

Körper noch drei 4-Methyl-5-äthylpyrazolinkerne; wie aus obigem hervorgeht, zeigt die Verbindung in der Tat alle Reaktionen des einfachen 4-Methyl-5-äthylpyrazolins.

Säuert man nach Abscheidung der beiden Pyrazoline die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt Fumarsäure¹⁾ aus. Der daraus zur Charakterisierung dargestellte Fumarsäuredimethylester²⁾ krystallisierte in den bekannten langen Prismen vom Schmp. 103°.

0,1261 g gaben 0,2299 g CO₂ und 0,0641 g H₂O.

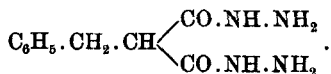
Berechnet für C ₆ H ₈ O ₄ (144):		Gefunden:
C	50,00	49,72 %
H	5,55	5,65 „

Der Dimethylester wurde endlich noch mit starkem, wäßrigem Ammoniak längere Zeit stehen gelassen, wobei Fumaramid³⁾ als sandiges Pulver erhalten wurde.

III. Hydrazid und Azid der Benzylmalonsäure.

[Nach Versuchen von Owen E. Mott.⁴⁾]

Benzyl-malonsäure-dihydrazid,



100 g Benzylmalonsäurediäthylester, der am besten nach dem schönen, neuen Verfahren von Leuchs⁵⁾ dargestellt wird,

¹⁾ Vgl. Foersterling, dies. Journ. [2] 51, 395 (1895).

²⁾ Ebenda.

³⁾ Curtius u. Koch, dies. Journ. [2] 38, 478 (1888).

⁴⁾ Owen E. Mott, „Über Benzylmalonhydrazid“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von E. Geisendörfer. Die Arbeit enthält, wie mir der Verfasser mehrere Jahre nach seiner Promotion freiwillig eingestanden, zahlreiche falsche Analysen. Ich habe darauf die ganze Untersuchung in meinem Institut durch Herrn Wilhelm Sieber unter Leitung von Herrn Prof. Darapsky wiederholen lassen. Es gelang dabei, die Ausbeute an Azid aus dem Hydrazid beträchtlich zu steigern sowie ferner das Urethan fast quantitativ in Phenylacetaldehyd überzuführen. Ich gebe darum im folgenden nur die neuen Beobachtungen von Sieber wieder, ohne weiter auf die leider fast durchweg unzuverlässigen Angaben von Mott einzugehen. Curtius.

⁵⁾ Ber. 44, 1509 (1911).

werden mit 50 g Hydrazinhydrat unter Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden lang im Schliffkolben unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erhaltene weiße Krystallmasse abgesaugt, mit wenig Alkohol und nachher mit Äther gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet. Die Ausbente an Rohprodukt beträgt 91,5 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man reines Benzylmalonyldihydrazid in feinen, glänzenden Nadeln, die bei 164° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und in Äther unlöslich. Aus der warmen alkoholischen Lösung scheidet sich das Hydrazid beim Erkalten zunächst als gallertartige Masse aus, die sich erst nach einiger Zeit infolge Bildung von Krystallen trübt.

0,1099 g gaben 0,2194 g CO₂ und 0,0673 g H₂O.

0,0448 g gaben 10,0 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₄ (222):		Gefunden:
C	54,05	54,45 %
H	6,31	6,80 „
N	25,22	25,44 „ .

Dihydrochlorid. 30 g obigen Hydrazids werden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung zunächst 200 bis 250 ccm alkoholische Salzsäure und sodann das gleiche Volumen Äther hinzugefügt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird nach 1—2 stündigem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute bis zu 93% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt, frisch dargestellt, bei 135°; beim Aufbewahren steigt der Schmelzpunkt, indem das Salz spontan unter Abspaltung von Diammoniumchlorid in cyclisches sekundäres Benzylmalonyldihydrazid (vgl. S. 325) übergeht. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, leicht in Alkohol und unlöslich in Äther.

0,1299 g gaben 21,7 ccm N bei 18° und 750 mm.

0,1068 g gaben 0,1052 g AgCl.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₄ , 2HCl (295):		Gefunden:
N	18,98	19,04 %
Cl	24,07	24,37 „ .

Dibenzalverbindung. Fällt beim Schütteln des Dihydrazids in wäßriger Lösung mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd als weiße, flockige Masse aus und bildet nach zwei-

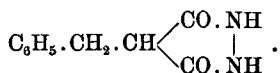
maligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Essigsäure kleine Nadeln vom Schmp. 220°. Das Produkt ist in Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Benzol noch weniger löslich und in Äther ganz unlöslich.

0,1421 g gaben 0,3773 g CO₂ und 0,0707 g H₂O.

0,0901 g gaben 11,3 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₂₂ O ₂ N ₄ (398):		Gefunden:
C	72,36	72,42 %
H	5,53	5,53 „
N	14,07	14,18 „

Sekundäres Benzyl-malonsäure-hydrazid,



1. Aus salzsaurem Benzyl-malonsäure-dihydrazid durch Erhitzen.

10 g trockenes salzsaures Hydrazid werden, auf einem Uhrglas ausgebreitet, 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser angerührt, abgesaugt und zweimal aus heißem 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das sekundäre Hydrazid in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 241°. Die Ausbeute beträgt 5,9 g, entsprechend 92% der Theorie. Die Substanz ist in Alkohol löslich, sehr leicht in heißem und sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther oder Ligroin.

Die gleiche Verbindung wird auch bei mehrtägigem Aufbewahren des salzsauren Hydrazids besonders in feuchtem Zustande erhalten. Diese Entstehung entspricht ganz der von Jordan¹⁾ beobachteten Bildung von sekundärem Phenylpropionsäurehydrazid bei längerem Stehen der wäßrigen Lösung des salzsauren primären Hydrazids.

2. Aus Benzyl-malonsäure-dihydrazid und Jod.

5 g Hydrazid werden in 30 g Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad allmählich mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 2,7 g Jod versetzt. Bei jedesmaligem Zusatz einer

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 305 (1901).

neuen Jodmenge tritt Gasentwicklung auf. Nachdem die Hälfte des Jods eingetragen, beginnt die Abscheidung des sekundären Hydrazids. Man erhitzt die Mischung noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade weiter, saugt dann ab und wäscht mit Wasser gut aus.

Statt in alkoholischer Lösung zu arbeiten, kann man das primäre Hydrazid auch in wenig Wasser auflösen und Jodtinktur wie vorher hinzufügen. Dampft man nach beendigter Reaktion die Hauptmenge des Wassers und Alkohols ab, so fällt das sekundäre Hydrazid aus.

3. Aus Benzyl-malonsäure-dihydrazid und salpetriger Säure.

Das sekundäre Hydrazid entsteht endlich auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Azids (vgl. S. 276), aus dem primären Hydrazid und salpetriger Säure, besonders beim Arbeiten in schwach mineralsaurer Lösung (vgl. S. 327).

Die auf allen drei Wegen erhaltenen Produkte waren miteinander identisch. Sie zeigten nach dem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol den gleichen Schmp. 241° und auch bei der Analyse die gleiche Zusammensetzung:

I. Substanz nach 1. dargestellt.

0,1552 g gaben 0,3591 g CO_2 und 0,0743 g H_2O .
0,1155 g gaben 15,6 ccm N bei 25° und 756 mm.

II. Substanz nach 2. dargestellt.

0,1225 g gaben 0,2829 g CO_2 und 0,0595 g H_2O .
0,1152 g gaben 15,1 ccm N bei 15° und 742 mm.

III. Substanz nach 3. dargestellt.

0,2010 g gaben 0,4679 g CO_2 und 0,0967 g H_2O .
0,1198 g gaben 15,87 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (190):		I.	II.	III.
C	63,16	63,10	62,98	63,49 %
H	5,26	5,32	5,40	5,26 „
N	14,74	14,98	14,98	15,00 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Eisessig bestimmt.

I. Substanz nach 1. dargestellt.

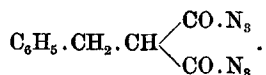
0,1210 g	gaben in 13,63 g Eisessig	0,198° Depression.
0,1738 g	" " "	" 0,288° "
0,2636 g	" " "	" 0,439° "

II. Substanz nach 2. dargestellt.

0,1319 g	gaben in 12,51 g Eisessig	0,237° Depression.
0,1928 g	" " "	" 0,354° "
0,2542 g	" " "	" 0,458° "
0,2873 g	" " "	" 0,524° "

Berechnet für		Gefunden:			
$C_{10}H_{10}O_2N_2$:		I.		II.	
M	190	175	173 172; 174	170	173 171.

Benzyl-malonsäure-diazid,

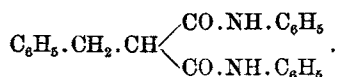


Salzsaures Benzylmalonsäuredihydrazid (1 Mol.) wird in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Rühren und Eiskühlung eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit (2 Mol.) langsam zufließen gelassen. Das entstehende Azid wird dabei vom Äther aufgenommen, während das daneben gebildete sekundäre Hydrazid (vgl. S. 326) in weißen Blättchen aus der wäßrigen Lösung ausfällt. Nachdem alles Nitrit eingetragen, wird der gelb gefärbte Äther abgegossen, die wäßrige Flüssigkeit noch einmal mit Äther durchgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge mit wenig Wasser gewaschen und dann bei 0° eine Stunde lang über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abblasen des Äthers hinterbleibt das Azid als gelbes Öl; das in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen lebhaft verpufft. Das in der wäßrigen Lösung abgeschiedene sekundäre Hydrazid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 35 g salzsaurem Salz wurden so 5 g sekundäres Hydrazid erhalten. Die Bildung dieses Nebenproduktes wird bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäure entsprechend folgender Vorschrift beinahe völlig verhindert:

11,1 g Benzylmalonsäuredihydrazid werden in einer wieder erkalteten Mischung von 9,8 g konzentrierter Schwefelsäure und 44 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm Äther versetzt und bei -5°

unter gleichzeitigem Durchrühren der beiden Schichten eine Lösung von 10,35 g Natriumnitrit in 21 ccm Wasser tropfenweise hinzugeben. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie oben.

Benzyl-malonsäure-dianilid,



Die ätherische Lösung des Azids aus 5 g salzsaurem Hydrazid wird mit 6,3 g frisch destilliertem Anilin versetzt und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Gleich beim Anwärmen ist Geruch nach Stickstoffwasserstoff wahrzunehmen. Nach 4 stündigem Kochen wird der Äther verdampft und das zurückbleibende Anilid aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 217°.

0,1482 g gaben 0,4162 g CO₂ und 0,0800 g H₂O.

0,1296 g gaben 9,3 ccm N bei 13° und 740 mm.

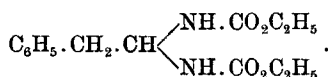
Berechnet für C₂₂H₂₀O₂N₂ (344):

C	76,74
H	5,81
N	8,14

Gefunden:

76,59 %
6,00 „
8,25 „ .

Benzyl-methylen-diurethan,



Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Azids aus 11,1 g Benzylmalonyldihydrazid (vgl. S. 327) wird mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung werden der Äther und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Stehen im Vakuumexsiccator zu einer gelblich weißen, krystallinischen Masse. Ausbeute: 10,5 g. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol erhält man reines Benzylmethylen-diurethan in äußerst feinen, weißen, filzigen Nadeln vom Schmp. 166°. Es ist in Äther und Alkohol leicht, in Benzol schwerer löslich, und in Wasser und Ligroin unlöslich.

0,1326 g gaben 0,2944 g CO₂ und 0,0868 g H₂O.

0,0988 g gaben 9,3 ccm N bei 25° und 742 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_4N_2$ (280):		Gefunden:
C	60,00	60,55 %
H	7,14	7,27 „
N	10,00	10,24 „ .

Phenylacetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$;
aus Benzyl-methylen-diurethan.

Das Urethan wurde zuerst mit überschüssiger 25prozent. Schwefelsäure zersetzt; die Ausbeute an Aldehyd ist aber unter diesen Bedingungen nur sehr gering, indem der Aldehyd durch die Mineralsäure offenbar größtenteils zu dem von Stobbe und Lippold¹⁾ in neuerer Zeit untersuchten Triphenylparaldehyd polymerisiert wird. Wendet man dagegen nur die berechnete Menge 2prozent. Schwefelsäure an, so wird die Ausbeute nahezu quantitativ:

4,2 g Benzylmethylen-diurethan werden mit 50 g 2prozent. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Der entstehende Aldehyd geht dabei als farbloses Öl von eigentümlichem Geruch mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat wird in einer Lösung von 2,04 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser aufgefangen, wobei sich sofort Phenylacetaldehydbenzhydrazon als weißer Niederschlag abscheidet. Ausbeute: 3,5 g Benzhydrazon, entsprechend 98% der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Destillat für sich aufgefangen, der Aldehyd mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei ging reiner Phenylacetaldehyd bei 81—82° unter 12 mm Druck über. Erhalten wurden 1 g oder 55,5%.

Zum Vergleich wurde der Aldehyd auch nach dem von Rassow und Burmeister²⁾ verbesserten Verfahren von Erlenmeyer sen. und Lipp³⁾ aus β -Phenyl- α -chlormilchsäure dargestellt:

Die zur Umwandlung der Zimtsäure in Phenylchlormilchsäure erforderliche Lösung von Kaliumhypochlorit wurde statt

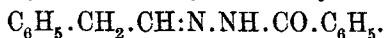
¹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 277 (1914).

²⁾ Dies. Journ. [2] 84, 473 (1911).

³⁾ Ann. Chem. 219, 179 (1883).

aus Chlorkalk einfacher direkt nach der bequemen Vorschrift von Graebe¹⁾ bereitet. 74 g Zimtsäure wurden mit 35 g Pottasche in 250 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von Kaliumhypochlorit vermischt, die durch Einleiten von Chlor aus 31,6 g Kaliumpermanganat und 200 ccm konzentrierter Salzsäure in eine Lösung von 62 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser hergestellt war. Die weitere Verarbeitung sowie die Überführung der Phenylchlormilchsäure in Phenylacetaldehyd erfolgte genau nach den Angaben von Rassow und Burmeister. Der so erhaltene Aldehyd zeigte den Siedepunkt 78° bei 10 mm und war völlig identisch mit dem aus Benzylmethylenurethan gewonnenen Produkt.

Phenylacetaldehyd-benzhydrazon,



Bei dem Versuche, das Azin des Phenylacetaldehyds durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat mit dem Aldehyd darzustellen, erhält man zunächst einen weißen, flockigen Niederschlag, der aber sofort verschmiert und sich nicht umkrystallisieren läßt. Gsnz beständig dagegen sind die Kondensationsprodukte des Aldehyds mit Benzhydrazid und mit m-Nitrobenzhydrazid.

Die Darstellung des Benzhydrazons aus dem bei der Zersetzung des Urethans mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen aldehydhaltigen Destillat wurde bereits oben beschrieben. Die gleiche Substanz entsteht auch aus dem reinen Aldehyd, indem man gleiche Mengen Aldehyd und Benzhydrazid in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und das Gemisch eine halbe Stunde lang stehen läßt. Auf Zusatz von Wasser fällt das Kondensationsprodukt als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von 1 Raumteil Alkohol und 9 Raumteilen Äther erhält man farblose Nadeln, die bei 148—149° schmelzen. Das Benzhydrazon ist in Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich und in Wasser unlöslich.

0,2218 g gaben 0,6169 g CO₂ und 0,1227 g H₂O.

0,2314 g gaben 24,5 ccm N bei 21° und 750 mm.

¹⁾ Ber 35, 2753 (1902).

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$ (238):	Gefunden:
C 75,63	75,86 %
H 5,88	5,91 „
N 11,77	11,82 „ .

Phenylacetaldehyd-m-nitrobenzhydrazon,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen von 2 g Phenylacetaldehyd und 2,8 g m-Nitrobenzhydrazid in konzentrierter absolut alkoholischer Lösung nach kurzem Stehen als weißer, krystallinischer Niederschlag aus und bildet nach zweimaligem Umlösen aus heißem gewöhnlichem Alkohol kleine Krystalle vom Schmp. 152°.

0,2496 g gaben 0,5828 g CO_2 und 0,1035 g H_2O .

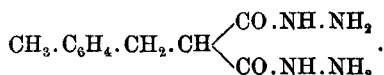
0,2376 g gaben 30,8 cem N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_3$ (283):	Gefunden:
C 63,60	63,64 %
H 4,59	4,64 „
N 14,84	14,82 „ .

IV. Hydrazid und Azid der m-Xylylmalonsäure.

[Bearbeitet von Carlo Marangolo.¹⁾]

m-Xylyl-malonsäure-dihydrazid,



Der erforderliche m-Xylylmalonsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Poppe²⁾ dargestellt. 132 g m-Xylylbromid gaben durchschnittlich 88 g Ester vom Siedepunkt 178—180° bei 16 mm, entsprechend 46,7%. Eine bessere Ausbeute dürfte nach dem neuen Verfahren von H. Leuchs³⁾ die Anwendung eines großen Überschusses von freiem Malonester liefern.

¹⁾ Carlo Marangolo, „Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf m-Xylylmalonsäurediäthylester“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

²⁾ Ber. 23, 109 (1890).

³⁾ Ber. 44, 1507 (1911).