
<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Köln 1933.

<sup>2)</sup> J. Amer. Chem. Soc. **31**, 417 (1909) und Beilstein, IV. Aufl., Bd. **III**, S. 771.

<sup>3)</sup> Beilstein, IV. Aufl., **III**, Erg.-Bd., S. 268.

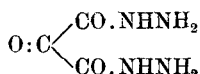


Benzaldehyd mit dem Rest des Moleküls die Dibenzalverbindung liefert. Dieser Verbindung kommt also folgende Formel zu:



Der Körper ist in Sodalösung unlöslich, löslich dagegen in Alkalien, wie auch alle anderen Derivate der Mesoxalsäure. Wäre der Reaktionsverlauf nicht der oben angedeutete, sondern vielleicht die Spaltung so verlaufen, daß eine Carboxylgruppe ihr Hydrazin verloren hätte, so müßte der Körper als Carboxylverbindung in Sodalösung löslich sein. Das ist jedoch nicht der Fall.

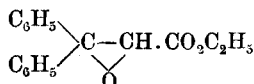
Es gelang nun, das Dihydrazid der Mesoxalsäure selbst zu isolieren. Wenn man nämlich zu dem in Wasser gelösten Hydrazon des Dihydrazids ganz vorsichtig Salzsäure gibt, so fällt ein weißer Körper aus, der im Überschuß von Salzsäure leicht löslich ist. Ebenfalls ist er in Alkalien löslich. Dagegen unlöslich in Soda, Äther und Alkohol. Mit Hydrazinhydrat läßt sich das Hydrazondihydrazid zurückgewinnen. Man kann daher wohl folgende Formulierung für den Körper annehmen:



Die Estergruppen in dem Mesoxalester sind also so labil, daß sie bereits in der Kälte sogar von verdünntem Hydrazin angegriffen werden.

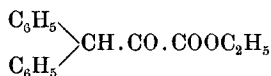
Während so die Darstellung der Hydrazino-malonsäure Schwierigkeiten machte, gelang im Gegensatz dazu die Darstellung der  $\alpha$ -Hydrazino-diphenyl-propionsäure glatt.

Nach Troell<sup>1)</sup> wurde Benzophenon mit Monochloressigester mittels Natriumamid kondensiert. Der dabei zunächst entstehende Diphenylglycid-säureester



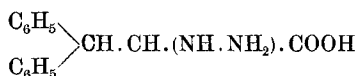
<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2497 (1928).

geht bei der Vakuumdestillation bereits in den Diphenylbrenztrauben-säureester über.



Dieser ließ sich nach Claisen<sup>1)</sup> mit Na-äthylat und Wasser glatt verseifen. Die trockene Säure wurde dann in Alkohol gelöst, eine alkoholische Lösung von Hydrazin zugetropft und zum Sieden erhitzt.

Das aus der Lösung isolierte Diammonsalz ist glatt in Wasser löslich und läßt sich mit Na-amalgam zur  $\alpha$ -Hydrazino-diphenylpropionsäure reduzieren.

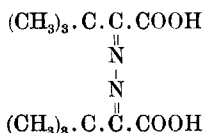


Sie ist ein weißes Pulver, das sich nur schwer in kochendem Wasser löst. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 182—194° u. Zers. Mit Salzsäure bildete sich ein salzsaures Salz, das ziemlich schwer löslich in Wasser ist. Mit Benzaldehyd bildete die  $\alpha$ -Hydrazino-diphenyl-propionsäure eine weiße Benzalverbindung, die in Wasser und Äther unlöslich ist. Sie schmolz bei 175° u. Zers.<sup>2)</sup>

Ebenso glatt wie diese Hydrazinosäure ließ sich die  $\alpha$ -Hydrazinotrimethyl-propionsäure darstellen. Nach Glücksmann<sup>3)</sup> wurde Pinakolin mit Kaliumpermanganat zur Trimethylbrenztraubensäure oxydiert und diese mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in das Diammonsalz des Hydrazons übergeführt.



Das Diammonsalz ließ sich gut aus Alkohol umkrystallisieren. Die Krystalle schmolzen dann bei 185° u. Zers. Mit konz. Salzsäure wandelt sich das Salz in das Azin der Trimethylbrenztraubensäure um.



<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 703 (1905).

<sup>2)</sup> Diese Hydrazinosäure wurde später auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Darapsky von Herrn Blankertz eingehend untersucht. Vgl. dessen Inaug.-Diss. Köln 1937.

<sup>3)</sup> Mh. Chem. 10, 771 (1889).

Dieses wurde in zwei isomeren Formen erhalten, einmal als Nadeln vom Schmp.  $178^{\circ}$  u. Zers. und zweitens als Blättchen vom Schmp.  $165^{\circ}$  u. Zers.

Die Blättchen wandelten sich in Berührung mit den Nadeln beim Stehen in diese um.

Das Azin ist eine starke Säure, löst sich in Soda unter Kohlendioxydentwicklung und bläut Kongopapier. Das aus Trimethylbrenztraubensäure und Hydrazinchlorid dargestellte Azin hatte gleiche Eigenschaften. Dagegen beschreibt A. Richard<sup>1)</sup> ein Azin der Trimethylbrenztraubensäure vom Schmp.  $207^{\circ}$ . Die Differenz in den Schmelzpunkten konnte nicht geklärt werden.

Das Hydrazon der Trimethylbrenztraubensäure konnte mit Natriumamalgam reduziert werden. Wenn man nach 24-stündigem Stehen vom Quecksilber abgießt und schwach ansäuert, fällt ein Körper vom Schmp.  $146-147^{\circ}$  aus, dessen Aufklärung zunächst einige Schwierigkeiten bereitete. Er wurde schließlich als Verbindung von 1 Mol. des Azins mit der  $\alpha$ -Hydrazino-trimethyl-propionsäure erkannt. Wie ein besonderer Versuch zeigte, entstanden tatsächlich beim Zusammengeben von 1 Mol. Azin mit 1 Mol. Hydrazinosäure die charakteristischen Krystalle vom Schmp.  $146-147^{\circ}$ . Auch der Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Reduktionsgemisch isolierten Körper lag bei der gleichen Temperatur.

Die  $\alpha$ -Hydrazino-trimethyl-propionsäure wurde erst bei energischer Reduktion in der Wärme erhalten. Sie stellt ein weißes Pulver dar, das aus viel Wasser umkrystallisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt lag bei  $223-225^{\circ}$  u. Zers. Die Benzalverbindung war ebenfalls weiß und schmolz bei  $106^{\circ}$ . Sie ist aber wenig haltbar<sup>2)</sup>.

Wenn man die bisher bekannten  $\alpha$ -Hydrazinosäuren betrachtet, so erkennt man, daß sie sich auf 2 Grundtypen zurückführen lassen:

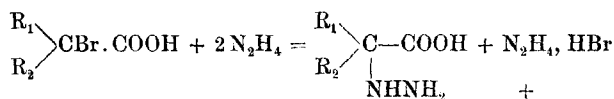


<sup>1)</sup> C. 1911, I, 61.

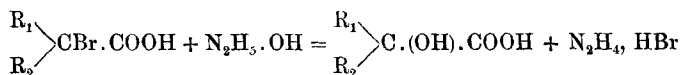
<sup>2)</sup> Auf Veranlassung von Herrn Prof. Darapsky wurde diese Hydrazinosäure von Herrn H. Rossow eingehend untersucht. Inaug.-Diss. Köln 1936.

Der charakteristische Unterschied ist: bei den Säuren vom Typ I trägt das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom noch Wasserstoff, bei den Säuren vom Typ II dagegen nicht. Nun hat sich gezeigt, daß es bisher keine Schwierigkeiten gemacht hat  $\alpha$ -Hydrazinosäuren vom Typ I darzustellen.  $\alpha$ -Hydrazinosäuren vom Typ II machen dagegen bei der Darstellung häufig Schwierigkeiten. Im Anfange der Untersuchung schien es, als ob die Suche nach solchen Hydrazinosäuren überhaupt sinnlos sei. Lediglich die Existenz der von Thiele entdeckten  $\alpha$ -Hydrazino-isobuttersäure<sup>1)</sup>, die ja auch dem Typ II angehört, ermutigte zu weiteren Bemühungen.

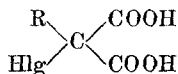
Es liegen nun gewisse Andeutungen dafür vor, daß sich auch die  $\alpha$ -Hydrazinosäuren des Typ II bilden, aber unter den Bedingungen ihrer Darstellung bereits wieder zerfallen. In allen bisher untersuchten Fällen, in den die Darstellung einer Hydrazinosäure aus der entsprechenden  $\alpha$ -Halogenfettsäure versucht wurde, trat das Halogenatom in Reaktion. Es muß also die Umsatzgleichung



Geltung haben. Bei einer Reihe von Umsetzungen halogenerter Fettsäuren mit Hydrazin wurde die  $\alpha$ -Oxysäure statt der  $\alpha$ -Hydrazinosäure erhalten (z. B. bei der Oxydiäthylsigsäure). In diesen Fällen scheint sich das Hydrazin analog der Natronlauge zu verhalten, so daß man den Vorgang wohl am besten durch folgende Gleichung formuliert:



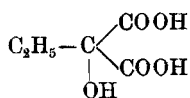
Ganz anders aber verläuft die Reaktion, wenn  $R_2$  eine Carboxylgruppe ist, wenn es sich also um halogenierte Malonsäuren handelt.



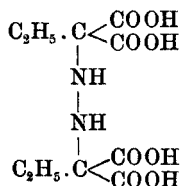
Unter den Umsetzungsprodukten derartiger Halogenmalonsäuren mit Hydrazin fand sich stets Ammoniak. Im Falle der

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 290, 38 (1896).

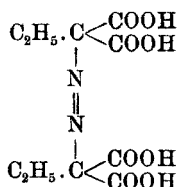
$\alpha$ -Bromäthylmalonsäure fand sich außer Ammoniak noch  $\alpha$ -Oxypropandicarbonsäure



Zur Erklärung des Auftretens dieser Verbindung muß man annehmen, daß sich aus 2 Mol.  $\alpha$ -Bromäthylmalonsäure und Hydrazin zunächst Hydrazo-äthylmalonsäure bildet.



Unter dem oxydierenden Einfluß des überschüssigen Hydrazins wird diese Säure zu Azoäthylmalonsäure oxydiert, das Hydrazin dagegen zu Ammoniak reduziert.



Derartige Azosäuren sind sehr unbeständig. Es tritt Stickstoff aus und es bildet sich bei der Hydrolyse Oxypropandicarbonsäure und Äthylmalonsäure. Alle experimentellen Beobachtungen bei der  $\alpha$ -Bromäthylmalonsäure lassen sich mit diesem Reaktionsverlauf vereinbaren. Über die Möglichkeit der Bildung von Hydrazosäuren besteht kein Zweifel. Bereits Thiele<sup>1)</sup> stellte Hydrazoisobuttersäure dar und in neuerer Zeit wurde im Kölner Institut von H. Meyer die Hydrazomalonsäure<sup>2)</sup> bzw. die aus dieser entstehende Hydrazoessigsäure gewonnen.

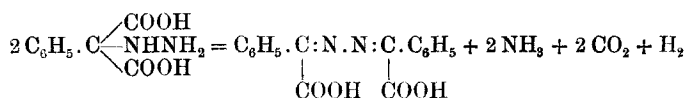
Auch die oxydierende Wirkung des Hydrazins ist eine bekannte Erscheinung. Zuerst ist eine solche von Curtius,

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 290, 38 (1896).

<sup>2)</sup> Vgl. dessen Inaug.-Diss., Köln 1933.

Darapsky und Müller<sup>1)</sup> beschrieben worden. Ferner von Curtius und Jockel<sup>2)</sup>. Weiter berichten Müller und Kraemer-Willenberg<sup>3)</sup> über derartige Oxydationen. Erythrit wird dabei zu 74% in Oxalsäure verwandelt. Schließlich gehört auch noch die bekannte Oxydationswirkung des Phenylhydrazins bei der Bildung der Osazone hierhin.

Der hier geschilderte Verlauf der Reaktion von  $\alpha$ -Brom-äthylmalonsäure mit Hydrazin bildet eine Ausnahme. Bei dem Versuch zur Darstellung der  $\alpha$ -Hydrazino-phenylmalonsäure konnte schon in der Kälte Kohlendioxydabspaltung wahrgenommen werden. Aus der Reaktionsflüssigkeit ließ sich das Azin der Phenyl-glyoxylsäure isolieren. Daneben war noch Ammoniak vorhanden. Versucht man nun, diesen experimentellen Befund in einer Zersetzungsgleichung darzustellen, dann kann man den Vorgang etwa wie folgt formulieren:



Darapsky hat mit verschiedenen Mitarbeitern diese neue Reaktion eingehend untersucht und wird gelegentlich darüber zusammenfassend berichten. Es sei mir gestattet hier nur auf die  $\alpha$ -Hydrazino-*i*-amylessigsäure einzugehen, die auf Veranlassung Darapskys von O. Dietrich im Kölner Institut untersucht wurde<sup>4)</sup>. Dietrich konnte die  $\alpha$ -Hydrazino-*i*-amylmalonsäure in wohldefinierter Form fassen. Sie zersetzt sich in wäßriger Lösung bei 70—80°. Neben 2 Mol Ammoniak und fast 2 Mol Kohlendioxyd fand sich ein weißer Körper vom Schmp. 101°, dessen Analysenzahlen auf das in obiger Gleichung formulierte Azin der Isoamylglyoxylsäure paßten.

Nach dem Wasserstoff wurde besonders gefahndet, ohne aber jemals eine Spur davon zu entdecken. Die Zersetzungsgleichung muß demnach falsch sein. Wie sich bei genauerem Studium der Reaktion zeigte, spaltet sich im Anfang der Zersetzung Hydrazin ab. Dietrich gelang es, dieses als Chlorhydrat zu

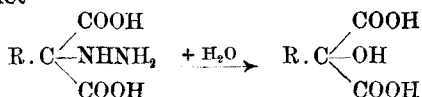
<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3412 (1906).

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2] **83**, 280 (1911).

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 575 (1924).

<sup>4)</sup> Vgl. dessen Inaug.-Diss., Köln 1932.

fassen. Man sollte deshalb annehmen, daß sich zunächst eine Oxysäure bildet

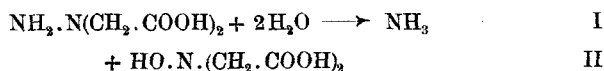


Nun ließ sich aber die Oxysäure nicht isolieren. Zwar muß zugegeben werden, daß die Isolierung einer Oxysäure nicht immer einfach ist, da sie sich nicht benzoylieren lassen.

An sich bietet die hydrolytische Spaltung einer Hydrazinverbindung nichts besonderes. Curtius<sup>1)</sup> fand z. B., daß Benzylhydrazin beim Kochen mit Säuren sein Hydrazin abgibt. Leichter noch zerfällt Diphenylmethylhydrazin<sup>2)</sup>.

Beim Triphenyl-methylhydrazin<sup>3)</sup> genügt schon ein kurzes Aufkochen, um die Spaltung herbeizuführen. Mit der Zahl der Phenylgruppen nimmt die Spaltbarkeit zu. Wenn statt der Phenylgruppen Carboxylgruppen im Molekül vorhanden sind, wird die Neigung zur Abspaltung des Hydrazins eher zu- statt abnehmen. In dem hier zur Untersuchung stehenden Falle scheint es sich aber nicht um die Spaltung in Hydrazin und OH-Verbindung zu handeln, da die Oxyverbindung nicht faßbar war und die übrigen Zersetzungsprodukte auch keine Oxyverbindung als Zwischenstufe zulassen.

Man könnte noch an folgenden Weg denken. Bei der Hydrolyse von Hydrazino-di-essigsäure (I) sollte Hydrazin und Glykolsäure entstehen. Tatsächlich wird aber, wie Curtius und Hussong<sup>4)</sup> fanden, die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten. Daneben müßte dann Hydroxylamin-di-essigsäure auftreten (II), die jedoch ebenfalls nicht gefaßt werden konnte.



Dazu bemerken Bailey und Read<sup>5)</sup>, daß es ihnen gelang, statt der Hydroxylamin-di-essigsäure Glykokoll und die Nitrilotri-essigsäure oder Triglykolamidsäure III zu isolieren. Die Bildung dieser Stoffe wird durch folgende Gleichungen erklärt:

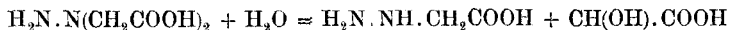
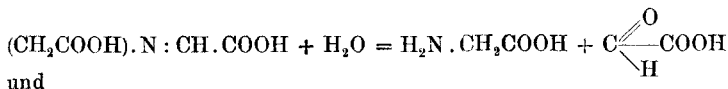
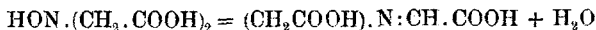
<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 62, 99 (1900).

<sup>2)</sup> Darapsky, J. prakt. Chem. [2] 67, 130 (1903).

<sup>3)</sup> Wieland, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 3025 (1909).

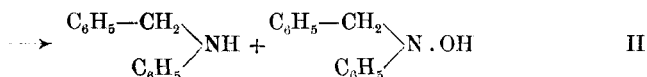
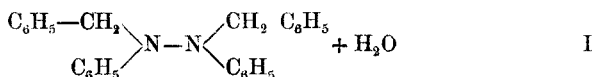
<sup>4)</sup> J. prakt. Chem. [2] 83, 256 (1911).

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 36, 1750 (1914).

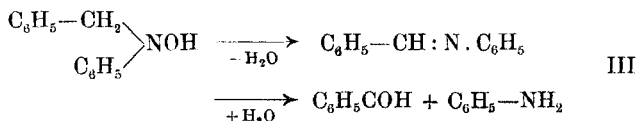


Es wird also tatsächlich die zeitweilige Existenz einer Hydroxylaminverbindung angenommen.

Auch Franzen und Zimmermann<sup>1)</sup> scheinen Hydroxylaminverbindungen als Zwischenprodukte anzunehmen. Sie untersuchten die Darstellung quaternärer Hydrazine. Diese sind gegen Säuren sehr empfindlich. So entsteht z. B. aus dem Dibenzyl-diphenyl-hydrazin I Benzylanilin II, Anilin und Benzaldehyd.



II spaltet nun Wasser ab und das gebildete Benzylidenanilin (III) zerfällt in Benzaldehyd und Anilin.



In Übertragung dieser Reaktionsfolge könnte man auch bei dem Zerfall von Hydrazinosäuren eine Hydroxylaminsäure als Zwischenstufe annehmen, die dann unter Wasser und Kohlendioxydabspaltung weiter zerfiel. Dagegen kann man aber sagen:

Hydroxylaminsäure spalten nicht spontan Wasser und Kohlendioxyd ab. Die wenigen bekannten Hydroxylaminsäuren sind durchaus beständige Verbindungen. Im Gegensatz zu dieser Auffassung befinden sich allerdings Hantsch und Wild<sup>2)</sup>. Sie ließen Hydroxylamin auf  $\alpha$ -Halogenfettsäuren einwirken und erhielten dabei Oximidfettsäuren.



also keine Hydroxylaminsäuren. Beim Erhitzen trat tiefgehende Zersetzung unter Abspaltung von Blausäure ein. Die Annahme einer

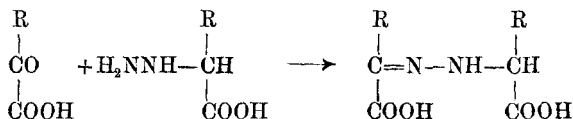
<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2566 (1906).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **289**, 285 (1896).

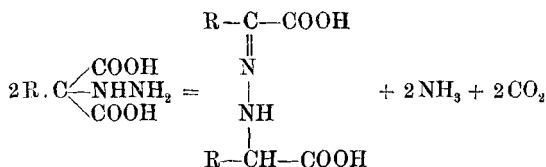


Hydroxylaminzwischenstufe bietet also keine hinreichende Erklärung für den Zersetzungsmechanismus der  $\alpha$ -Hydrazinomalonensäuren.

Eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus gelang erst, als sich herausstellte, daß beim Zerfall der  $\alpha$ -Hydrazinomalonensäuren nicht das Azin, sondern ein um 2 Wasserstoffatome reicheres Zerfallsprodukt entsteht. Lediglich im Falle der Phenylmalonsäure entsteht mit Sicherheit das Azin. Der bis dahin als Azin angesprochene Körper ist das Kondensationsprodukt von 1 Mol. substituierter Brenztraubensäure mit 1 Mol. der entsprechenden Hydrazinsäure:



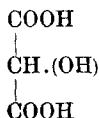
Die richtige Zersetzungsgleichung der substituierten  $\alpha$ -Hydrazinomalonensäuren lautet demnach



Auch das Azin von Dietrich ist in Wirklichkeit das Kondensationsprodukt von *i*-Amylbrenztraubensäure mit  $\alpha$ -Hydrazino-*i*-amylelessigsäure, wie ich durch eine Synthese einwandfrei bewies. Wie kommt es nun zu der Bildung des Kondensationsproduktes?

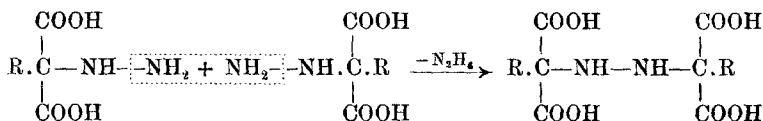
Man könnte annehmen, daß aus der Hydrazinosäure hydrolytisch Hydrazin abgespalten wird, wie das ja auch sonst wohl geschieht. Die entstandene  $\alpha$ -Oxysäure wird nun durch Hydrazin zur Ketosäure oxydiert, diese kondensiert sich schließlich mit noch nicht zerfallener Hydrazinosäure zu obigem Kondensationsprodukt. Im Falle der Phenylmalonsäure geht der Zerfall so schnell vor sich, daß hier nur Ketosäure übrig bleibt, die dann mit Hydrazin zu dem letzten Azin kondensiert, das nicht nur durch seine Eigenschaften, sondern auch durch ein Vergleichspräparat sichergestellt wurde. In anderen Fällen läuft die Reaktion jedoch nicht über die angedeuteten Zwischenstufen. Wenn man Mandelsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$  mit

Hydrazin erhitzt, erhält man Mandelsäurehydrazid  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CONHNH_2$ . Wenn man Tartronsäure



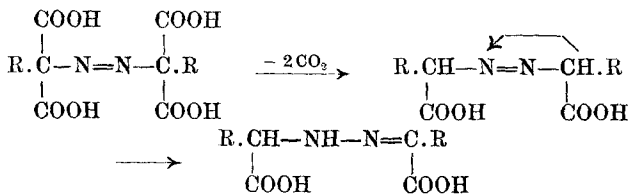
mit Hydrazin erhitzt, entsteht ebensowenig Ammoniak, dessen Entstehen man ja als Anzeichen stattgehabter Oxydation deuten kann. Dagegen entsteht aus Benzoin,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , und Hydrazin Benzil,  $C_6H_5CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ , und Ammoniak und weiter Benzilazin<sup>1)</sup>.

Für alle die Fälle, in denen die Oxysäure gegen Hydrazin beständig ist, bleibt nur übrig anzunehmen, daß sich zunächst aus 2 Mol. Hydrazinosäure 1 Mol. Hydrazin abspaltet.



Dabei bleibt das wie und warum leider ungeklärt. Aber die Azinbildung aus Hydrazonen beim Versetzen mit Mineralsäuren, ferner die Bildung von Diphenylamin aus Anilin, sind ebenso ungeklärt. Vielleicht bieten hier die neueren Anschauungen, wie sie von B. Eistert in seinem Buche „Tautomerie und Mesomerie“ (Sammlung Ahrens) zusammengefaßt sind, neue Möglichkeit der Formulierung. Das abgespaltene Hydrazin oxydiert dann, vielfach schon in der Kälte die Hydrazomalonsäure zu Azomalonsäure. Hierüber werden Darapsky und seine Schüler später berichten.

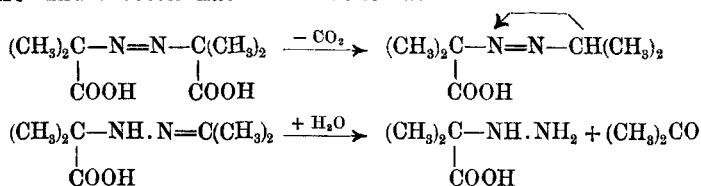
Die Azomalonsäure ist ebenfalls sehr unbeständig. Sie spaltet spontan  $CO_2$  ab. An dem Rest findet dann eine Umlagerung unter Wanderung eines Wasserstoffatoms statt.



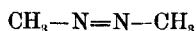
<sup>1)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52, 47 (1933).

Dieser Körper ist das Kondensationsprodukt einer Hydrazinoessigsäure mit der zugehörigen Ketosäure.

Eine derartige Wanderung eines H-Atoms bei Azokörpern wurde erstmalig von Thiele und Heuser<sup>1)</sup> beobachtet. Wenn man das Kaliumsalz der Azo-i-buttersäure ansäuert, erhält man nicht die erwartete Säure, sondern  $\alpha$ -Hydrazino-i-buttersäure und Aceton nach dem Schema:



Ganz ähnlich verläuft die Reaktion beim Azomethan<sup>2)</sup>.



Bei der Behandlung mit verd. Säuren entsteht das Methylhydrazon des Formaldehyds.



Dieser spaltet sich ab und man erhält Methylhydrazon.

Emil Fischer<sup>3)</sup> bestritt allerdings die Unbeständigkeit der Gruppe  $-\text{N}:\text{N}\cdot\text{CH}<$ , indem er darauf hinwies, daß Azo-phenyl-äthyl  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  und Acet-aldehyd-phenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  durchaus verschiedene Körper seien, obschon sie sich leicht ineinander umwandeln ließen.

Fischer übersieht bei seiner Kritik, daß bei seinem Beispiel der eine Rest aromatischer Natur ist.

Wenn man schließlich das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert, verliert die Ketosäure  $\text{CO}_2$  und geht in den entsprechenden Aldehyd über. So findet auch die Reduktion von Sublimatlösung (S. 273) ihre Erklärung.

Wie in meinen Darlegungen gezeigt wurde, läßt sich die Fülle des experimentellen Materials nicht in ein einziges Schema pressen, aber es gelingt doch das Auftreten der verschiedenartigen Reaktionsprodukte zu erklären und durch analoge Beispiele zu sichern. Wenn sich trotz der aufgewandten

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 290, 1 (1896).

<sup>2)</sup> Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2576 (1909).

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 793 (1896).

Mühe noch keine allgemein gültige Regel über die Existenzfähigkeit von  $\alpha$ -Hydrazinosäuren aufstellen läßt, so bleibt doch die Hoffnung, durch weitere Forschung auch das restliche Dunkel zu klären.

Zum Schluß sei mir gestattet meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Darapsky für seine Anregungen und seine stete Hilfe sowie die dauernde Förderung und Unterstützung, die er dieser Arbeit zuteil werden ließ, auch hier auf das herzlichste zu danken.

### Experimenteller Teil

Bromid der Brom-diäthyleessigsäure,  $(C_2H_5)_2CBr \cdot COBr$

60 g Diäthyleessigsäure werden in einem Schliffkolben mit 5,5 g rotem Phosphor gemischt und durch den Rückflußkühler nach und nach 58 ccm Brom zugegeben. Wenn etwa die Hälfte des Broms zugetropft ist, wird auf dem Wasserbad erhitzt und weiter bromiert. Nachdem alles Brom verbraucht ist, erhitzt man bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung, läßt über Nacht stehen und gießt von den Schmieren in einen Claisenkolben ab. Das Bromid der Brom-diäthyleessigsäure siedet bei  $87^\circ$  unter 15 mm Hg nach zweimaliger Fraktionierung. Es bildet eine klare, helle Flüssigkeit von stechendem Geruch. Spez. Gew.: 1,66. Die Brombestimmung erfolgte mit Natrium und Alkohol.

0,1669 g Subst.: 0,2445 g AgBr.

$C_6H_{10}OBr_2$  (257,8) Ber. Br 61,9 Gef. Br 62,2

### Versuch, aus dem Bromid der $\alpha$ -Brom-diäthyleessigsäure die $\alpha$ -Brom-diäthyleessigsäure darzustellen

10 ccm des Säurebromids wurden mit 100 ccm destillierten Wassers 3 Tage stehen gelassen. Während dieser Zeit wurde öfters durchgeschüttelt. Dann wurde im Scheidetrichter getrennt, mit wenig geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und das Öl i. V. destilliert. Weitaus die größte Menge ging bei  $90^\circ$  und 17 mm Hg über, war also unverändertes Säurebromid. Nur ein geringer Anteil zeigte den in der Literatur für Brom-diäthyleessigsäure angegebenen Siedepunkt von  $130$  bis  $133^\circ$  bei 18 mm Hg. Es gelang auf diese Weise nicht, zur  $\alpha$ -Brom-diäthyleessigsäure zu kommen. Das Säurebromid verträgt sogar kurzes Kochen mit Wasser, ohne sich nennenswert zu zersetzen. Bei längerem Kochen entsteht ein Öl, das sich in Soda löst, jedoch kein Brom mehr enthält.

Versuche zur Darstellung der  $\alpha$ -Hydrazino-diäthyl-essigsäure

In eine Mischung von 5 g Hydrazinhydrat und 10 ccm Wasser wurden nach und nach 6 g Brom-diäthylessigsäure, die nach Rosenmund<sup>1)</sup> bereitet worden war, eingetropft. Es trat schwache Erwärmung ein. Die Mischung blieb über Nacht stehen. Am anderen Morgen wurde verd. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion auf Kongopapier zugegeben. Dabei fiel ein Öl aus, das in Äther aufgenommen und mit Calciumchlorid getrocknet wurde. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieben Krystalle vom Schmp. 97°. Die Krystallmasse wurde in Ammoniak gelöst, über Schwefelsäure zum Trocknen gebracht und mit einer Lösung von Zinksulfat in Wasser versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag. Das Filtrat wurde beim Erhitzen trübe und beim Wiedererkalten klar. Der Schmelzpunkt der Säure und die Eigenschaften des Zinksalzes lassen auf  $\alpha$ -Oxy-diäthylessigsäure schließen. Als die Krystalle destilliert wurden, bildete sich  $\alpha$ -Äthylcrotonsäure vom Siedepunkt 198—200°, wie auch die Literatur angibt<sup>2)</sup>. Mit Kaliumpermanganat in Soda sowie mit Bromwasser trat sofortige Reaktion ein.

Eine Hydrazinosäure ließ sich aus dem Ansatz nicht isolieren.

Der oben beschriebene Versuch wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß schon nach 10 Minuten angesäuert wurde. Auch jetzt konnte nur die Oxyssäure gewonnen werden. Das gesamte Hydrazin des Reaktionsgemisches wurde jedesmal als Sulfat zurückgewonnen und gewogen. Auch aus der Menge des Hydrazinsulfats geht hervor, daß keine Hydrazinosäure vorhanden war.

Nun wurden 3 g Hydrazinhydrat mit 10 g Alkohol gemischt und 3 g Brom-diäthylessigsäure zugetropft. Es trat Erwärmung ein. Nach eintägigem Stehen wurde mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel dabei ein Öl aus, das ebenfalls als  $\alpha$ -Oxy-diäthylessigsäure erkannt wurde. Nach Abtrennung des Öls wurde mit konz. Salzsäure in abs. Alkohol versetzt. Es gelang so, das gesamte Hydrazin des Ansatzes als Bichlorhydrat zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4472 (1909).

<sup>2)</sup> Beilstein, IV. Aufl., Bd. II, S. 440.

## Versuch zur Darstellung des Äthylesters der $\alpha$ -Hydrazino-diäthylelessigsäure

Aus dem Bromid der Brom-diäthylelessigsäure wurde nach den Angaben von Rassow und Bauer<sup>1)</sup> der Äthylester dargestellt, dessen Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmen. Der Ester hat einen intensiv unangenehmen Geruch.

10 g des Esters wurden unter starker Kühlung zu einer Mischung von 4,5 g Hydrazinhydrat und 20 ccm abs. Alkohol gegeben und mehrere Tage sich selbst überlassen. Vom abgeschiedenen Hydrazinbromid wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es hinterbleibt ein stickstoffreies Öl, das in keiner Beziehung Eigenschaften eines Hydrazinosäureesters zeigt. In einem neuen Ansatz wurde vor dem Eindunsten alkoholische Salzsäure zugegeben, vom Hydrazinsalz abgesaugt und erst jetzt eingedunstet. Auch hierbei erhält man keine Krystalle, sondern ein Öl, aus dem sich mit Benzaldehyd keine Benzalverbindung einer Hydrazinosäure isolieren läßt.

### Sekundäres Hydrazid der $\alpha$ -Oxy-diäthylelessigsäure, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CO.NH.NH.CO.C(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

4 ccm Hydrazinhydrat werden mit 10 ccm Wasser gemischt. In diese Mischung tropft man 4 ccm Brom-diäthylelessigsäurebromid. Man schüttelt häufig um und läßt etwa 3 Tage stehen. Die ölige Masse wird allmählich fest und läßt sich zerdrücken. Ausbeute: 3,2 g. Aus 96<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-igem Alkohol erhält man Krystalle vom Schmp. 221<sup>o</sup> u. Zers.

55,0 mg Subst.: 111,4 mg CO<sub>2</sub>, 45,8 mg H<sub>2</sub>O. — 66,0 mg Subst.: 6,30 ccm N (20<sup>o</sup>, 757 mm).

C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (260,2)	Ber. C 55,3	H 9,31	N 10,7
	Gef. „ 55,2	„ 9,29	„ 11,0

### Sekundäres Hydrazid der $\alpha$ -Brom-diäthylelessigsäure, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CBr.CO.NH.NH.CBr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Im Filtrat vom sekundären Oxyhydrazid ist noch Substanz gelöst. Wenn man mit Wasser versetzt, fällt ein Öl aus, das nach einigem Stehen und Reiben fest wird. Aus Äther umkrystallisiert schmelzen die Krystalle bei 58—59<sup>o</sup>. Sie stellen das sekundäre Hydrazid der gebromten Diäthylelessigsäure dar.

22,9 mg Subst.: 1,46 ccm N (18<sup>o</sup>, 761 mm). — 93,8 mg Subst.: 90,0 mg AgBr (mit Alkohol und Natrium).

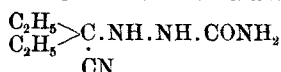
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (386,0)	Ber. N 7,26	Br 41,4	Gef. N 7,48	Br 41,4
---	-------------	---------	-------------	---------

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 80, 265 (1909).

## Versuch zur Bildung eines Hydrazinosäurehydrazids

4 ccm wasserfreies Hydrazin wurden zu 20 ccm abs. Äther gegeben und mechanisch gerührt. Dazu tropften 5 ccm  $\alpha$ -Brom-diäthyllessigsäurebromid. Das Reaktionsgefäß wurde mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Es entstanden etwa 7,2 g Krystalle, die abfiltriert wurden. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften handelte es sich um Hydrazinbromid. Der Äther dunstete bei Zimmertemperatur ab. Das zurückbleibende Öl begann ein Gas abzuspalten. Nach und nach wurde es fest. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Säure. In heißer Natronlauge war er löslich. Wegen seiner nicht krystallinen Eigenschaften und wegen der Unmöglichkeit, stimmende Analysenzahlen zu erhalten, wurde die Untersuchung aufgegeben.

Nitril der  $\alpha$ -Semicarbazido-diäthyllessigsäure,



Aus 120 g Semicarbazidchlorhydrat und 86 g Diäthylketon wurde das Semicarbazon des Diäthylketons bereitet<sup>1)</sup>. Dieses wurde analog der Vorschrift Thieles und seiner Mitarbeiter<sup>2)</sup> mit wasserfreier Blausäure übergossen, so daß alles damit bedeckt war. Zunächst trat Lösung ein, nach einem Tag begann die Krystallabscheidung. Nach etwa 3 Tagen wurde von den Krystallen abgegossen und in der Flüssigkeit neues Semicarbazon gelöst. Diese Operation läßt sich mehrmals wiederholen bis etwa die Hälfte der Blausäure verbraucht ist. Die erhaltenen Krystalle und die zuletzt übrigbleibende Lösung werden im Vakuum über Natronkalk von Blausäure befreit und aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 124—125°. Das Nitril ist leicht löslich in konz. Säuren, kommt jedoch beim alkalisch machen nicht wieder, schwer löslich in heißem Wasser, woraus es allmählich auskrystallisiert.

18,1 mg Subst.: 32,8 mg CO<sub>2</sub>, 17,1 mg H<sub>2</sub>O. — 20,0 mg Subst.: 5,64 ccm N<sub>2</sub> (20°, 758 mm).

C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>4</sub> (170,1)	Ber. C 49,4	H 8,3	N 32,9
	Gef. „ 49,4	„ 8,5	„ 32,7

## Versuche zur Verseifung des Nitrils

Das Nitril wurde analog der Vorschrift von Thiele<sup>3)</sup> mit der 8-fachen Menge rauchender Salzsäure übergossen und nach 2 Tagen

<sup>1)</sup> Beilstein, IV. Aufl., Bd. III, S. 103.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 283, 33 (1894); 290, 17 (1896).

$\frac{1}{3}$  des Volumens Wasser zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade stark eingeeengt, mit Natriumacetat neutralisiert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Dabei entstand nur Benzalsemicarbazid vom Schmp. 215—230°, wie auch Curtius und Mitarbeiter<sup>1)</sup> angegeben, desgleichen Thiele<sup>2)</sup>.

19,5 mg Subst.: 4,32 ccm N<sub>2</sub> (21°, 755 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub> (163,07) Ber. N 25,7 Gef. N 25,4

Eine weitere Menge Nitril wurde nun mit 40% iger Flußsäure in einer Platinschale übergossen, nach 2 Tagen wurde die entsprechende Menge Calciumchlorid zugesetzt und nach kurzem Erwärmen filtriert. Eine verdünnte und zur Abstumpfung der Säure mit Natriumacetat versetzte Probe gab beim Schütteln mit Benzaldehyd wieder nur Benzalsemicarbazid.

Eine andere Probe wurde mit verd. Salzsäure gekocht. Auch bei diesem Versuch entstand nur Benzalsemicarbazid. Ebenso negativ war die Verseifung mit 48%-iger Bromwasserstoffsäure, konz. und verd. Schwefelsäure, konz. und verd. Ameisensäure, konz. und verd. Essigsäure, Essigsäure und festem Ammonchlorid, Essigsäure und Ammonbromid. Bei allen Versuchen war deutlich der Geruch von Blausäure wahrnehmbar.

Nachdem die Versuche zur sauren Verseifung des Nitril fehlgeschlagen waren, wurde die Verseifung mit Alkali versucht. 50%-ige Natronlauge und auch Kalilauge waren in der Kälte ohne Einfluß, desgleichen 25%-iges und 12,5%-iges Alkali. Beim Kochen mit den starken Laugen entstand Hydrazin, das mit Benzaldehyd nachgewiesen wurde. Das Nitril blieb in den starken Laugen ungelöst. Bei Zugabe von wenig Alkohol trat Lösung ein, ebenso in alkoholischem Ammoniak. Aus den Ansätzen ließ sich aber stets nur Benzalsemicarbazid isolieren. Ebenso negativ verlief die Verseifung mit Natriumäthylat und 1 Mol Wasser nach Claisen<sup>3)</sup>. Auch die Verseifung mit Lauge verschiedener Konzentration und Wasserstoffsperoxyd verlief negativ. Es gelang höchstens Benzalsemicarbazid zu isolieren. Eine Mischung von Nitril, 50%-iger Natronlauge und etwas Perhydrol erhitzte sich von selbst, nach dem Erkalten und Verdünnen schwamm ein Öl oben auf. Aus der angesäuerten wäßrigen Schicht läßt sich Benzalsemicarbazid isolieren. In anderen Ansätzen war alles Hydrazin oxydiert worden, wie ja bei der Behandlung mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd zu erwarten war. Es wurde auch versucht, das Nitril mit einer Mischung von 1 ccm Perhydrol und 3 ccm konz. Schwefelsäure zu verseifen. Dabei trat aber explosionsartige Zersetzung ein. Bei Anwendung von etwas verd. Schwefelsäure schied sich ein Öl ab, das sich nicht in Säure löste und auch keinerlei Benzalverbindung gab. 10 g Nitril wurden mit 60 ccm

<sup>1)</sup> Beilstein, IV. Aufl., Bd. VII, S. 229.

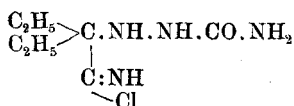
<sup>2)</sup> Thiele, Liebigs Ann. Chem. 270, 34 (1892).

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 703 (1905).



rauchender Salzsäure und 100 ccm trockenem Äther versetzt. Nach einigem Schütteln ging alles in Lösung. Nach ein paar Tagen schieden sich feine Nadeln ab, die sich als das Chlorhydrat des Semicarbazids identifizieren ließen. Schmp. und Mischschmp. 173°. Ebenso zeigte die aus den Nadeln dargestellte Benzalverbindung den richtigen Schmelzpunkt. Das Filtrat von den Nadeln wurde im Vakuum eingedunstet. Dabei bildete sich eine schmierige Krystallmasse, die sich zum Teil in Wasser löste. Die nunmehr festen Krystalle schmolzen bei 120° und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 124°. Es handelt sich nach dem Schmelzpunkt und dem Mischschmelzpunkt um das Ausgangsmaterial.

### Imidchlorid der Semicarbazido-diäthyllessigsäure,



10 g Cyanhydrin, 15 ccm abs. Alkohol, 20 ccm gesättigte, absolute alkoholische Salzsäure wurden zusammengegeben und in einer Pulverflasche mit eingeschlifftem Stopfen sich selbst überlassen. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde war alles krystallin erstarrt. Nach 3 Stunden wurde scharf abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Natriumhydroxyd getrocknet. Die Substanz stellt ein weißes, trockenes Pulver dar, das nicht hygroskopisch ist. In Alkohol und Methanol war es leicht löslich, quoll in Wasser auf, löste sich darin beim Erwärmen. Die Substanz enthält Chlor, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung, bildet keine Benzal- oder Oxybenzalverbindung und schmilzt bei 110°. Mit verd. Natronlauge tritt Lösung ein, nach ein paar Minuten fällt ein Körper aus, der als das Semicarbazon des Diäthylketons Schmp. 138° identifiziert wurde.

23,1 mg Subst.: 5,24 ccm N<sub>2</sub> (22°, 751 mm). — 99,7 mg Subst. verbrauchten 4,75 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>4</sub>Cl (206,6) Ber. N 27,1 Cl 17,2 Gef. N 25,9 Cl 16,8

### Versuch zur Darstellung des Iminoäthers

Nach einer genauen Angabe von Slotta und Haberland<sup>1)</sup> wurde das Nitril in wenig Alkohol gelöst und mit trockenem Äther versetzt. Unter Eiskühlung wurde dann Salzsäuregas eingeleitet. Es bildet sich

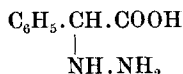
<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 139, 216 (1934).

auch nach 12-stündigem Stehen nur das Imidchlorid. Beim Behandeln mit Wasser quillt der Körper, löst sich dann für einen Augenblick, um sofort wieder auszufallen. Dabei tritt eine chemische Veränderung ein. Die Krystalle wurden abgesaugt und gewaschen; es handelt sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt um das Nitril (Schmp. 124°). Das Imidchlorid der Semicarbazido-diäthylelessigsäure läßt sich also nicht in den Iminoäther überführen. Treibt man das Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure weiter, so spaltet sich Semicarbazid ab, das mit Benzaldehyd nachgewiesen wurde. Die Mischung riecht nach Blausäure und beim Waschen mit mehr Wasser schwimmen Tropfen Diäthylketon oben.

Sulfoperamidsäure,  $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ONH}_2 \end{matrix}$  <sup>1)</sup>

30 ccm Chlorsulfonsäure läßt man aus trockner Pipette zu 7 g  $\text{NH}_2\text{OH}$ , HCl laufen. Man erwärmt kurze Zeit auf 100°, dann fällt die Sulfoperamidsäure aus. Die Mischung läßt man im Exsiccator erkalten, trägt dann in eiskalten trocknen Äther ein, verreibt ordentlich und nutsch ab. Nach dem Waschen mit Äther ist das Präparat zur Weiterverarbeitung genügend rein. [Haltbar über Phosphorperoxyd.]

Darstellung der  $\alpha$ -Hydrazino-phenylelessigsäure aus  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure und Sulfoperamidsäure,



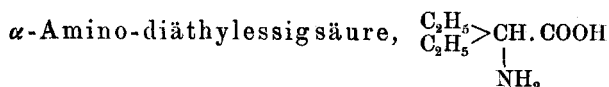
Aus  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure <sup>2)</sup> und konz. Ammoniak wurde nach Stöckenius <sup>3)</sup>  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure dargestellt. Diese hatte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 256°. 10 MM wurden mit 20 MM 2 n-Natronlauge zum Sieden erhitzt und 10 MM Sulfoperamidsäure zugegeben. Nach dem Aufkochen wurde abgekühlt und mit verd. Salzsäure kongosauer gemacht. Mit Benzaldehyd ließ sich nun ohne weiteres die Benzalverbindung der  $\alpha$ -Hydrazino-phenylelessigsäure gewinnen, die in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit den Angaben der Literatur <sup>4)</sup> übereinstimmte.

<sup>1)</sup> Sommer u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 147, 143 u. 150 (1925). Sommer nahm  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2] 96, 285 (1917).

<sup>3)</sup> Beilstein, 4. Aufl., Bd. XIV, S. 460.

<sup>4)</sup> J. prakt. Chem. [2] 96, 286 (1917).



Nach Rosenmund<sup>1)</sup> werden 7,6 g Cyankalium und 6,4 g Ammonchlorid in 40 ccm Wasser gelöst und die Lösung von 10 g Diäthylketon in 3,5 g Methanol zugegeben. Dann wurde 6 Stunden auf 50—60° erhitzt, mit dem halben Volumen an rauchender Salzsäure versetzt und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser verdünnt und 2 Stunden gekocht und darauf i. V. zur Trockne eingedampft. Aus dem Salzgemenge wurde die Aminosäure in bekannter Weise isoliert.

Schneller zum Ziele führt die folgende Methode: (a. a. O.) 10 g Diäthylelessigsäure werden bromiert und unter Kühlung in methylalkoholisches Ammoniak eingetragen. Nach 8 Tagen dampft man stark ein, kocht mit Bleioxyd das Ammoniak weg und fällt aus der filtrierten Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff. Nach gehörigem Einengen versetzt man mit dem doppelten Volumen Alkohol und erhält hinreichend reine  $\alpha$ -Amino-diäthylelessigsäure vom Schmp. 309° (in geschlossener Capillare).

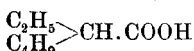
#### Versuche zur Darstellung $\alpha$ -Hydrazino-diäthylelessigsäure mittels Sulfoperamidsäure

1.  $\alpha$ -Amino-diäthylelessigsäure wurde in verd. Natronlauge gelöst und die äquivalente Menge Sulfoperamidsäure, die in wenig Eiswasser gelöst war, zugegeben. Die Mischung blieb einige Zeit stehen und wurde dann kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Ansäuern ließ sich mit Benzaldehyd keine  $\alpha$ -Hydrazino-diäthylelessigsäure als Benzalverbindung fassen.

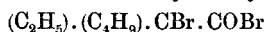
2. Äquivalente Mengen Amino-diäthylelessigsäure und Sulfoperamidsäure wurden in Eiswasser suspendiert bzw. gelöst zusammengegeben. Auch aus diesem Ansatz ließ sich keine Hydrazinosäure isolieren.

3. Äquivalente Mengen Amino-diäthylelessigsäure und Sulfoperamidsäure wurden unter Zusatz von viel starker Natronlauge in der Kälte zusammengebracht. Es trat starkes Schäumen ein und Selbsterwärmung auf 40°. Es ließ sich jedoch weder Hydrazinosäure noch die Benzalverbindung davon isolieren. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches nach 12 Stunden war starke Ammoniakentwicklung zu bemerken. Offenbar handelt es sich bei dem Aufschäumen um Selbstzersetzung der Sulfoperamidsäure mit konz. Alkali. Bei einem weiteren Ansatz wurde zu einer heißen alkalischen Lösung von Amino-diäthylelessigsäure in wenig Wasser gelöste Sulfoperamidsäure gegeben, kurz zum Kochen gebracht, und dann aufgearbeitet. Es ließ sich auch hier weder die Hydrazinosäure noch deren Benzal- oder Oxybenzalverbindung fassen.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. Chem. Ges. 42, 4473 (1909).

Äthylbutylelessigsäure<sup>1)</sup> ( $\alpha$ -Äthylcapronsäure),

Die Äthylbutylelessigsäure wurde nach der Vorschrift von Raper<sup>2)</sup> dargestellt, doch wurden einige Änderungen getroffen, um die Ausbeute zu erhöhen. Man löst 1,7 g Natrium in 20 ccm abs. Alkohol und läßt in diese Lösung langsam 28 g Äthylmalonessigsäureester [vgl. hierzu die Arbeiten von Leuchs<sup>3)] laufen. Dann läßt man 13,5 g Butyljodid zutropfen und kocht 6 Stunden auf dem Wasserbad. Das ausgefallene Natriumjodid wird abgesaugt und mit heißem Alkohol ausgewaschen. Das vereinigte Filtrat wird am besten unter vermindertem Druck eingeeengt. Zum Rückstand gibt man Wasser und Chlorcalciumlösung und extrahiert mit Äther. Die Ätherlösung wird nach dem Trocknen destilliert. Man erhält 14 g Äthylbutylmalonessigsäureester<sup>4)</sup> vom Sdp. 235—245°, den man mit der nötigen Menge 50% iger Kalilauge verseift. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure erhält man ein Öl, das mit Äther extrahiert wird. Die Lösung wird getrocknet und sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen krystallisiert die Äthylbutylmalonessigsäure in Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisiert den Schmp. 116° zeigen. Beim Erhitzen auf 165° spaltet sie Kohlensäure ab und geht in die Äthylbutylelessigsäure vom Sdp. 225° über.</sup>

Bromid der  $\alpha$ -Bromäthylbutylelessigsäure,

37 g der Äthylbutylelessigsäure wurden mit 2,7 g rotem Phosphor gemischt und durch den Rückflußkühler 26 ccm Brom zugetropft. Nachdem etwa die Hälfte Brom zugegeben war, wurde auf dem Wasserbad erhitzt und weiter bromiert. Nach Beendigung der Bromierung wurde noch bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann i. V. destilliert. Nach 2-maliger Destillation

<sup>1)</sup> Beilstein, IV. Aufl., Bd. II, S. 349, 712.

<sup>2)</sup> J. chem. Soc., London 91, 1837 (1907); C. 1908, I, 22.

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1507 (1911).

<sup>4)</sup> Eine weitere Steigerung der Ausbeute erzielt man, wenn man zuerst den Butylmalonester darstellt und diesen dann mit Äthylbromid umsetzt.

siedete das  $\alpha$ -Bromäthylbutylelessigsäurebromid bei  $143^{\circ}$  unter 51 mm Hg. Die Ausbeute betrug 25 g.

0,4948 g Subst.: 0,6522 g AgBr (mit Alkohol und Natrium bestimmt).

$C_8H_{14}OBr$  (286,0) Ber. Br 55,9 Gef. Br 56,1

### Versuch zur Darstellung der $\alpha$ -Bromäthylbutylelessigsäure

Das Säurebromid ist gegen kaltes und warmes Wasser sehr beständig. 10 g des Bromids wurden zu einer Aufschlämmung von 5 g Calciumcarbonat in 20 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch blieb 8 Tage unter häufigem Schütteln stehen. Nun wurde der Rest des Calciumcarbonats mit verd. Salzsäure gelöst, im Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und i. V. destilliert. Siedepunkt bei 14 mm Hg  $135$ – $145^{\circ}$ . Die Brombestimmung erfolgte wieder nach Kochen mit Natrium in Alkohol.

110,4 mg verbrauchten 1,1 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Das entspricht einem Gehalt von 0,79% Brom. Das Brom war also bis auf eine Verunreinigung entfernt.

### Versuch zur Darstellung der $\alpha$ -Bromäthylcapronsäure

8 g Äthylcapronsäure wurden mit 3 ccm Brom in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 5 Stunden auf  $135^{\circ}$  erhitzt. Bei Öffnen des Rohres zeigte sich ein ziemlicher Druck. Der Rohrinhalt wurde i. V. destilliert. Die erste Fraktion ging über bei 18 mm Hg zwischen  $105$ – $115^{\circ}$ , die zweite zwischen  $117$ – $127^{\circ}$  und die dritte zwischen  $127$ – $140^{\circ}$ . Die beiden ersten Fraktionen waren bromfrei. Die dritte enthielt 16,8% Brom anstatt 35,8 (bestimmt durch Abspaltung des Broms mit Natrium in Alkohol und Titration nach Volhard). Bei der gewählten Temperatur und der Versuchsdauer von 5 Stunden war also die Bromierung nur unvollkommen. Infolge Mangels an Material mußte der Versuch aufgegeben werden.

Die dritte Fraktion reagierte mit Hydrazin in Alkohol. Es fiel Hydrazinbromid ölig aus, das alsdann krystallin erstarrte. Aus dem Gemisch ließ sich jedoch weder eine Hydrazinosäure noch deren Benzalverbindung isolieren.

### $\alpha$ -Bromäthylbutylelessigsäureäthylester, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).CBr.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

15 ccm abs. Alkohol wurden mit 5 ccm  $\alpha$ -Bromäthylbutylelessigsäurebromid versetzt. Es trat sofort Umsatz ein. Am anderen Tag wurde mit Wasser versetzt, im Scheidetrichter getrennt und das Wasser ausgeäthert. Ätherlösung und Ester wurden vereinigt und getrocknet. Der  $\alpha$ -Bromäthylbutylelessigsäureäthyl-

ester siedete bei  $114^{\circ}$  unter 20 mm Hg. Brombestimmung nach Zerlegung mit Natrium in Alkohol.

0,2067 g Subst. verbrauchten 8,1 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Br (251,1) Ber. Br 31,8 Gef. Br 31,3

Mit Hydrazin in Alkohol tritt Reaktion ein. Das Gemisch bleibt einen Tag stehen, alsdann wird alkoholische Salzsäure zugesetzt und das Krystallgemisch aus Hydrazinchlorid und -bromid abfiltriert. Das Filtrat wird eingedunstet und man erhält ein enorm stinkendes, stickstoffreies Öl.

### Versuche

zur Darstellung der  $\alpha$ -Hydrazinoäthylmalonsäure

5 ccm Hydrazinhydrat wurden in 10 ccm abs. Äthylalkohol gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 5 g Bromäthylmalonsäure, deren Darstellung nach Conrad und Brückner erfolgte<sup>1)</sup>, in 10 ccm abs. Alkohol gemischt. Es trat starke Erwärmung auf und nach wenigen Minuten schied sich ein Öl ab. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit einer Kältemischung stark gekühlt. Das Öl wurde dabei krystallin. Der überstehende Alkohol wurde abgegossen und i. V. eingedunstet. Der Krystallbrei wurde mit wenig Wasser aufgenommen und vorsichtig mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fiel auch nach längerem Stehen nichts aus. Die Lösung wurde verdünnt und nun bis zur Erschöpfung mit Benzaldehyd geschüttelt. Der Niederschlag ist reines Benzalazin. Das Filtrat enthält  $\alpha$ -Oxy-propandicarbonsäure. Zum Nachweis wurde die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wurde nach einigem Stehen krystallin. Die mit Schwefelsäure vom Blei befreite und i. V. eingeeengte Lösung gab wenige Krystalle von einem unscharfen Schmelzpunkt von  $65$ — $70^{\circ}$ , wie auch Brunner fand<sup>2)</sup>. Die alkoholische Lösung hinterließ i. V. eine geringe Menge eines weißen Salzes, aus dem jedoch keine Hydrazinoäthylmalonsäure isoliert werden konnte.

Bei einem weiteren Versuch wurden die alkoholischen Lösungen des Hydrazins und der Bromäthylmalonsäure auf  $-15^{\circ}$  gekühlt und

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 3005 (1891).

<sup>2)</sup> Mh. Chem. 14, 128 (1893).

nun vorsichtig zusammengegeben. Die Temperatur stieg nicht über 0°. Beim Stehen in der Kältemischung fiel wieder zuerst ein Öl aus, das nach einigem Schütteln fest wurde. Dieses Reaktionsgemisch blieb 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Bei der üblichen Aufarbeitung konnte keine Hydrazinosäure isoliert werden. Anschließend wurden die Komponenten in wäßriger Lösung zusammengebracht, und zwar wiederum einmal bei Zimmertemperatur; die Erwärmung war ziemlich beträchtlich, bis 40°; das andere Mal nach vorhergehender stärkerer Kühlung. Das Ergebnis in allen Versuchen war negativ. Bei weiteren Versuchen wurden die Reaktionsgemische (d. h. entweder die alkoholischen oder wäßrigen Lösungen) gekocht. Auch jetzt war keine Hydrazinosäure zu isolieren, auch nicht mit Benzaldehyd oder Salicylaldehyd. Beim nächsten Versuch wurde das Hydrazinhydrat durch eine Lösung von Hydrazinsulfat und Soda ersetzt, doch auch diese Abänderung hatte keinen Erfolg.

Da sich Methylalkohol nach den Erfahrungen im Kölner Institut reaktionsverzögernd erwies, wurde der nächste Versuch unter Verwendung von Methylalkohol gemacht. Zu einer tief gekühlten Lösung von 1 ccm Hydrazinhydrat in 10 ccm abs. Methanol wurde die ebenfalls in Kältemischung gekühlte Lösung von 1 g  $\alpha$ -Bromäthylmalonsäure in 10 ccm Methanol gegeben. Nachdem das Gemisch 3 Stunden in Eis gestanden hatte, wurde es 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei diesem Ansatz schied sich das sonst sofort auftretende Öl erst am anderen Morgen ab. Wie eine Untersuchung ergab, handelt es sich bei dem Öl fast nur um Hydrazinbromid. Der Ansatz wurde auch hier wieder so aufgearbeitet, daß das Öl und die überstehende alkoholische Lösung gesondert untersucht wurden. Das Öl wurde in wenig Wasser vollkommen gelöst und vorsichtig angesäuert. Es fiel nichts aus. Da es möglich war, daß die Hydrazinoäthylmalonsäure wasserlöslich ist, wurde in allen Fällen die Benzal- oder -Oxybenzalverbindung darzustellen versucht. Von einer Hydrazinosäure oder ihrer Benzal- oder -Oxybenzalverbindung war auch hier nichts zu finden.

Die methylalkoholische Lösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuum weiße Krystalle, die nicht das Aussehen von Hydrazinbromid hatten. Nach kurzem Stehen im Vakuum begannen sie aufzuschäumen und zu zerfließen. Eine Hydrazinosäure konnte jedoch nicht isoliert werden.

### Einwirkung von Hydrazin auf Brom-äthylmalonsäure in abs. Methylalkohol

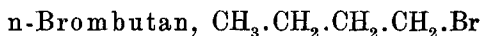
Zu einer Lösung von 2,5 ccm wasserfreiem Hydrazin in 15 ccm abs. Methylalkohol ließ man 3 g  $\alpha$ -Brom-äthylmalonsäure in 30 ccm abs. Methylalkohol langsam zutropfen, so daß die Temperatur nicht über 25° stieg. Nach mehreren Tagen hatte sich am Boden des Reaktionsgefäßes ein zäbes Öl abgeschieden, das von der überstehenden alkoholischen Lösung durch Abgießen getrennt wurde. Das Öl war

spielend in Wasser löslich und ließ auch bei vorsichtigem Ansäuern nichts ausfallen. Eine Probe wurde mit Benzaldehyd bis zur Erschöpfung geschüttelt. Es wurde nur Benzalazin gewonnen. Der Rest wurde mit mäßig verd. Schwefelsäure versetzt. Es schied sich sogleich Hydrazinsulfat ab. Demnach handelte es sich um Hydrazinbromid.

Die abgegossene alkoholische Lösung wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne eingedunstet. Dabei schieden sich Krystalle ab. Eine Probe wurde in wenig Wasser gelöst und vorsichtig mit Salzsäure versetzt. Da es den Anschein hatte, als ob eine amphotere Substanz vorhanden sei, wurde zur Hauptmenge wieder Methylalkohol und ein paar Kubikzentimeter methylalkoholische Salzsäure gegeben. Dabei fiel ein Salz aus. Nach kurzem Aufkochen wurde abfiltriert. Das Salz bestand aus einem Gemisch von Hydrazinchlorid und Ammonchlorid! Die alkoholische Lösung wurde i. V. eingedunstet. Es hinterblieb eine Schmiere, aus der sich mit Alkohol und Äther nochmals Ammonchlorid isolieren ließ. Das vom Alkohol und Äther durch Abdunsten befreite Öl zeigte keinerlei amphotere Eigenschaften, löste sich dagegen teilweise in Sodalösung.

### Einwirkung von Hydrazin auf Brom-äthylmalonsäure-diäthylester

Zu 2 ccm Hydrazinhydrat, das in 20 ccm abs. Äthylalkohol gelöst war und in einer Kältemischung stand, wurde eine Lösung von 5,84 g Brom-äthylmalonsäure-diäthylester in 20 ccm abs. Alkohol zutropfen gelassen. Der gebromte Ester war in Übereinstimmung mit den Angaben von Ruhemann<sup>1)</sup> gewonnen worden. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und wurde allmählich trübe. Ein dunkles Öl fiel aus. Zur Aufarbeitung wurde zunächst wieder tief gekühlt und vorsichtig mit 5 ccm äthylalkoholischer Salzsäure versetzt. Von dem sich sofort krystallin abscheidenden Salzen wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung i. V. eingedunstet. Aus dem schmierigen Rückstand ließ sich weder salzsaurer Hydranzinosäureester noch dessen Benzalverbindung gewinnen. Die Lösungen und der Rückstand zeichnen sich durch einen unangenehmen Gestank aus. Die Salze sind ein Gemisch von Hydrazinchlorid und Ammonchlorid.



220 g n-Butylalkohol werden mit 31 g trockenem roten Phosphor gemischt und 85 ccm Brom zutropfen gelassen. Wenn das Gemisch zu heiß wird, taucht man den Kolben in kaltes Wasser. Nach beendigtem Zulauf hält man das Reaktionsgemisch noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade heiß, läßt abkühlen und gießt in etwa 1 Liter Wasser. Man trennt im

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2357 (1893).



Scheidetrichter, trocknet das Brombutan mit  $\text{CaCl}_2$  und destilliert mit einem gut wirkenden Kühler. Sdp.<sub>750</sub> 100—101°.

n-Butylmalonsäurediäthylester <sup>1)</sup>,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$

n-Butylmalonsäureester wurde in der üblichen Weise aus Butylbromid und Natriummalonester gewonnen. Zur Verbesserung der Ausbeute wurde nach den Angaben von Leuchs <sup>2)</sup> die doppelte Menge Malonsäurediäthylester angewandt. Tatsächlich wurde so die Bildung von Dibutylmalonester fast vollständig unterdrückt. Der Siedepunkt lag bei 133—136° bei 20 mm <sup>3)</sup>.

n-Butylmalonsäure,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot (\text{COOH})_2$

wurde durch Verseifung des Esters gewonnen. Da substituierte Malonsäuren nur schwer verseift werden, muß man um die Zeit abzukürzen einen Kniff anwenden. Die berechnete Menge 60% KOH wird noch ziemlich warm zum Butylmalonester gegossen, der sich in einem sehr großen Kolben befindet. Das Gemisch erstarrt in wenigen Sekunden und verflüssigt sich dann allmählich. Wenn man ganz genau zusieht, kann man den Augenblick abpassen, in dem die Reaktion mit größter Heftigkeit einsetzt. In diesem Moment taucht man den Kolben bis an den Hals in einen größeren Topf mit kaltem Wasser. Trotz der Heftigkeit der Reaktion wird auf diese Weise nichts umhergeschleudert. Ganz kurzes Kochen genügt nun, um die Verseifung zu vollenden. Was unverseift blieb, ist nur dialkylierter Malonester, den man zweckmäßig mit etwas Äther entfernt. Um die freie Säure zu gewinnen, muß man kräftig ansäuern, da sonst trotz kongosaurer Reaktion nur das saure Kaliumsalz ausfällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser hatte die Säure den Schmp. 100° <sup>4)</sup>.

$\alpha$ -Brom-n-Butylmalonsäure,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C} \cdot \text{Br} \cdot (\text{COOH})_2$

20 g Butylmalonsäure wurden in 50 ccm Äther gelöst und 7 ccm Brom aus einer Bürette bei Sonnenlicht zutropfen gelassen. Die ersten Tropfen werden erst nach einigem Schütteln

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch Org. Synth. 4, S. 11.

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1507 (1911).

<sup>3)</sup> Beilstein, 4. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 282.

<sup>4)</sup> Vgl. dazu Beilstein, 4. Aufl., Bd. II, S. 673.

und evtl. Erwärmen verbraucht. Wenn die Reaktion aber eingesetzt hat, kann man das Brom rasch zulaufen lassen. Äther und Bromwasserstoff werden i. V. bei 50° entfernt und der Sirup noch warm in eine flache Schale gegossen. Manchmal bald, manchmal erst nach Wochen beim Aufbewahren im Vakuum-exsiccator über feuchtem Ätzkali tritt Krystallisation ein.

Brombestimmung mit Na und Alkohol:

143,0 mg Subst. verbrauchten 5,5 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub> (239,0) Ber. Br 33,4 Gef. Br 30,7

### Einwirkung von Hydrazin auf Brom-Butylmalonsäure

4 g Hydrazinhydrat wurden in 25 ccm abs. Alkohol gelöst und eine Lösung von 5 g α-Brom-butylmalonsäure in 20 ccm abs. Alkohol zugetropf. Die Mischung beginnt sich zu erwärmen, jedoch wurde durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser eine Erwärmung über 20° vermieden. Nach 1-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich ein Öl abgeschieden, das in einer Kältemischung erstarrte. Der überstehende Alkohol wurde abgegossen und im Vakuumexsiccator verdampft. Die Flüssigkeit begann bald stark zu schäumen. Es hinterließ eine Schmiere, die in wenig Wasser gelöst wurde. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure fiel ein Öl aus, das im Überschuß der Salzsäure unlöslich war, also keine Hydrazinsäure sein konnte. Mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd ließ sich keine Benzalverbindung fassen.

Das oben erwähnte, in der Kältemischung fest gewordene Öl, löste sich spielend in wenig Wasser.

Es bestand zur Hauptsache aus Hydrazinbromid. Mit Benzaldehyd wurde auch nicht in Spuren die Benzalverbindung einer Hydrazinosäure festgestellt.

### Einwirkung von Hydrazin auf Brom-butylmalonsäure in abs. Methylalkohol

10 g α-Brom-butylmalonsäure wurden in 100 ccm abs. Methylalkohol gelöst und nach und nach zu 5 g wasserfreiem Hydrazin in 25 ccm abs. Methylalkohol gegeben. Die Temperatur stieg nicht über 25°. Das Reaktionsgemisch wurde dann 14 Tage bei etwa 40° gehalten. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt und zu dem ersten Teil solange abs. Äther zugefügt bis die Trübung durch ein ausfällendes Öl sich nicht weiter vermehrte. Am nächsten Morgen war das Öl zu langen Nadeln und glänzenden Schuppen erstarrt. Das Krystallgemisch wurde abfiltriert und in wenig Wasser gelöst. Beim vorsichtigen Ansäuern fiel ein Öl aus, von dem sich bei weiterer Zugabe von Salzsäure anscheinend ein Teil wieder löste. Es gelang jedoch nicht, eine Hydrazinosäure zu isolieren. Ebenso wenig gelang es, eine Benzal- oder Oxybenzalverbindung zu gewinnen. Der zweite Teil des Reaktionsgemisches wurde

mit ein paar Kubikzentimetern methylalkoholischer Salzsäure versetzt und etwa 5 Minuten gekocht. Es fiel viel Hydrazinsalz aus. Dies wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es hinterblieb eine Salzmasse. Diese wird mit abs. Methylalkohol erwärmt und filtriert. Der Rückstand besteht aus Hydrazinsalzen (Chlorid + Bromid) und aus Ammonchlorid. Das Filtrat wurde erneut eingeengt. Es hinterblieb eine Schmiere, die nicht zur Krystallisation zu bringen war, die aber auch keine salzsaure Hydrazino-butylmalonsäure darstellte. Ein Teil der alkoholischen Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reduzierte Sublimatlösung.

$\alpha$ -Bromcapronsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{COOH}$

25 g  $\alpha$ -Brombutylmalonsäure wurden im Ölbad auf  $150^\circ$  erhitzt. Die Säure spaltete dann lebhaft Kohlendioxyd ab. Das Reaktionsprodukt wurde i. V. destilliert. Die  $\alpha$ -Bromcapronsäure siedet bei einem Druck von 23 mm bei  $140\text{--}142^\circ$ <sup>1)</sup>.

0,1801 g Subst. wurden mit Na und abs. Alkohol gekocht und nach Volhard titriert. Es wurden 9,2 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> verbraucht.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  (194,9) Ber. Br 41,0 Gef. Br 40,8

$\alpha$ -Hydrazinocapronsäure,



3 ccm Hydrazinhydrat wurden mit 4 ccm abs. Alkohol gemischt und mit einer Lösung von 3,9 g Bromcapronsäure in 5 ccm Alkohol versetzt. Nach 10 Minuten langem Kochen auf dem Wasserbad fiel ein Krystallbrei aus. Man versetzte mit 10 ccm Wasser, filtrierte ab und wusch mit Wasser aus. Die Säure ist in Wasser etwas löslich und läßt sich daraus umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei  $218^\circ$  u. Zers.

40,4 mg Subst.: 6,94 ccm N ( $23^\circ$ , 752 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  (146,1) Ber. N 19,3 Gef. N 19,6

Die Benzalverbindung ließ sich nur in fast neutraler Lösung gewinnen. Zur Reinigung wurde sie in verd. Soda gelöst und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Schmp.  $121^\circ$  u. Zers. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

32,8 mg Subst.: 3,42 ccm ( $23^\circ$ , 752 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  (234,1) Ber. N 11,9 Gef. N 11,9

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch Beilstein, IV. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 141.

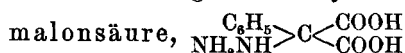
$\alpha$ -Bromphenylmalonsäure,  $C_6H_5 \cdot C \cdot Br \cdot (COOH)_2$ 

10 g Phenylmalonsäure<sup>1)</sup> werden in 30 ccm Äther gelöst und 3 ccm Brom zutropfen gelassen. Nachdem die Reaktion durch Sonnenlicht oder gelindes Erwärmen in Gang gebracht worden ist, wird das Brom schnell verbraucht. Ein Überschuß wird mit ein paar Tropfen verd. Na-Bisulfitlösung entfernt, die Ätherlösung mit wenig Wasser 2-mal gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuumexsiccator der Äther entfernt. Nach mehreren Tagen beginnt die  $\alpha$ -Bromphenylmalonsäure zu kristallisieren. Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren wurde nicht gefunden. Bei Erwärmen in Lösungsmitteln auf 60—70° tritt schon  $CO_2$ -Abspaltung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 119° u. Zers.

Brombestimmung mit Na und Alkohol:

176,4 mg Subst. verbrauchten 6,62 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

$C_6H_7O_4Br$  (258,9) Ber. Br 30,8 Gef. Br 29,9

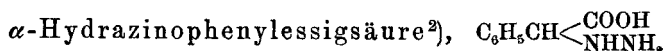
Versuche zur Darstellung der  $\alpha$ -Hydrazinophenyl-

5,2 g  $\alpha$ -Bromphenylmalonsäure wurden in 10 ccm kaltem abs. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser zu einer Lösung von 2 ccm Hydrazinhydrat in 10 ccm abs. Alkohol gegeben und zwar so langsam, daß die Temperatur nicht über 12° stieg. Es fiel bald eine weißliche Trübung aus, die am folgenden Morgen größtenteils kristallisiert war. Beim Umrühren trat starkes Schäumen ein. Das Gas ist Kohlendioxyd. Die Krystalle wurden abfiltriert. Sie ließen sich aus heißem Wasser umkristallisieren. Nach dem Trocknen schmolzen sie bei 190—191°.

19,5 mg Subst.: 2,88 ccm N (20°, 760 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$  (166,1) Ber. N 16,9 Gef. N 17,1

Demnach handelt es sich also um die



<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1092 (1894).

<sup>2)</sup> Darapsky, J. prakt. Chem. [2] 96, 285 (1917).

Die zur Charakterisierung dargestellte Benzalverbindung hatte ebenfalls den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 150°.

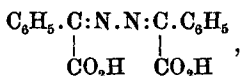
Im alkoholischen Filtrat war keine Hydrazinophenylmalonsäure zu finden. Es blieb beim Abdunsten des Alkohols i. V. eine Schmiere übrig, die sich weder in Säuren noch in Laugen löste. Mit viel Äther ließ sich aus einem besonderen Teile ein Salzgemisch abscheiden, das bei Erwärmen mit Natronlauge lebhaft Ammoniak entwickelte!

Bei einem neuen Versuch wurden 5,2 g  $\alpha$ -Bromphenylmalonsäure in 10 ccm Wasser in der Kälte gelöst und dann zu einer Mischung von 2 ccm Hydrazinhydrat und 10 ccm Wasser gegeben. Durch Kühlung des Kölbchens wurde die Temperatur unter 15° gehalten. Auch hier trat bald eine Ausscheidung ein und es stiegen in der ganzen Flüssigkeit feine Gasbläschen auf. Nach 2 Tagen wurde von dem Öl abgegossen und mit verd. Salzsäure übersättigt. Das erst ausfallende Öl wurde mit der Mutterlauge erwärmt und erstarrte beim Reiben und Abkühlen bald krystallin. Die hellgelben Krystalle wurden aus Wasser 2-mal umkrystallisiert und schmolzen dann bei 168° u. Zers.

24,3 mg Subst.: 1,91 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2 \cdot H_2O$  (316,1) Ber. N 8,9 Gef. N 9,2

Demnach handelt es sich um das Azin der Phenylglyoxylsäure



das von Darapsky und Prabhakar<sup>1)</sup> und Bouveault<sup>2)</sup> beschrieben ist.

$\alpha$ -Hydrazinodiphenylelessigsäure,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow COOH \\ \searrow NH.NH_2 \end{array}$

Zu einer Mischung vom 1 ccm Hydrazinhydrat und 9 ccm Wasser gibt man 2 g Diphenylbromessigsäure<sup>3)</sup>. Die Temperatur soll 40° nicht übersteigen. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wird mit verd. Salzsäure angesäuert, bis der anfängliche Niederschlag

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 96, 277 (1917).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 17, 366 (1897).

<sup>3)</sup> Nach Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 396, 261 (1913).

sich wieder gelöst hat. Die trübe Lösung wird mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und mit verd. Natronlauge auf schwach kongosaure Reaktion neutralisiert. Die  $\alpha$ -Hydrazinodiphenyl-essigsäure fällt nach einigem Stehen krystallin aus und ist nach dem Filtrieren und Waschen mit kaltem Wasser ohne weiteres verbrennungsfrei. In heißem Wasser ist sie löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit hellroter Farbe analog der Benzilsäure. Es tritt dabei Gasentwicklung auf. Der Schmelzpunkt liegt bei  $188^{\circ}$  u. Zers.

40,8 mg Subst.: 4,10 ccm N ( $19^{\circ}$ , 759 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$  (242,1) Ber. N 11,5 Gef. N 11,7

Zur Charakterisierung wurde die Benzalverbindung dargestellt und durch Umfällen aus verd. Sodalösung gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $172^{\circ}$  u. Zers.

39,2 mg Subst.: 2,85 ccm N ( $19^{\circ}$ , 759 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_2$  (330,1) Ber. N 8,48 Gef. N 8,47

Wenn man bei der Darstellung der Hydrazinosäure mit der Temperatur zu hoch geht, erhält man nur Benzilsäure, die durch ihren Schmelzpunkt und Farbreaktion in konz. Schwefelsäure identifiziert wurde. Auch in alkoholischer Lösung sind die Ausbeuten an Hydrazinosäure schlecht.

Es wurde versucht, aus Benzilsäure durch Kochen mit einem Überschuß an Hydrazinhydrat  $\alpha$ -Hydrazinodiphenyl-essigsäure darzustellen. Diese Versuche mißlingen. Ebensowenig hatte die Anwendung von wasserfreiem Hydrazin Erfolg. Die Benzilsäure wurde stets unverändert zurückgewonnen.

Mandelsäurehydrazid,  $C_6H_5.CH(OH).CONH.NH_2$

$\frac{1}{2}$  g Mandelsäure wird mit Hydrazinhydrat übergossen und etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde zu ganz gelindem Sieden erhitzt (im eingesperrten Reagenzglas). Nach dem Erkalten bilden sich Krystalle, die man auf einem Porzellanfilter absaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist der Schmp.  $134-135^{\circ}$ . Die Literatur gibt  $132^{\circ}$  an<sup>1)</sup>.

23,9 mg Subst.: 3,47 ccm N<sub>2</sub> ( $21^{\circ}$ , 755 mm).

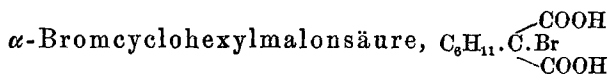
$C_8H_{10}O_2N_2$  (166,1) Ber. N 16,9 Gef. N 17,2

Die Benzalverbindung wurde in üblicher Weise dargestellt. Schmp.  $149^{\circ}$ , wie in der Literatur angegeben.

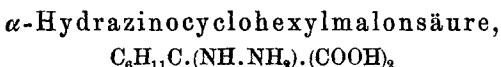
23,2 mg Subst.: 2,12 ccm N<sub>2</sub> ( $19^{\circ}$ , 771 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$  (254,1) Ber. N 11,2 Gef. N 10,8

<sup>1)</sup> Curtius u. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2796 (1901).



Nach Hope und Perkin<sup>1)</sup> suspendiert man 10 g Cyclohexylmalonsäure in 80 ccm abs. Äther und tropft am besten bei Sonnenschein 4 ccm Brom zu. Man läßt noch einige Stunden stehen, dampft den Äther ab und krystallisiert den Rückstand aus Ameisensäure um. Schmp. 154—156°. Ausbeute gut.



Zu 2,3 g Hydrazinhydrat und 20 g Wasser gibt man 2,65 g Bromcyclohexylmalonsäure und erhitzt fast bis zum Sieden. Nach dem Erkalten säuert man mit verd. Salzsäure stark an, filtriert von den ungelöst bleibenden Schmierem ab und neutralisiert mit verd. Natronlauge bis zur ganz schwach kongosauren Reaktion. Die Cyclohexylhydrazinommalonsäure krystallisiert in schönen Krystallen aus. Schmp. 190°. Die Substanz zersetzt sich ab 130°.

28,0 mg Subst.: 3,12 ccm N (18°, 752 mm).

$C_9H_{16}O_4N_2$  (216,1) Ber. N 12,9 Gef. N 12,9

### Benzalverbindung der $\alpha$ -Hydrazinocyclohexylmalonsäure

0,3 g der Cyclohexylhydrazinommalonsäure werden in wenig verd. Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit ein paar Tropfen Benzaldehyd versetzt. Die weiße Benzalverbindung ist nur wenig in Äther löslich, dagegen leicht in Alkohol und Sodalösung. Der Schmelzpunkt ist 125°.

39,8 mg Subst.: 3,34 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{10}H_{20}O_4N_2$  (304,2) Ber. N 9,20 Gef. N 9,80

Bei einem anderen Versuch zur Herstellung obiger Hydrazinosäure wurden 2,3 g Hydrazinhydrat in 30 ccm abs. Alkohol gelöst und 2,65 g Cyclohexylbrommalonsäure zugegeben. Es wurde dann 10 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Die Krystalle bildeten ein Gemisch von Diammoniumsalz der Cyclohexylhydrazinommalonsäure und Hydrazinbromid. Sie wurden in Wasser gelöst und vorsichtig angesäuert. Auch hier fällt bald die Hydrazinosäure in Kryställchen aus.

<sup>1)</sup> Hope u. Perkin, J. chem. Soc., London 95, 1363 (1909).

$\alpha$ -Bromcyclohexylessigsäure,  $C_6H_{11}.CH.Br.COOH$ 

10 g Cyclohexylbrommalonsäure wurden in einem kleinen Bechergläse auf  $175^\circ$  erhitzt. Dabei trat Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Kohlendioxidabspaltung wurde der Rückstand 2-mal aus Ameisensäure umkrystallisiert. Schmp.  $92^\circ$ .

95,2 mg Subst. gaben nach dem Erhitzen mit Alkohol und Natrium 80,8 mg AgBr.

$C_6H_{13}O_2Br$  (221,0) Ber. Br 36,1 Gef. Br 36,0

 $\alpha$ -Hydrazinocyclohexylessigsäure,

2 g Hydrazinhydrat und 10 ccm Wasser werden mit 2,2 g Cyclohexylbromessigsäure ein paar Minuten gekocht. Es fällt ein Krystallpulver aus, das in Wasser fast unlöslich ist, ebensowenig in Hydrazinhydrat; leicht löslich dagegen in Soda oder Natronlauge. Aus Soda umgefällt bildet die  $\alpha$ -Hydrazinocyclohexylessigsäure ein rein weißes Pulver vom Schmp.  $256^\circ$  u. Zers.

30,5 mg Subst.: 4,10 ccm N ( $17^\circ$ , 771 mm).

$C_6H_{16}O_2N_2$  (172,1) Ber. N 16,3 Gef. N 16,0

Die Darstellung dieser Hydrazinosäure gelingt auch durch Kochen von 2 g Hydrazinhydrat und 30 ccm abs. Alkohol mit 2,2 g gebromter Säure. Es scheidet sich sofort die Hydrazinosäure ab, die nur noch mit Wasser gewaschen werden muß.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Benzalverbindung dargestellt. Diese ist ein weißes Pulver vom Schmp.  $155^\circ$  u. Zers. Sie ist löslich in Sodalösung und Alkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

24,8 mg Subst.: 2,34 ccm N ( $20^\circ$ , 771 mm).

$C_{15}H_{20}O_2N_2$  (260,2) Ber. N 10,7 Gef. N 11,1

Hexahydrobenzylmalonsäure,  $C_6H_{11}.CH_2.CH(COOH)_2$ 

Das zur Darstellung dieser Malonsäure benötigte Hexahydrobenzyljodid wurde nach Freundler<sup>1)</sup> gewonnen. Es empfiehlt sich bei der Herstellung des Hexahydrobenzylalkohols die Reaktion mit einem Tropfen Schwefelkohlenstoff zu mäßigen.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 549 (1906).

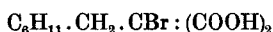
<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 184 (1931).



Die von Palmer u. Kipping<sup>1)</sup> und Gilmann u. Zöllner<sup>2)</sup> empfohlene Aktivierung führt zu über 90% Dicyclohexyl.

Der Diäthylester der Hexahydrobenzylmalonsäure wurde nach den Angaben Zelinskys<sup>3)</sup> gewonnen, nur daß die doppelte Menge Malonester in Anwendung kam. Auch hier hatte die Befolgung der Vorschrift von Leuchs<sup>4)</sup> den Vorteil der Ausbeutesteigerung und der Vermeidung der Bildung des Dialkylesters. Der Ester siedet bei 145—155° unter 11 mm Hg. Die Verseifung erfolgte mit 50%-iger Kalilauge, genau wie beim Butylmalonester beschrieben. Auch hier fällt, wenn man nicht einen großen Überschuß von Mineralsäure anwendet, zunächst nur saures hexahydrobenzylmalonsaures Kalium aus. Die freie Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroingemisch bei 117—118°.

#### $\alpha$ -Bromhexahydrobenzylmalonsäure,



Zur Bromierung wurden 25,6 g Hexahydrobenzylmalonsäure in etwa 50 ccm Äther gelöst und nach und nach 5,5 ccm Brom zugetropft. Nachdem die Reaktion einmal durch Sonnenlicht oder schwaches Erwärmen in Gang gekommen war, wurde der Rest des Broms schnell verbraucht. Äther und Bromwasserstoff wurden i. V. entfernt und die Säure aus Wasser umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 138° u. Zers. Zur Brombestimmung wurde die Säure in abs. Alkohol gelöst und mit metallischem Natrium erhitzt. Ausbeute 92%.

0,0997 g Subst. verbrauchten nach Volhard titriert 3,55 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$  (278,0)      Ber. Br 28,7      Gef. Br 28,4

Ebensogut wie die freie Säure läßt sich das saure Kaliumsalz in Äther bromieren. Merkwürdigerweise wird trotz des vielen bei der Bromierung entstehenden Bromwasserstoffs das Kalium nicht abgespalten. Das Salz wurde abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Brombestimmung wie oben.

<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 1930, 1023.

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 1947 (1931).

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2676 (1908).

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1507 (1911).

0,1046 g Subst. verbrauchten 3,30 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>BrK (317,1) Ber. Br 25,2 Gef. Br 25,2

$\alpha$ -Hydrazinohexahydrobenzylmalonsäure,



2 ccm Hydrazinhydrat wurden mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit 3,17 g des sauren Kaliumsalzes der  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzylmalonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Min. lang auf 90° gehalten und nach dem Abkühlen stark angesäuert. Von geringen Schmierungen wurde abfiltriert und mit verd. Natronlauge auf eben kongosaure Reaktion neutralisiert. Nach einigem Stehen fällt die  $\alpha$ -Hydrazinohexahydrobenzylmalonsäure krystallin aus. Schmp. 122° u. Zers.

Diese Hydrazinosäure ist verhältnismäßig schwer löslich in verd. Salzsäure, zeigt aber sonst keinerlei Abweichungen.

39,8 mg Subst.: 4,18 ccm N (21°, 752 mm).

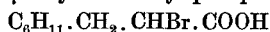
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (230,1) Ber. N 12,2 Gef. N 12,1

Zur Darstellung der Benzalverbindung löst man die Hydrazinosäure am besten in verd. Natronlauge, setzt Benzaldehyd zu und macht nun vorsichtig sauer. In stärker saurer Lösung bildet sich die Benzalverbindung nicht. Zur Reinigung wird sie aus Soda umgefällt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 88°.

40,3 mg Subst.: 3,14 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (318,2) Ber. N 8,8 Gef. N 8,9

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -cyclohexylpropionsäure,



Die  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzylmalonsäure wurde auf 155° im Ölbad erhitzt. Sie spaltete dabei Kohlendioxyd ab. Das erhaltene Öl wurde i. V. destilliert. Zwischen 176 und 180° geht bei 18 mm Hg fast reine  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -cyclohexylpropionsäure über, die nach ein paar Tagen erstarrt. Die Säure ist leicht löslich in Benzol, Petroläther, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Wasser. Zur bequemen Reinigung wurde sie in kalter Sodalösung gelöst und wieder ausgefällt. Beim Abkühlen und Reiben erhält man Krystalle vom Schmp. 58°. Brombestimmung in Alkohol mit Natrium.

0,2936 g Subst. verbrauchten 12,0 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br (235,04) Ber. Br. 34,0 Gef. Br 32,7

$\alpha$ -Hydrazino- $\beta$ -cyclohexylpropionsäure,

2 g Bromcyclohexyl-propionsäure wurden mit einem Gemisch von 2 ccm Hydrazinhydrat und 3 ccm Wasser übergossen und etwa 5 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung stark sauer gemacht, von einer geringen Menge Schmiere durch Schütteln mit Tierkohle und Filtration befreit und mit verd. Natronlauge bis zu eben kongosaurer Reaktion versetzt. Die  $\alpha$ -Hydrazino- $\beta$ -cyclohexyl-propionsäure fiel über Nacht in schönen Warzen aus. Schmelzpunkt roh 184°, nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser 197—198° u. Zers.

31,7 mg Subst.: 4,17 ccm N (22°, 763 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  (186,1) Ber. N 15,1 Gef. N 15,3

Zur näheren Charakterisierung wurde die Benzalverbindung dargestellt und durch Umfällen aus Sodalösung gereinigt. Sie schmilzt bei 145—146° u. Zers.

43,5 mg Subst.: 4,00 ccm N (24°, 761 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  (274,2) Ber. N 10,2 Gef. N 10,6

Natriumsalz des Hydrazons der Mesoxalsäure,  
 $\text{NH}_2\cdot\text{N}:\text{C}(\text{COONa})_2$ 

In eine Mischung von 5 ccm Wasser mit 1,5 ccm Hydrazinhydrat trägt man nach und nach 3 g dioxymalonsaures Natrium<sup>1)</sup> ein und erhitzt unter gutem Rühren etwa 5 Minuten. Es bildet sich eine feste Masse, die in Wasser leicht löslich ist, unlöslich dagegen in Methylalkohol. Man rührt das Salz verschiedene Male mit Methylalkohol an und filtriert ab.

37,0 mg Subst.: 4,90 ccm N<sub>2</sub> (19°, 766 mm).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$  (176) Ber. N 15,9 Gef. N 15,6

Offenbar enthält das Salz noch etwas nicht umgesetztes dioxymalonsaures Natrium.

Versuch der Reduktion des Hydrazonnatriumsalzes  
der Dioxymalonsäure

2,5 g des vorhin beschriebenen Hydrazonnatriumsalzes wurden in 15 ccm Wasser gelöst und nach und nach 75 g 3%-iges Natriumamalgam

<sup>1)</sup> Aus Dibrommalonsäure nach Conrad und Reinbach, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1817 (1902).

zugegeben. Nachdem das Gemisch eine Nacht gestanden hatte, wurde vorsichtig vom Quecksilber abgegossen und mit verd. Salzsäure angesäuert bis zur Bläuung von Kongopapier. Es fiel auch nach längerem Stehen nichts aus. Beim Schütteln mit Benzaldehyd wurde nun Benzalazin gewonnen. Das zeigt, daß das Molekül unter den Bedingungen der Reduktion gespalten wurde. Das Filtrat vom Benzalazin wurde vorsichtig eingeeengt, alkalisch gemacht und mit ein paar Tropfen Dimethylsulfat gekocht. Aus Äther ließ sich mit Petroläther eine Krystallfraktion vom Schmp.  $44^{\circ}$  gewinnen.

Das ist nach Beilstein, IV. Aufl., Bd. III, S. 148 des Ergänzungswerkes der Schmelzpunkt des Tartronsäuredimethylesters. Das Hydrazon der Mesoxalsäure ist so labil, daß es in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd bereits Hydrazin abspaltet. 0,5 g des Natriumsalzes vom Hydrazon wurden in 10 ccm Wasser gelöst. Beim Schütteln mit Benzaldehyd bildete sich sofort Benzalazin, das durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

#### Anlagerung von Hydrazin an Dioxymalonsäure-diäthylester<sup>1)</sup>

In 3 g Wasser werden 0,53 g kalz. Soda und 0,65 g Hydrazinsulfat gelöst. Diese Lösung gießt man zu einem Gemisch von 1,92 g Dioxymalonsäureester und 1 ccm Wasser. Es bildet sich bald ein Öl, das bei starker Abkühlung erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $58^{\circ}$ , wie auch Curtiss fand.

47,0 mg Subst.: 3,88 ccm N ( $21^{\circ}$ , 754 mm).

$C_{14}H_{24}O_{10}N_2$  (380,2) Ber. N<sub>2</sub> 7,33 Gef. N<sub>2</sub> 7,56

In viel Wasser gelöst und mit einem Tropfen Salzsäure versetzt bildet sich beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin.

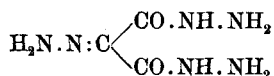
In 6 g Wasser wurden 1,06 g Soda und 1,3 g Hydrazinsulfat gelöst und die Lösung zu 1,92 g Dioxymalonsäurediäthylester in 5 g Wasser gegeben. Es bildete sich wieder das oben erwähnte Öl, die überstehende Flüssigkeit färbte sich gelb. Vom Öl wurde abgegossen und die Flüssigkeit mit viel Alkohol versetzt. Es fiel das Hydrazondihydrazid aus (vgl. den nächsten Versuch).

<sup>1)</sup> Vgl. dazu Curtiss, Koch, Bartells, J. Amer. chem. Soc. 31, S. 417; Beilstein, IV. Aufl., Bd. III, S. 771.

### Einwirkung von Hydrazin auf Mesoxalsäure- diäthylester

In eine Mischung von 0,8 g Hydrazinhydrat und 2 ccm Wasser wurden 2 g Dioxymalonsäurediäthylester<sup>1)</sup> eingetragen. Die Lösung färbte sich gelb und erwärmte sich etwas. Nun wurde auf 60° erhitzt und mit viel Alkohol ein gelbes Pulver ausgefällt, das sich nicht umkrystallisieren ließ. Es wurde daher zur Reinigung in Wasser gelöst und nochmals mit viel Alkohol gefällt. Nach dem Trocknen schmolz es u. Zers. zwischen 165—170°.

22,8 mg gaben 9,82 ccm N<sub>2</sub> bei 19° und 755 mm. Das entspricht einem Stickstoffgehalt der Substanz von 50,0%. Es hat sich demnach nicht das erwartete Hydrazon des Diäthylesters der Mesoxalsäure gebildet (H<sub>2</sub>N.N:C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (dafür errechnen sich 14,8% Stickstoff), sondern ein Hydrazondihydrazid



mit 52,5% Stickstoff. Tatsächlich ließ sich die Ausbeute an diesem Produkt beträchtlich steigern, wenn man die für das Hydrazondihydrazid berechnete Menge Hydrazin in Reaktion brachte. Das Hydrazon des Esters ließ sich nicht gewinnen, auch nicht, wenn man die Reaktion in einer Kältemischung vornahm. Verständlich wird das durch die Beobachtung, daß sich der Ester in der Kälte in verd. Natronlauge löste, mit Salzsäure daraus aber nicht fällbar war.

### Einwirkung von Benzaldehyd auf das Hydrazondihydrazid der Mesoxalsäure

Das Hydrazondihydrazid wird in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd versetzt und kräftig geschüttelt. Der Zusatz des Benzaldehyds wird solange fortgesetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nun wird abgenutscht und mit verd. Natronlauge übergossen; ein Teil des Niederschlags geht dabei in Lösung. Der Rückstand wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert und erwies sich durch Eigenschaften und Schmelzpunkt als Benzalazin. Die klare alkoholische Lösung wurde

<sup>1)</sup> R. S. Curtiss, Am. 35, 477 ff. (1906); C. 1906, II, 320.

mit verd. Salzsäure gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 145—148°. In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich, ebenso in Wasser und Sodalösung.

23,9 mg Subst.: 3,60 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{17}H_{12}O_3N_4$  (320,1) Ber. N 17,5 Gef. N 17,7



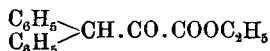
Das Hydrazon des Dihydrazids der Mesoxalsäure ist leicht löslich in Wasser. Wenn man zur Lösung vorsichtig verd. Salzsäure gibt, fällt ein Körper aus, der im Überschuß leicht löslich ist. Er ist ferner auch in Alkali löslich, dagegen in Soda, Alkohol und Äther unlöslich. Nach dem Abfiltrieren wurde er mit Alkohol und Äther gewaschen. Bereits bei 110° begann er sich zu zersetzen und schwärzte sich unter Gasentwicklung bei 210—220°. Mit viel Wasser erhitzt wird er schon unter 100° ölig und löst sich allmählich auf. Nach dem Abkühlen der Lösung schieden sich helle Flocken ab.

24,5 mg Subst.: 8,1 ccm N (19°, 763 mm).

$C_3H_6O_3N_4$  Ber. N 38,37 Gef. N 38,5

Das Dihydrazid der Mesoxalsäure läßt sich mit Hydrazinhydrat wieder in das Hydrazon zurückverwandeln.

Diphenylbrenztraubensäureäthylester<sup>1)</sup>,

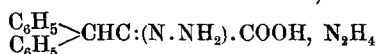


34,4 g ( $\frac{2}{10}$  Mol.) Benzophenon werden mit 27,2 g ( $\frac{2}{10}$  Mol. und 10% Monochloressigester gemischt. Dann gibt man 200 ccm abs. Äther zu und stellt die Mischung in Eis. Im Verlaufe von 1½ Stunden fügt man nun 7,8 g ( $\frac{2}{10}$  Mol.) frisches und frisch gepulvertes Natriumamid zu, das sich zweckmäßig in einem Wägegläschen befindet. Während der ganzen Zeit muß geschüttelt bzw. gerührt werden. Das Ammoniak entweicht in Strömen. Man läßt das Reaktionsprodukt noch etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis. Die

<sup>1)</sup> Vgl. auch Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 699 (1905); 61, 2497 (1928).

Trennung erfolgt im Schütteltrichter. Das Eiswasser wird noch 2-mal ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Pottasche wird der Äther abdestilliert und der Ester i. V. fraktioniert. Bei obiger Arbeitsweise erhält man nur einen kleinen Vorlauf an Benzophenon und einen kleinen Nachlauf eines krystallisierenden Körpers, der nicht weiter untersucht wurde. Der Hauptanteil geht nach nochmaliger Fraktionierung bei 202° bei 14 mm über.

Diammonsalz des Hydrazons der Diphenyl-  
brenztraubensäure,



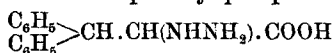
Der Ester wird nach der von Claisen<sup>1)</sup> empfohlenen Weise verseift und die mit Salzsäure ausgefällte Diphenylbrenztraubensäure aus Wasser umkrystallisiert. 24 g trockene Säure wurden dann in 20 ccm abs. Alkohol gelöst und nach und nach 10 g Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol zugegeben und zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure zur Trockne gebracht und dabei gleichzeitig das überschüssige Hydrazin entfernt. Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 137°. Ausbeute 89%.

0,1042 g Subst.: 17,5 ccm N (21°, 753 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$  (286,2) Ber. N 19,6 Gef. N 19,3

Durch Behandeln des Diammonsalzes mit konz. Salzsäure kann man das Azin gewinnen. Blättchen aus Alkohol.

$\alpha$ -Hydrazinodiphenylpropionsäure,



10 g des Diammonsalzes vom Hydrazon der Diphenylbrenztraubensäure werden in 15 ccm Wasser gelöst und im Laufe eines Tages mit 200 g 3%-igem Na-amalgam versetzt. Am nächsten Morgen gießt man vom Quecksilber ab und versetzt mit ein paar Tropfen konz. Salzsäure bis eben ein Niederschlag entsteht. Jetzt schüttelt man mit Tierkohle in der Kälte, filtriert und fällt mit verdünnter Salzsäure die Hydrazinosäure aus. Die  $\alpha$ -Hydrazinodiphenylpropionsäure ist

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 703 (1905).

ein weißes Pulver, das selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 182—194° u. Zers. Auch das Hydrochlorid ist noch sehr schwer löslich.

0,1184 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 757).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.CH.(NH.NH<sub>2</sub>)COOH (256,1) Ber. N 10,8 Gef. N 10,7

### Benzalverbindung der α-Hydrazinodiphenylpropionsäure

Zur Charakterisierung der Hydrazinosäure wurde die Benzalverbindung dargestellt. 1 g Hydrazinosäure wurde in 50 ccm Wasser unter Hinzufügen 1 ccm verd. Salzsäure gelöst und ein paar Tropfen Benzaldehyd zugesetzt. Es fiel ein weißes Pulver aus, das sich nicht umkrystallisieren ließ. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Äther schmolz es bei 175° u. Zers.

0,2204 g Subst.: 16,0 ccm N (21°, 758 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (344,2) Ber. C 8,23 Gef. N 8,40

### Trimethylbrenztraubensäure<sup>1)</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.CO.CO<sub>2</sub>H

Zu 20 g Pinakolin, das in etwas Wasser suspendiert ist, läßt man innerhalb 1 Stunde eine Lösung von 63 g Kaliumpermanganat und 20 g Ätznatron in 2 Liter Wasser laufen. Von dem Braunsteinschlamm saugt man ab und wäscht mit 300 ccm Wasser nach. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und neutralisiert mit Schwefelsäure. Die Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation (hauptsächlich Natriumsulfat) eingedampft. Da die Trimethylbrenztraubensäure mit Wasserdampf flüchtig ist, rötet die Lösung nach, worum man sich jedoch nicht kümmert. Nachdem die Flüssigkeit etwas erkaltet ist, säuert man mit Schwefelsäure an (Kongopapier). Die Trimethylbrenztraubensäure fällt z. T. als dickes Öl aus. Man äthert 5—6-mal aus, trocknet den Äther mit Natriumsulfat und destilliert nach Verjagen des Äthers die Säure i. V. Sdp.<sub>20 mm</sub> 85°. Die so gewonnene Säure wird oft monatelang nicht fest, gibt aber das charakteristische Phenylhydrazon vom Schmp. 157°. Nicht i. V. destillierte Säure ist durch Oxalsäure immer stark verunreinigt. Die Ausbeute beträgt rund 40%.

<sup>1)</sup> Mh. Chem. 10, 771 (1889).



Hydrazon der Trimethylbrenztraubensäure  
(Diammonsalz),



Zu einer alkoholischen Lösung der Trimethylbrenztraubensäure tropft man die für 2,2 Mol. berechnete in Alkohol gelöste Menge Hydrazinhydrat, kocht kurz auf und filtriert von Spuren Schmutz ab und läßt im Schwefelsäureexsiccator zur Trockne eindunsten. Das so vom überschüssigen Hydrazin befreite trockne Pulver wird aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Es ist darin ziemlich schwer löslich. Schmp. 185° u. Zers.

0,1191, 0,0994 g Subst.: 33,2 (20°, 750 mm), 27,7 (21°, 750 mm) ccm N.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$  (176,16) Ber. N 31,8 Gef. N 32,0, 32,0

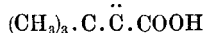
Zu Beginn der Arbeit war die Trimethylbrenztraubensäure nicht i. V. destilliert worden. Bei der Darstellung des Diammonsalzes fielen dann Krystalle aus, die sich auch in heißem Alkohol nicht lösten. Sie wurden abfiltriert, in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol krystallin gefällt. Schmp. 143° u. Zers. Nach Analyse und Eigenschaften handelt es sich um das Bisdiammoniumoxalat.

0,1511 g Subst.: 0,0871 g  $\text{CO}_2$ , 0,0852 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,1109, 0,1142 g Subst.: 35,1 (18°, 757 mm), 36,4 (20°, 758 mm) ccm N.

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$  (154,1) Ber. C 15,6 H 6,48 N 36,4  
Gef. „ 15,7 „ 6,3 „ 36,9, 37,0

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Benzaldehyd geschüttelt Benzaldazin und mit Calciumchloridlösung Calciumoxalat.

Azin der Trimethylbrenztraubensäure,



Eine Lösung von 2 g Diammonsalz des Hydrazons in 5 ccm Wasser wurde mit ein paar Kubikzentimetern konz. Salzsäure versetzt. Dabei schieden sich zwei Sorten von Krystallen ab, Blättchen und Nadeln. Das Gemisch (1,6 g) wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Blättchen sind darin schwerer löslich als die Nadeln. Doch war eine Trennung auf diese Weise unmöglich. Die Trennung erwies sich auch als nicht

nötig. Nach 2-tägigem Stehen waren die Blättchen verschwunden. Sie hatten sich in die Nadeln umgewandelt. Schmp. 178° u. Zers.

0,1169, 0,0462 g Subst.: 0,2399, 0,0951 g CO<sub>2</sub>, 0,0843, 0,0365 g H<sub>2</sub>O.  
— 0,1116 g Subst.: 11,0 ccm N (20°, 760 mm).

C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (256,2)	Ber. C 56,2	H 7,87	N 10,9
	Gef. „ 55,9, 56,1	„ 8,05, 8,06	„ 11,2

#### Molekulargewichtsbestimmung nach Rast

0,0207 g Substanz gaben in 0,3238 g Campher eine Schmelzpunkt-erniedrigung von 9°.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. 256,2 Gef. 281.

Das Azin ist eine starke Säure, löst sich in Soda glatt auf und färbt Kongopapier blau. Bei einer Darstellung gelang es, fast nur Blättchen zu bekommen. Diese wurden nur gewaschen und getrocknet und dann zur Analyse gebracht. Schmp. 165°.

0,0649 g Subst.: 6,2 ccm N (22°, 772 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (256,2) Ber. N 10,9 Gef. N 11,2

Zum Vergleich wurde das Azin auch aus Trimethylbrenztraubensäure und Hydrazinchlorid dargestellt. Nach einigem Stehen fielen die Nadeln des Azins aus. Schmp. 178° u. Zers.

0,1105 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 747 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (256,2) Ber. N 10,9 Gef. N 11,1

#### Reduktion des Hydrazons der Trimethylbrenztraubensäure

6 g Diammonsalz des Hydrazons werden in wenig Wasser gelöst und nach und nach 100 g 3%-iges Natriumamalgam zugegeben. Man läßt 24 Stunden stehen, filtriert vom überflüssigen Amalgam ab und säuert mit mäßig verd. Salzsäure an bis auf ganz schwach kongosaure Reaktion. Dabei fällt ein weißer Körper aus, der in Wasser schwer löslich ist und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 146—147° u. Zers. schmilzt. Die Krystalle sind zu feinen kugeligen Büscheln zusammengewachsen, die zum Teil an der Oberfläche schwimmen.

0,0939 g Subst.: 0,1850 g CO<sub>2</sub>, 0,0705 g H<sub>2</sub>O. — 0,1032 g Subst.: 12,4 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{18}H_{34}O_6N_4$ (402,3)	Ber. C 53,8	H 8,4	N 13,9
	Gef. „ 53,9	„ 8,4	„ 13,9

Aus dem salzsauren Filtrate krystallisierten nach längerem Stehen (14 Tage) gelegentlich derbe, ganz schwach gelbliche Krystalle aus, die nach dem Umnehmen aus verd. Methylalkohol den Schmp. 177° zeigten. Die Zahlen der Analysen sprechen für das Azin der Trimethylbrenztraubensäure.

0,1171 g Subst.: 0,2409 g CO<sub>2</sub>, 0,0816 g H<sub>2</sub>O. — 0,1020 g Subst.: 10,0 ccm N (24°, 765 mm).

$C_{12}H_{20}O_4N_2$ (256,2)	Ber. C 56,2	H 7,87	N 10,9
	Gef. „ 56,1	„ 7,79	„ 11,3

### Synthese des Salzes des Azins der Trimethylbrenztraubensäure mit der $\alpha$ -Hydrazinotrimethylpropionsäure

0,2562 g Azin (1 MM) und 0,1461 g (1 MM) Hydrazinosäure wurden in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Salz in seiner charakteristischen Form aus, die auch bei der Reduktion (S. 324) so oft bemerkt wurde. Die Krystalle wurden dann noch aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Mischschmp. 146—147° u. Zers.

0,1050 g Subst.: 12,6 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{18}H_{34}O_6N_4$ (402,3)	Ber. N 13,9	Gef. N 14,2
------------------------------	-------------	-------------

### Spaltung des Reduktionsproduktes

3 g des Reduktionsproduktes wurden mit 5 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure ein paar Minuten gekocht. Nach einigem Stehen hatten sich Nadeln abgesetzt, die zuerst wegen ihres Aussehens für Hydrazinchlorid gehalten, jedoch nachher als Azin erkannt wurden.

Von diesen Krystallen wurde abfiltriert und das Filtrat im Exsiccator über Kali eingedunstet. Es hinterblieben Würfel, die in Wasser spielend löslich waren.

0,1010 g Subst.: 0,1394 g CO<sub>2</sub>, 0,070 g H<sub>2</sub>O. — 0,1017 g Subst.: 14,8 ccm N (20°, 762 mm). — 0,0998 g Subst.: 0,0867 g AgCl.

$C_6H_{15}O_2N_2$ (182,6)	Ber. C 39,5	H 8,2	N 15,4	Cl 19,2
	Gef. „ 37,6	„ 7,7	„ 17,0	„ 21,4

Die Verbindung wurde nunmehr 2-mal aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Anscheinend konnte aber dadurch keine Reinigung erzielt werden.

0,1062 g Subst.: 15,1 ccm N (20°, 769 mm).

$C_6H_{13}O_2N_2Cl$  (182,6) Ber. N 15,4 Gef. N 16,9

Da der Körper mit Benzaldehyd kondensierte, wurde die Benzalverbindung hergestellt. Schmp. 95°.

0,1142 g Subst.: 13,7 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{13}H_{18}O_3N_2$  (234,1) Ber. N 12,0 Gef. N 14,1

Die Benzalverbindung war schwach gelb, schien also Benzalaldazin zu enthalten. Ein Versuch, dieses mit Äther wegzulösen, schlug fehl, da die ganze Menge in Äther leicht löslich war. In warmer Sodalösung löste sich die Verbindung zum Teil. Das Filtrat roch nach Benzaldehyd. Es ließ sich mit verd. Salzsäure die Benzalverbindung nicht wieder ausfällen.

$\alpha$ -Hydrazino-trimethylpropionsäure,

$(CH_3)_3C \cdot CH \cdot (NH \cdot NH_2) \cdot COOH$

1 g des Spaltungsproduktes wurde in 2 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge 5 n-Natronlauge tropfenweise versetzt. Es fiel ein weißer Körper aus, der im Überschuß der Natronlauge leicht löslich war. Aus viel Wasser ließ er sich umkrystallisieren. Schmp. 223—225° u. Zers.

0,0881 g Subst.: 14,6 ccm N (20°, 759 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$  (146,1) Ber. N 19,2 Gef. N 19,3

### Benzalverbindung der $\alpha$ -Hydrazino-trimethyl-propionsäure

Die Hydrazinosäure wurde in Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Weißer Niederschlag, der nach dem Umfällen aus verd. kalter Sodalösung bei schnellem Eintragen in den heißen Beriblock bei 106° schmilzt. An der Luft wurde die Benzalverbindung bald schmierig.

0,1931 g Subst.: 20 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{13}H_{18}O_2N_2$  (234,1) Ber. N 12,0 Gef. 11,9

### Vollständige Reduktion des Diammonsalses

3 g Diammonsalz wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 50 g Natriumamalgam versetzt. Von Zeit zu Zeit wurde die Lösung bis auf etwa 80° erhitzt und an herausgenommenen

Proben der Grad der Reduktion festgestellt. Solange nämlich die Reduktion nicht vollständig ist, erstarrt die gesamte Flüssigkeit auf Zugabe von ein paar Tropfen konz. Salzsäure.

Nach 8 Tagen war die Reduktion zu Ende. Vom überschüssigen Amalgam wurde abfiltriert und unter Eiskühlung die Hydrazinosäure ausgefällt. Die ersten Anteile waren schmierig. Von der Schmiere wurde abgesssen und weiter gefällt. Es krystallisierte die  $\alpha$ -Hydrazino-trimethylpropionsäure sofort schön aus. Der Schmelzpunkt war 223—225° wie oben.

#### Kondensation der Isobutylbrenztraubensäure mit $\alpha$ -Hydrazino-i-amylessigsäure

Gemäß den Angaben der Literatur<sup>1)</sup> wurde Isoamylacetat-essigester bereitet und hieraus das Oxim des Isobutylbrenztraubensäure-äthylesters hergestellt<sup>2)</sup>. Das so erhaltene Oxim wurde mit Bleikammerkrystallen in den Isobutylbrenztraubensäureester<sup>3)</sup> übergeführt. Der Ester wurde durch Stehenlassen mit 4%iger Kalilauge verseift. Die Isobutylbrenztraubensäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  siedete i. V. bei 12 mm bei 101—102° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

160 mg (1 MM) Hydrazino-iso-amylessigsäure wurden in wenigen Kubikzentimetern verd. Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung von 144 mg (1 MM) Iso-butylbrenztraubensäure gegeben. Die Mischung trübte sich sofort, und nach einigem Stehen schied sich ein Öl ab, das erst nach etwa 10 Tagen krystallin wurde. Die Krystalle wurden auf Ton gepreßt und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 103°. Mit einer Probe von Dietrichs Azin (Schmp. 106°) gemischt ergab sich keine Depression. Auch die übrigen Eigenschaften dieses Produktes waren die gleichen wie die des Abbauprodukts Dietrichs aus der  $\alpha$ -Hydrazino-iso-amylnalonsäure.

#### Umsatz von Tartronsäure mit Hydrazinhydrat

0,6 g Tartronsäure<sup>4)</sup> (5 MM) wurden mit 1 g Hydrazinhydrat (20 MM) zusammengegeben. Dabei trat heftige Reaktion ein.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 31, 759 (1904).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 1074.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 1152.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 416, 239 (1918).

Die Mischung wurde noch 5 Minuten gekocht, dann mit Wasser verd. und schwach salzsauer gemacht. Mit Benzaldehyd wurde nun bis zum Ausbleiben einer Kondensation geschüttelt. Das Kondensationsprodukt wurde gewogen. Es wurden 3,98 g Benzalazin statt 4,16 g gefunden. Schon aus der Menge des gefundenen Benzalazins ergibt sich, daß keine Reduktion von Hydrazin zu Ammoniak stattgefunden hat. Das Filtrat wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und auf etwa  $\frac{1}{3}$  eingedampft, dann alkalisch gemacht und destilliert. Das Destillat färbt Nessler's Reagens gelb, ohne Ammoniak zu enthalten. Die gelbe Nesslerlösung wird beim Erhitzen grau (metallisches Quecksilber). Verd. Formaldehyd reagiert genau so mit Nessler's Reagens.