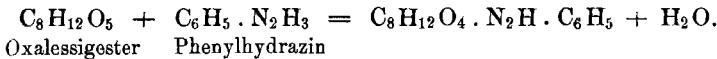


**485. Wilhelm Wislicenus und Max Scheidt:** Ueber eine salzartige Verbindung des Phenylhydrazins mit Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

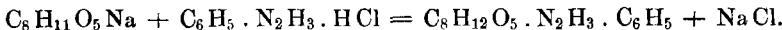
(Eingegangen am 1. October.)

Wenn man molekulare Mengen von Phenylhydrazin und Oxalessigester zusammenmischt, so tritt nach der Reaction von E. Fischer unter Erwärmung und Wasserabscheidung Condensation zum Phenylhydrazon des Oxalessigesters ein:

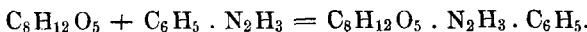


Diese Reaction benutzte der Eine von uns vor mehreren Jahren, um die Ketonnatur des Oxalessigesters festzustellen<sup>1)</sup>. Unter besonderen Umständen ist indessen der Oxalessigester auch befähigt, dem Phenylhydrazin gegenüber die Rolle einer Säure zu übernehmen und ein salzartiges Additionsproduct zu liefern, welches sich allerdings bald von selbst in das Phenylhydrazon umwandelt. Diese Beobachtung wurde schon früher<sup>2)</sup> gemacht, aber erst weiter verfolgt, als der Aethoxyloxalessigester<sup>3)</sup>,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , vor Kurzem das gleiche Verhalten zeigte. Es hat sich dabei übrigens herausgestellt, dass es nicht eine allgemeine Eigenschaft der Ketonsäureester oder gar der Ketone ist, mit Phenylhydrazin zuerst Additionsprodukte zu geben, sondern dass bis jetzt nur der Oxalessigester und der Aethoxyloxalessigester, offenbar in Folge ihrer stärker sauren Natur, dazu geeignet sind. Unter gleich gehaltenen Versuchsbedingungen konnten wir bei anderen Estern keine ähnlichen Verbindungen auffinden.

Das Phenylhydrazinsalz des Oxalessigesters wurde früher durch Vermischen ziemlich concentrirter kalter wässriger Lösungen von Natriumoxalessigester und salzaurem Phenylhydrazin erhalten (a. a. O.):



Bequemer lässt es sich darstellen, wenn man die molekularen Mengen von Oxalessigester und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung zusammengiebt und die von selbst eintretende Erwärmung durch Einstellen in Eiswasser unterdrückt. Dabei tritt einfache Addition ein im Sinne folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chemie 246, 319.

<sup>2)</sup> W. Wislicenus, Habilitationsschrift, Würzburg 1888, S. 31.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 432.

Nach wenigen Minuten scheidet sich die Verbindung in weissen, glänzenden Blättchen aus, die nach dem Abwaschen mit Aether fast völlig rein sind. Zur Analyse wurden sie nochmals aus erwärmtem absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei ein ziemlich beträchtlicher Verlust an Substanz erlitten wurde.

- I. 0.1451 g gaben 0.3043 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.
- II. 0.1890 g gaben 0.3910 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.
- III. 0.2363 g gaben 20.4 ccm Stickstoff bei 24° und 747 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	I.	II.	III.	
C	57.20	56.43	—	56.76 p.Ct.
H	6.88	7.08	—	6.76 »
N	—	—	9.39	9.46 »

Eigenschaften und Verhalten unterscheiden dieses Product deutlich vom Hydrazon und stellen seine salzartige Natur ausser Zweifel. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als vollkommen farblose durchsichtige Blättchen von rhombischer Gestalt. In Aether und Ligroin ist die Verbindung unlöslich, in kaltem Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich, leichter dagegen in den heissen Flüssigkeiten. Der Schmelzpunkt der frisch umkristallisierten Krystallchen liegt bei 105—106°. Die geschmolzene Masse erstarrt nicht wieder, färbt sich gelblich und trübt sich bald durch Wasser-austritt — sie ist ins Hydrazon übergegangen.

Das Phenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dagegen ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt eine gelbliche Farbe und schmilzt bei 76—78°.

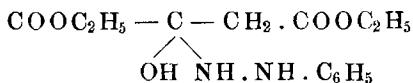
Das Phenylhydrazinsalz wird durch kalte, verdünnte Natronlauge zerlegt. Man kann aus der Flüssigkeit Phenylhydrazin mit Aether ausschütteln und durch Fehling'sche Lösung nachweisen. Unter denselben Umständen wird das Phenylhydrazon nicht angegriffen.

Die salzartige Verbindung ist aber unbeständig und geht leicht in das Hydrazon über, so beim Schmelzen und beim Erwärmen der Lösungen. Sehr charakteristisch ist folgendes Verhalten: Wird eine sehr kleine Menge des Salzes mit Wasser gekocht, so löst sie sich zuerst ganz klar auf, die kochende Lösung trübt sich aber dann plötzlich durch die Ausscheidung des ölichen Hydrazons<sup>1)</sup>. Ja schon bei gewöhnlichen Temperaturen erfolgt der Uebergang, wenn auch langsamer. Wenn man z. B. bei der Darstellung der Verbindung die ausgeschiedenen Krystalle mit der ätherischen Mutterlauge über Nacht stehen lässt, so sind sie aufgelöst und die gelbe Lösung ent-

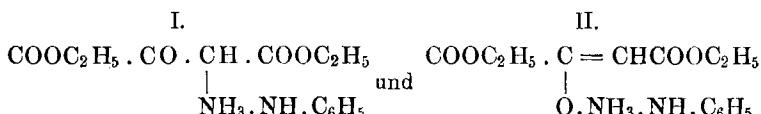
<sup>1)</sup> Diese Erscheinung ist bereits erwähnt (Ann. 246, 320), aber irrtümlich dem Hydrazon zugeschrieben worden, was hiermit corrigirt werden soll.

hält nur noch das Hydrazon. Auch das reine trockene Salz erleidet diese Veränderung, wobei es durch Wasserverlust an Gewicht abnimmt und seinen Schmelzpunkt erniedrigt. Es kann deshalb nicht aufbewahrt werden. Bei einem quantitativ durchgeföhrten Versuche hatten 0.7532 g nach 12tägigem Stehen im Vacuumexsiccatore über Schwefelsäure constantes Gewicht erreicht und dabei um 0.0456 g abgenommen. Der theoretische Wasserverlust beträgt 6.08 pCt., während der Versuch 6.06 pCt. ergab. Der Schmelzpunkt war während dieser Zeit von 105° auf 76—77° gesunken; die Krystallmasse hatte eine schwach gelbliche Farbe angenommen und war in Aether sehr leicht löslich geworden.

Die Constitution eines Anlagerungsproductes von Phenylhydrazin zum Oxalessigester könnte der Formel



entsprechen. Die Verbindung wäre dann dem Aldehydammoniak und den Additionsproducten von Ammoniak und Aminbasen an den Acetessigester<sup>1)</sup> zu vergleichen. Für diese Auffassung spricht der leichte Uebergang ins Phenylhydrazon, gegen dieselbe aber, wie wir meinen, die so augenscheinlich salzartigen Eigenschaften des Körpers und der Umstand, dass unter gleichen Bedingungen bei andern weniger sauren Ketonsäureestern ähnliche Verbindungen nicht erhalten werden konnten. Man muss vielmehr annehmen, dass in Analogie mit den Ammoniumsalzen das eine Stickstoffatom des Phenylhydrazins seine fünf Valenzen entfaltet hat. Hieraus ergeben sich die Formeln:



von denen I der Natriumverbindung des Oxalessigesters in der sogenannten Ketonformel entspricht, während II sich von der tautomeren Form ableitet. Zur endgültigen Entscheidung zwischen diesen Formeln reichen aber die Thatsachen unserer Ansicht nach noch nicht aus. Die Untersuchung soll auf das Ammoniak und seine Derivate ausgedehnt werden und ist zum Theil schon früher<sup>2)</sup> in Angriff genommen worden.

<sup>1)</sup> Collie, Ann. Chem. Pharm. 226, 298. Kuckert, diese Berichte 18, 618.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3393.

Die Fähigkeit, Phenylhydrazinsalze zu bilden, theilen mit dem Oxalessigester der Aethoxyloxalessigester<sup>1)</sup>,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und nach Versuchen des Herrn Grossmann der Oxalessigsäuremethylester,  $\text{COOCH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ .

In andern Fällen haben wir ähnliche Verbindungen nicht auffinden können. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die betreffenden Ketonsäureester mit der berechneten Menge (1 Mol.) Phenylhydrazin in ätherischer Lösung unter Abkühlung zusammengebracht wurden.

Beim Methyloxalessigester<sup>2)</sup>,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$ , Oxalbernsteinsäureester<sup>3)</sup>,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , beim Acetessigester und Benzoylessigester entstanden überhaupt keine in Aether schwer löslichen Niederschläge, also wohl auch keine salzartigen Verbindungen. Beim Verdunsten der Lösung, welche Acetessigester und Phenylhydrazin enthielt, im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb das Phenylmethylpyrazolon<sup>4)</sup>. Die ätherische Lösung von Benzoylessigester und Phenylhydrazin liess schon bei mehrtägigem Stehen das Diphenylpyrazolon<sup>5)</sup> in grossen prismatischen Krystallen auskrystallisiren.

Wir haben auch den Lävulinsäureester in der gleichen Weise mit Phenylhydrazin behandelt, da von demselben bekannt ist, dass er in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin ein krystallisiertes Product ausscheidet<sup>6)</sup>, welches beim Stehen der Lösung unter Dunkelfärbung wieder gelöst wird. Trotz dieser äusserlichen Aehnlichkeit mit dem Verhalten des Oxalessigesters ist dieses Product das normale Phenylhydrazon des Lävulinsäureesters, wie auch von E. Fischer angenommen worden ist. Dies geht aus der bisher noch nicht ausgeführten Analyse des Productes hervor.

0.3622 g gaben 0.8845 g Kohlensäure und 0.2575 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$
C	66.60	66.66 pCt.
H	7.89	7.69 ▶

Voraussichtlich werden noch andere stärker saure  $\beta$ -Ketonsäureester und Diketone Phenylhydrazinsalze bilden, auf die wir durch gegenwärtige Untersuchung aufmerksam machen wollen. So könnte dies auch bei dem Succinylbernsteinsäureester der Fall sein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 433.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 329.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 885.

<sup>4)</sup> Knorr, diese Berichte XVI, 2597.

<sup>5)</sup> Knorr, Klotz, diese Berichte XX, 2546.

<sup>6)</sup> E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 236, 149.

Eine offenbar ganz analoge salzartige Phenylhydrazinverbindung haben übrigens schon vor 2 Jahren Baeyer und Kochendoerfer<sup>1)</sup> beim Phloroglucin und Resorcin entdeckt, von welchen ersteres ja bekanntlich viele Beziehungen zu den  $\beta$ -Ketonsäureestern zeigt.

Würzburg, im August 1891.

---

**486. F. Röhmann und W. Spitzer:**  
**Ueber die Benutzung des Lacmoids zur Bestimmung der Affinitäten organischer Säuren.**

[Aus dem physiologischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 1. October.)

Setzt man zu einer bestimmten Menge einer beliebigen organischen Säure Natronlauge von bekanntem Gehalt hinzu und prüft die Reaction mit rothem Lacmoid, so beobachtet man, dass auf einem Streifen des rothen Papiers die Blaufärbung einzutreten beginnt, bevor die zur völligen Bildung des neutralen Salzes erforderliche Menge Alkali verbraucht ist. Eine solche, rothes Lacmoid eben bläuende Mischung einer organischen Säure und ihres »Neutralsalzes« färbt blaues Lacmoid noch intensiv roth, jedoch auch diese Rothfärbung verschwindet früher, bevor alle Säure in Neutralsalz umgewandelt ist. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung lehrt, dass es sich hier um ein bestimmtes gesetzmässiges Verhalten handelt, welches von der Natur der organischen Säure abhängt und darauf beruht, dass sowohl beim Zusammentreffen von rothem Lacmoid mit dem Salz einer organischen Säure als auch bei der Einwirkung einer organischen Säure auf blaues Lacmoid eine Theilung des jeweilig vorhandenen Alkalis zwischen Lacmoid und organischer Säure in einem bestimmten Verhältniss stattfindet. Hieraus ergiebt sich, dass man dieses Verhalten benutzen kann, um in einfacher Weise die Affinität der Säuren zum Alkali, die relativen Energie-coëfficienten der organischen Säuren zu bestimmen.

Man verfährt hierzu in folgender Weise: Man titirt 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge und bestimmt die Menge Alkali, welche erforderlich ist, um auf rotem Lacmoidpapier eine eben beginnende Blaufärbung zu erzeugen. Ebenso kann man des Vergleiches halber diejenige Menge Alkali bestimmen, die bis zum Verschwinden der Rothfärbung auf blauem Lacmoidpapier zugesetzt

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2190.