

stärkeren Schüttelns für diese hemmende Wirkung in Betracht kommt. Letzteres wurde durch weitere Versuche bestätigt, bei denen überhaupt kein Gas durch die Gährflüssigkeit geleitet, sondern letztere in einem Schüttelapparate den stärkeren Schüttelstößen durch einige Stunden ausgesetzt wurde. Die Gährleistung der Hefe zeigt sich hier-nach auf ein Minimum reducirt, eine Erscheinung, die noch näherer Untersuchung bezüglich der Bedingungen ihres Zustandekommens bedarf.

Es steht zu vermuten, dass bei den Versuchen Chudiakow's, dessen Einrichtungen zur Messung der durchstreichenden Gasvolumina ungenügende waren, grössere Mengen von atmosphärischer Luft als andererseits von Wasserstoff durch die Apparate gingen, und dass hierauf, vielleicht zugleich mit Anwendung von unreinen Hefen, die Unterdrückung der Gährthätigkeit bei ersterem Gas zurückzuführen ist.

Meine Versuche lehren dagegen unzweideutig, dass der Sauerstoff für die Vermehrung der Hefezellen bei obigen Versuchsanordnungen nöthig, für den Gährungsvorgang selbst aber gleichgültig ist, ferner dass stärkere Erschütterung gährender Flüssigkeiten die Gährung unter Umständen unterdrücken kann.

München, 14. Juli 1896.

362. Heinrich Schott: Ueber Mono- und Diphenacetylmalonsäureester und das Verhalten der Acylmalonsäureester gegen Phenylhydrazin.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

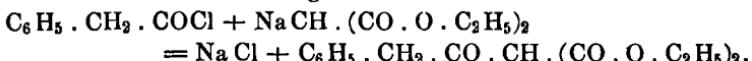
Ursprünglich zu anderem Zwecke begonnene Untersuchungen liessen es vor Allem als wünschenswerth erscheinen, auch die phenylacetylsubstituirten Malonsäureester in den Kreis derselben einzubeziehen. Ich habe daher durch Einwirkung von Phenacetylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$, auf alkoholfreien Natriummalonsäureester die beiden bisher unbekannten Verbindungen dargestellt und von einander zu trennen versucht. Als ich zu letzterem Zwecke die Phenylhydrazone darzustellen trachtete, zeigte es sich, dass Phenylhydrazin Spaltungen der Ester bewerkstelligt, welche eingehendes Studium verlangten. Als die hier stattfindenden Vorgänge aufgeklärt waren, wurden sie auch an anderen säureradicalsubstituirten, namentlich den acetylisierten Malonsäureestern verfolgt.

1. Darstellung und Reinigung der phenylacetylisierten Malonsäureester. Das erforderliche Phenacetylchlorid wurde mit sehr

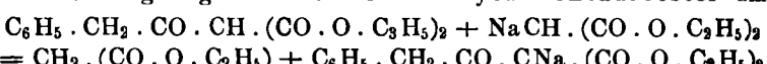
gutem Erfolge nach dem Verfahren von Anschütz und Berns¹⁾ durch Vermischen von Phosphorpentachlorid mit Chloroform und Zusatz von Phenylessigsäure zunächst unter äusserer Abkühlung, Vollendung der Reaction durch kurzes Kochen, Abdestilliren des Chloroforms und Phosphoroxychlorides und Rectification des Hauptproductes unter stark verminderter Druck, dargestellt. Aus 500 g Phenylessigsäure wurden so leicht 450 g des ganz reinen Chlorids vom Sdp. 104 bis 105° bei 23 mm Druck, oder 80 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Das Phenacylchlorid wurde nun mit der äquimolekularen Menge Natriummalonsäureester in Reaction gebracht. Letzterer war durch Einführen von sehr dünnem Natriumdraht in eine absolut ätherische Malonsäureesterlösung und eintägiges Stehen dargestellt worden, und bildete mit dem Verdünnungsmittel eine weisse, schleimig-gallertige Masse. Wurde nun das Chlorid hinzugefügt, so trat ziemlich energische Reaction ein, bei der die Masse unter Abscheidung eines dichten, feinkörnigen Niederschlages von Kochsalz und vorübergehender Gelbfärbung dünnflüssiger wurde und der Aether zeitweise in's Sieden kam. Als sie durch mehrstündigtes Erhitzen am Rückflusskühler beendet worden war, wurde kaltes Wasser bis zur Auflösung alles Chlor-natriums hinzugegeben, die ätherische von der neutral reagirenden wässrigen Schicht getrennt, nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz zunächst der Aether aus dem Wasserbade und dann der noch unverändert vorhandene Malonsäureester im Vacuum aus dem Oelbade abdestillirt. Die phenacylsubstituirten Malonsäureester sind nicht unverändert flüchtig, zersetzen sich aber erst bei beträchtlich oberhalb des Siedepunktes des Malonsäureesters im Vacuum liegender Temperatur.

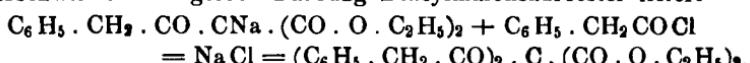
Die Umsetzung verläuft, wie immer wenn die Halogenverbindungen negativer Radicale auf Mononatriummalonsäureester einwirken, nicht nur nach der Gleichung



sondern ein Theil des zuerst gebildeten Monacylmalonsäureesters setzt sich mit noch unveränderter Natriumverbindung in Malonsäureester und intensiv gelb gefärbten Natrium-Acylmalonsäureester um:



welcher letztere dann mit dem noch vorhandenen Chlorür unter Wiederverschwinden der gelben Färbung Diacylmalonsäureester liefert



¹⁾ Diese Berichte 20, 1389.

So gaben 300 g Phenacetylchlorid, welche in Portionen von je 100 g mit je 15 g Natrium, 114 g Malonsäureester und etwa 1 Kilo Aether behandelt worden waren, nach Entfernung des Aethers 130 g unveränderten Malonsäureester oder etwas mehr als ein Drittel der angewandten Menge (342 g).

Der Rückstand, welcher 330 g wog, bildete ein tief braunroth gefärbtes dickflüssiges Oel, welches bei längerem Stehen einige Gramme eines farblosen krystallinischen Körpers absetzte. Letzterer wurde durch Absaugen und Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol leicht in hellgelblichen dicken vierkantigen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bis auf 114—117° gebracht werden konnte, sich dann aber nicht mehr änderte.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{10}O_3$:

Analyse: Ber. Procente: C 71.28, H 4.95.

Gef. » » 71.42, 71.24, » 5.11, 5.00.

Die alkoholische Lösung dieser Krystalle wird durch Eisenchlorid tief grün, bei sehr grosser Concentration grünlich-blau gefärbt. Von Natronlauge, nicht aber von Soda, werden sie mit gelber Farbe gelöst und dann durch Salzsäure, nicht durch Kohlensäure, unverändert wieder ausgefällt. Augenscheinlich ist die Substanz noch keine einheitliche Verbindung. Ueber ihre Constitution vermag ich nichts auszusagen, da ich sie ihrer geringen Menge wegen vorläufig nicht weiter untersucht habe.

Wie schon erwähnt wurde, zersetzte sich das ölige Product bei dem Versuche, es im Vacuum zu rectificiren, wobei im Rückstande neue Quantitäten der bei 114—117° schmelzenden Prismen $C_{12}H_{10}O_3$ auftraten.

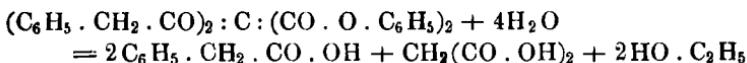
Die Trennung der Hauptbestandtheile gelingt indessen durch Behandlung des rohen Oeles mittels verdünnter Natronlauge, wobei dieselbe jedoch höchstens mit 5 pCt. Gehalt und unter sorgfältigster Eiskühlung angewendet werden darf. Unterlässt man letztere, so erhitzt sich das Gemenge beim Durchschütteln sehr bedeutend und es treten grosse Verluste durch Verseifung und Spaltung ein. Zweckmässig wird das Oel vorher auch noch mit etwas Aether verdünnt. Die tief gelb gefärbten wässrigen Lösungen werden von der ätherischen Schicht getrennt und mit Salzsäure angesäuert, wobei das in Lösung gegangene Oel wieder abgeschieden wird. Nach vier bis fünfmaliger Behandlung mit Natronlauge färbt sich diese nicht mehr. Die ätherische Lösung des nicht von dem Alkali aufgenommenen Oeles wird dann mit etwas wässriger Salzsäure gewaschen, und nach dem Filtriren der Aether abgedampft, zuletzt bis zu constantem Gewichte im Vacuum.

Es hinterbleibt in einer Menge von 41 resp. 36 pCt. vom Gewichte des Rohöles ein ziemlich stark gefärbtes zähflüssiges Oel, welches

nach seiner Unlöslichkeit in Natronlauge und der Analyse zweier zu verschiedener Zeit dargestellter Präparate Diphenacetylmalonsäureester ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C \cdot (CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2 = C_{23}H_{24}O_6$) ist.

Analyse: Ber. Procente: C 69.70, H 6.06.
 1. Präparat: Gef. » 69.86, 69.80, » 6.37, 6.00.
 2. Präparat: » » 69.60, » 6.03.

Von Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung anfangs kaum, nach längerem Stehen aber tiefrot gefärbt. Letzteres geschieht infolge der Abspaltung der einen Phenacylgruppe, wahrscheinlich als Phenyl-essigsäure, oder als ihr Aethylester, und der Bildung von Monophenacetylmalonsäureester, der nun in Alkalilauge mit gelber Farbe löslich ist. Durch Behandeln, namentlich längeres Kochen mit letzterer, tritt schliesslich Entfärbung und vollständige Verseifung ein. Wird die klare alkalische Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, so scheidet sich Phenyl-essigsäure mit allen ihren bekannten Eigenschaften ab und geht aus der wässrigen Flüssigkeit leicht in Aether über. Sie wurde gesammelt und ihre Menge betrug 91 pCt. von der nach der Gleichung



zu erwartenden Quantität. Die ausgeätherte wässrige Lösung gab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auf Zusatz von Chlorbaryum einen Niederschlag von malonsaurem Baryum (56 pCt. der Theorie), der sich in heissem Wasser etwas löste und sich beim Verdampfen wieder in den charakteristischen krystallinischen Häuten ausschied.

Der beim Ausschütteln des Rohöles mit 5 prozentiger Natronlauge in diese übergegangene Anteil, welcher durch Ansäuern wieder abgeschieden und vollkommen in Aether übergeführt war, wurde durch mehrfaches Schütteln mit Sodalösung von einer gewissen Menge als Verseifungsproducte entstandener Säuren befreit und nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdunsten des Aethers, zuletzt im Vacuum bis zu constantem Gewichte, in einer Menge von 40 und 48 pCt. des rohen Gemisches als fast farbloses dünnflüssiges Oel erhalten. Es ist der

Monophenacetylmalonsäureester



dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid tief rot gefärbt wird.

Analyse: Ber. Procente: C 64.75, H 6.48.
 Gef. » » 64.41, 64.37, » 6.32, 6.28.

Beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Aetznatron wird sie von dieser schnell, mit einer solchen von Soda von letzterer nur langsam unter intensiver Gelbfärbung aufgenommen. Es entsteht dabei

Natriumphenacetylmalonsäureester,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CNa(CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2$, welchen man durch Versetzen der von Aussen durch Eis gekühlten alkoholischen Lösung des ölichen

Esters mit derjenigen von 1. Mol. Natriumäthylat in Gestalt einer hochgelben krystallinischen Masse erhält. Die Mutterlauge, welche tief schwarzroth gefärbt ist, wird dann abgesogen, der Niederschlag mit absolutem Aether gewaschen, bis dieser farblos abläuft, und im Vacuum getrocknet.

Der Natriumgehalt entspricht dem aus der Formel $C_{15}H_{17}NaO_5$ berechneten Werthe.

Analyse: Ber. Procente: Na 7.67.

Gef. » » 7.76.

In Wasser ist diese Natriumverbindung leicht, in Alkohol schwer, in Aether garnicht löslich. Sie schmilzt zwischen 218 und 221° unter Zersetzung. Aus der wässrigen Lösung scheidet Kohlensäure den Phenylacetylmalonsäureester in farblosen Tropfen ab.

Unter Aether mit Phenacetylchlorid zusammengebracht, findet schnell Entfärbung statt und die Lösung enthält dann neben etwas Phenylessigsäure und regenerirtem Ester namentlich Diphenacetylmalonsäureester, der beim Ausschütteln mit Natronlauge zurückbleibt.

2. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacetyl-malonsäureester.

Als 10.55 g des Esters durch 25 ccm absoluten Aether verdünnt mit einer Lösung von 7.1 g Phenylhydrazin in derselben Aethermenge vermischt wurden, erhöhte sich die Temperatur der Flüssigkeit unter Trübung bis zu gelindem Sieden und nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem steifen Krystallbrei. Derselbe wurde auf das Saugfilter gebracht, die rein weisse feste Substanz mit Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Sie wog 6.6 g, schmolz bei $167-170^{\circ}$, und behielt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol diesen Schmelzpunkt im Wesentlichen ($168-170^{\circ}$) bei.

Diese Krystalle sind das schon von E. Fischer und Bülow¹⁾ mit den gleichen Eigenschaften dargestellte Phenacetylphenylhydrazid,



wie ein Vergleich mit einem besonders aus Phenylacetylchlorid und Phenylhydrazin dargestellten Präparate, sowie die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Siedepunkterhöhung der alkoholischen Lösung ergab. Sie werden durch Eisenchlorid nicht, wohl aber in concentrirt schwefelsaurer Lösung stark roth gefärbt (Bülow'sche Reaction).

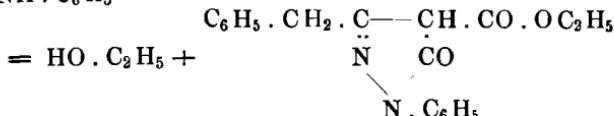
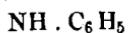
Die von dem Hydrazid getrennte ätherische Mutterlauge wurde nun durch Schütteln mit 5 procentiger Salzsäure vom Phenylhydrazin-überschusse befreit, getrocknet und im trocknen Luftstrome abge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 196.

dunstet. Es hinterblieb ein tiefrothes Oel, welches nach längerem Stehen 1.7 g harter Krystalle absetzte, die nach dem Absaugen, Waschen mit Aether und Umkristallisiren aus 90 prozentigem siedenden Alkohol in Form farbloser, zwischen 124—127° schmelzender Prismen erhalten wurden, deren weingeistige Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine tief violette Färbung annimmt. Die Analyse ergab die Formel $C_{19}H_{18}N_2O$:

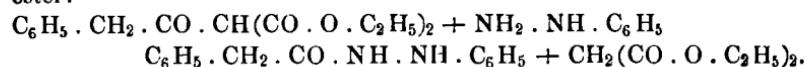
Analyse: Ber. Procente: C 70.81, H 5.59, N 8.70.
Gef. » » 70.31, 70.79, » 5.55, 5.72, » 8.99.

Der neue Körper ist daher der aus dem Hydrazon des Phenacylmalonsäureesters durch Alkoholabspaltung entstandene **Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester**:



Die nach Abscheidung desselben bleibende Mutterlauge, ein tiefrothes Oel, wog 4.9 g. Unter 15 mm Druck destillirt es fast ohne Rückstand zwischen 88—90%; unter gewöhnlichem Luftdruck bei 188—194°. Es ist daher Malonsäureester, und liefert in der That nach dem Verseifen beim Zusatz von Chlorbaryum zur neutralisierten Lösung reichliche Fällung von malonsaurem Baryum, in welchem nach dem Trocknen bei 120° 53.87 pCt. Baryum (gegen 53.31 pCt. der Formel $C_3H_4BaO_4$) gefunden wurden.

Die zu erwartende normale Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenacylmalonsäureester unter Bildung des Ketonhydrazons und dessen Umwandlung in den Pyrazolonester findet also nur in geringem Betrage (ca. 14 pCt.) statt. In weit ausgedehnterem Maasse (zu 77 pCt.) wirkt das Phenylhydrazin spaltend auf den Acylmalonsäureester ein und bildet das Phenacylphenylhydrazid neben Malonsäureester:



3. Diphenacylmalonsäureester und Phenylhydrazin.

Ein Gemisch der Lösungen von 1 Mol. (11.2 g) Diacylmalonsäureester und 2 Mol. (6.20 g) Phenylhydrazin in Aether (55 ccm) trübt sich ebenfalls unter Temperaturerhöhung in kurzer Zeit und scheidet dabei weisse Krystallmassen ab. Nach zwei Tagen wurde filtrirt und der Niederschlag mit Aether ausgewaschen. Er wog im Gauzen 7.5 g, schmolz direct zwischen 166 und 169° und war abermals das Hydrazid der Phenylsäure. Die durch Schütteln mit

verdünnter Salzsäure von unverändertem Phenylhydrazin befreite ätherische Mutterlauge hinterliess ein dunkles zähes Oel, aus dem im Vacuum Malonsäureester von normalen Eigenschaften abdestillirt werden konnte. Der schwärzlich-schmierige Rückstand gab in verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die stark violette Färbung des Pyrazolons, das aber ebenso wenig wie ein anderes fassbares Product isolirt werden konnte. Durch die Abscheidung von Phenacylphenylhydrazid ist auch hier der Eintritt einer Spaltung nachgewiesen worden.

Leichter verarbeitbare Producte entstehen bei der Umsetzung von Diphenacylmalonsäureester mit essigsaurem Phenylhydrazin.

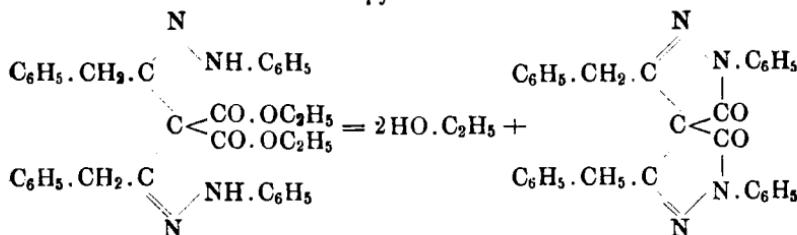
Als 20.8 g des reinen Esters in 75 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 12.2 g Phenylhydrazin und 18.5 g Eisessig in 50 ccm Alkohol gemischt worden war, begann nach einer Viertelstunde die Abscheidung von Krystallen, welche schnell zunahm. Am nächsten Tage wurde nach Zusatz von weiteren 50 ccm Alkohol noch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann stark abgekühlt, und der Niederschlag (8.3 g) aus heissem Weingeist umkrystallisiert. Die flachen Prismen schmelzen zwischen 168 und 170° und werden durch Eisenchlorid nur nach Lösung in concentrirter Schwefelsäure tief roth gefärbt. Sie sind demnach wiederum das durch Abspaltung des Phenylsäureradicals aus dem Malonester gebildete Phenylhydrazid. Die stark eingegangten Mutterlaugen setzten bei längerem Stehen Krystalle ab, die sich nach dem Abdestilliren der letzten Reste von Alkohol und Essigsäure im Vacuum noch etwas vermehrten (im Ganzen 8.7 g). Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 124—127° und gaben bei der Analyse den der Formel des 1-Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester entsprechenden Stickstoffgehalt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.70.

Gef. » » 8.95.

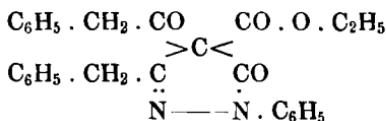
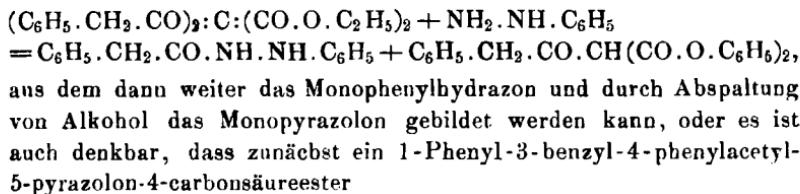
Die weingeistige Lösung wurde durch Eisenchlorid tief violet gefärbt. Nach dieser Reaction mussten auch in den übrig bleibenden zähen Oelen noch gewisse Mengen des Pyrazolonderivates anwesend sein.

Ein aus dem Dihydrazon des doppelt phenacylsubstituirten Malonsäureesters ableitbares Dipyrazolon:



konnte nicht aufgefunden werden.

Selbst durch essigsäures Phenylhydrazin erfährt daher der Diphenacetylmalonsäureester entweder zunächst eine Spaltung, bei welcher neben Hydrazid wohl Monophenacetylmalonsäureester entsteht:

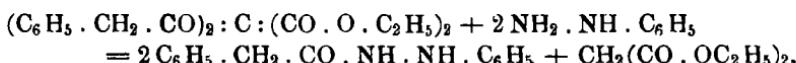


gebildet und aus diesem erst durch weitere Phenylhydrazinwirkung das Hydrazid der Phenylsäure abgespalten und so das Pyrazolon entstanden wäre.

Da den gewonnenen

8.3 g Hydrazid ein Gewicht von 4.37 g Phenacetyl ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO$),
 8.7 g Pyrazolon \rightarrow 3.22 g \rightarrow
 den abgeschiedenen Producten also 7.59 g \rightarrow
 d. angewandten Ester (20.8 g) aber 12.50 g \rightarrow entsprechen, so sind
 die Umwandlungsproducte von nur 60.7 pCt. des Ausgangsmaterials
 nachgewiesen worden.

Da nun aus dem Diphenacetylmalonsäureester neben 1 Mol. Pyrazolon 1 Mol. Phenacetylphenylhydrazid entstehen muss, so kommen von den 8.3 g Hydrazid auf diese Art der Bildung 6.11 g und es würden 2.19 g in anderer Reaction, d. h. aus 2 Mol. auf 1 Mol. Ester entstanden sein:



d. h. es müssten 1.92 g Ester diese Zersetzung erlitten haben, oder 9.23 pCt. Während 8.7 g Pyrazolon aus 10.70 g oder 51.44 pCt. Ester gefunden waren. Es sind somit nach dieser Art der Berechnung $51.44 + 9.23 = 60.67$ oder 60.7 pCt. Ester in Form der Producte nachgewiesen worden.

Bei der fast vollständigen Unlöslichkeit des Phenacylphenylhydrazides in Aether ist dasselbe sicher viel genauer bestimmt worden als der Pyrazolonester, der nach der Eisenchloridreaction in den letzten dunklen schmierigen Mutterlaugen auch sicher noch vorhanden war. Es erscheint deshalb keineswegs unmöglich, dass das Hydrazid überhaupt nur als Nebenprodukt des Pyrazolons entstanden ist. Im letzteren Falle hätten auf die 8.3 g Hydrazid 11.8 g Pyrazolon, d. h. 3.1 g mehr gebildet werden müssen als isolirt wurden.

4. Acetyl- und Diacetylmalonsäureester mit Phenylhydrazin.

Beide acetylsubstituirte Malonsäureester wurden nach dem Verfahren von Lang und Michael durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriummalonsäureester dargestellt und durch Rectification im Vacuum von einander getrennt und gereinigt.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monacetylmalonsäureester hat bereits Michael untersucht und darüber mit folgenden Worten berichtet¹⁾: »Das Vorhandensein eines Carbonyls in der Verbindung wurde bewiesen durch das Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wobei im ersten Falle halbflüssiges Oxim, im letzteren Falle das bei 119—120° schmelzende, in weissen prismatischen Blättern krystallisirende Azid von der Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ gebildet wird.«

Mit welchem Ziffernerfolge diese letztere Verbindung analysirt wurde, ist dabei nicht angegeben.

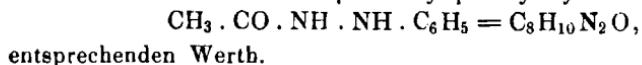
Nach meinen Beobachtungen ist die Ansicht Michael's über die Zusammensetzung des bei 119—121° schmelzenden Körpers nicht richtig.

Als 12 g Acetylmalonsäureester vom Sdp. 118—119° bei 15 mm Druck in 25 ccm Aether mit einer Lösung von ebenfalls 12 g Phenylhydrazin in 25 ccm Aether vermischt wurden, trat bald lebhafte Reaction und Sieden der Flüssigkeit ein. Es schied sich aber weder in der Wärme noch nach dem Abkühlen irgend etwas aus. Das in Aether kaum lösliche Acetyl-Phenylhydrazid konnte sich demnach nicht in irgend bemerkenswerther Menge gebildet, eine Spaltung des Acetylmalonsäureesters — wie sie am Phenacetylmalonsäureester vor sich geht — daher nicht stattgefunden haben. Erst bei eintägigem Erkalten durch Eis-Kochsalzgemisch schieden sich 3.4 g hellgelb gefärbte Krystalle ab, die sich bei zehntägigem Stehen in starker Winterkälte noch vermehrten. Sie gaben mit Eisenchlorid eine violetrothe Färbung, wurden von Aether ziemlich leicht gelöst und schmolzen zwischen 76—79° die erste und 74—98° die zweite Ausscheidung. Zwischen 105—110° trat vollständige Zersetzung ein. Wahrscheinlich liegt in diesen ersten Ausscheidungen im Wesentlichen das Hydrazon des Acetylmalonsäureesters vor. Dasselbe analysenrein darzustellen, gelang bei der leichten Zersetbarkeit der Substanz nicht.

Als 10.2 g Diacetylmalonsäureester vom Sdp. 154—155° bei 12 mm Druck in 25 ccm Aether mit dem in der gleichen Aethermenge gelösten Phenylhydrazin (17.4 g) vermischt wurden, stieg die Temperatur schnell unter lebhaftem Sieden der Flüssigkeit bis auf

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 37, 476.

50° und sank dann langsam wieder herab. Bei 36° fand plötzlich starke Krystallabscheidung statt, welche sich mit der Zeit noch etwas vermehrte. Nach zweitägigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgesogen und so 7.6 g sehr schöner, nach dem Waschen mit etwas Aether, schneeweisser Blättchen vom Schmp. 126.5—128° erhalten, die mit Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure die Bülow'sche Acyl-Phenylhydrazid-Reaction gaben. Beim Umkristallisiren aus Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Eine Stickstoffbestimmung lieferte den der Formel des β -Acetylphenylhydrazides,



Analyse: Ber. Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.82.

Es liegt also in der That diese Verbindung vor, deren Schmelzpunkt von E. Fischer zu 128.5° gefunden wurde.

Nach Befreiung der ätherischen Mutterlaugen von unverändertem Phenylhydrazin durch Schütteln mit fünfprozentiger, wässriger Salzsäure und Verdunsten des Aethers schieden sich harte Krystalle ab, welche nach dem Waschen mit etwas Aether 1.2 g wogen, bei 112 bis 116° schmolzen und durch Eisenchlorid intensiv violetroth gefärbt wurden. Da ihre Menge sehr gering war (1.2 g), so wurde auf weitere Reinigung verzichtet, als sich zeigte, dass dieselbe Substanz in einer zweiten Reaction in weit grösserer Menge entstand, welche Reindarstellung und Analyse ermöglichte.

Diese zweite Reaction wurde bei Gegenwart von Essigsäure durchgeführt. Zu dem Zwecke wurde ein Gemisch von 10.5 g Diacetylmalonsäureester mit 25 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 19.5 g Phenylhydrazin und 33 g Eisessig in 35 ccm Alkohol versetzt. Es trat sofort bemerkbare Erwärmung, aber keinerlei Ausscheidung ein. Nach Zusatz weiterer 100 ccm Alkohol wurde zwei Stunden lang am Rückflusskübler gekocht, nach dem Abkühlen — da sich nichts ausschied — der Alkohol zu vier Fünfteln abdestillirt und der flüssige Rückstand mit Wasser versetzt. Es fiel ein Oel aus, welches nach kurzer Zeit erstarnte. Ohne vorher zu trennen, wurde die ganze Masse mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische von der wässrig-alkoholischen Schicht abgehoben. Die letztere schied bei längerem Stehen an der Luft farblose Nadeln (3 g) ab, welche direct zwischen 125—129° und nach dem Umkristallisiren bei 126.5—128° schmolzen. Sie gaben die Bülow'sche Reaction und waren daher β -Acetyl-Phenylhydrazid.

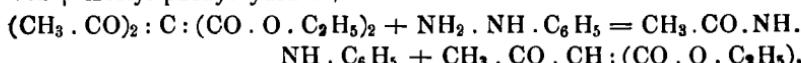
Aus der vom Phenylhydrazin befreiten ätherischen Lösung wurden durch Abdunsten 8.5 g einer sehr harten Krystallmasse gewonnen, welche nach dem Umkristallisiren aus Aetheralkohol ein feines schneeweisses Krystallpulver sechsseitiger Prismen bildete, die

bei 119—121.5° schmolzen, durch Eisenchlorid intensiv violetroth gefärbt wurden und bei der Analyse zur Formel $C_{13}H_{14}N_2O_3$ führten.

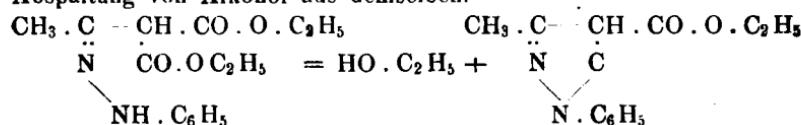
Analyse: Ber. Proc.: C 63.41, H 5.69, N 11.38.

Gef. » » 62.99, 63.07, » 5.42, 5.46, » 11.53.

Der Körper ist daher der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester. Er lässt sich der ätherischen Lösung durch Natronlauge entziehen und wird durch Ansäuern unverändert wieder gefällt. Er entsteht durch Abspaltung einer Acetylgruppe in Form von β -Acetyl-phenylhydrazin,



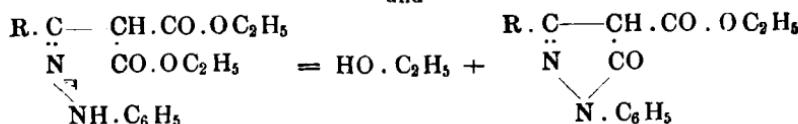
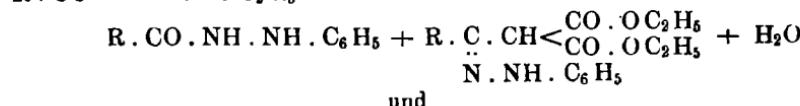
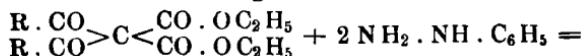
Umwandlung des Monacetylmalonsäureesters in das Hydrazon und Abspaltung von Alkohol aus demselben.



Diese Substanz ist es augenscheinlich, welche Michael bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylmalonsäureester in bei 119—121° schmelzenden Krystallen gewonnen und fälschlich für das Hydrazon gehalten hatte.

Da bei vollständiger Umwandlung 10.5 g Diacetylmalonsäureester 10.6 g Pyrazolonester liefern sollten, so ist in den 8.5 g isolirter Verbindung eine Umsetzung von 80.2 pCt. nachgewiesen worden. Sie ist sicher wesentlich grösser gewesen, da die allerdings wenig beträchtliche letzte schmierige Mutterlauge noch immer die Eisenchlorid-reaction des Pyrazolonesters ergab.

Aus vorstehenden Mittheilungen ist ersichtlich, dass die beiden Diacylmalonsäureester sich gegen Phenylhydrazin im Wesentlichen gleich verhalten, indem die eine Acylgruppe durch ein Molekül des Hydrazins als Hydrazid abgespalten wird, der Rest dann weiter das Phenylhydrazon der Ketoncarbonylgruppe des Monacetylmalonsäureesters liefert, welches sofort unter Alkoholverlust in den Pyrazolon-carbonsäureester übergeht:



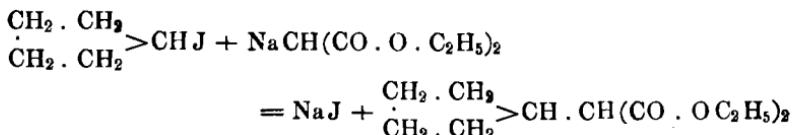
Von den Monacylmalonsäureestern werden aber augenscheinlich die in der Acylgruppe ein gesättigtes Alkoholradical enthaltenden nicht gespalten, sondern in das Hydrazon resp. den Pyrazolonester übergeführt, während beim Vorhandensein ungesättigter, also negativerer Gruppen im Acyl neben der Hydrazon- resp. Pyrazolonesterbildung auch noch eine Spaltung in Acylphenylhydrazid und Malonsäureester herläuft. Die letztere Reaction ist damit augenscheinlich durch die elektrochemische Natur der in den Malonsäureester eingetretenen Gruppen beeinflusst und wird durch grössere Negativität derselben oder grössere Zahl von Acylen wesentlich befördert.

336. Aart Verwey: Pentamethenylmalonsäure und Pentamethenylsuccinsäure.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Das aus Holzöl-Ketopentamethen durch Vermittlung des Pentamethenylalkohols dargestellte Pentamethenyljodür setzt sich mit Natriummalonsäureester in siedender ätherischer Lösung so gut wie gar nicht, in Benzol nur schwer, leichter in siedendem Toluol um. Man stellt sich durch Eintragen von 1 Mol. Natrium in Gestalt feinsten Drahtes in ein Gemisch von 2 Mol. Malonsäureester mit der fünf-fachen Menge Toluol durch Stehenlassen den Brei von Natriummalonsäureester dar, versetzt diesen mit 2 Mol. Pentamethenyljodür und kocht am Rückflusskühler. Nach 7 bis 8 Stunden ist der Process



vollendet, und der breiige Natriummalonsäureester in ein dichtes körniges Pulver von Jodnatrium umgewandelt. Letzteres wird jetzt in Wasser gelöst, die Toluolschicht abgehoben, mit etwas Aether verdünnt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers im luftverdünnten Raume rectificirt. Nach Entfernung des Toluols siedet die Hauptportion zwischen 137—138° unter einem Druck von 13 mm. Sie ist jodfrei und gab bei der Analyse Werthe, welche zu den für Pentamethenylmalonsäure-ester, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$, berechneten stimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 8.77,
Gef. » » 63.23, 63.03, » 8.32, 8.69.