

wird mit der dreifachen Menge Phenylhydrazin im Oelbad auf 120° erhitzt, bis die Schmelze nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen erstarrt. Mit Alkohol zerrieben und ausgewaschen krystallisiert er aus Eiessig in büschelförmigen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten. Schmelzpunkt 234—235°.

Ber. für $C_5H_6O_3(N_2H_2C_6H_5)_2$		Gefunden
C	62.2	62.0 pCt.
H	6.1	6.3 »
N	17.1	17.0 »

Glutarsäure.

β -Oxyglutarsäure wird mit der 8fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr 4 Stunden auf 180° erhitzt, das Reactionsprodukt nach Zusatz von Wasser auf dem Wasserbad eingedampft, mit schwefliger Säure entfärbt und mit Aether erschöpft. Die Säure krystallisiert am besten aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Ber. für $C_5H_8O_4$		Gefunden
C	45.5	45.2 45.2 pCt.
H	6.1	5.9 6.2 »

Die so dargestellte Säure besitzt alle Eigenschaften der Glutarsäure. Schmelzpunkt 98°. Charakteristisches Zinksalz.

530. H. v. Pechmann und K. Jenisch:

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. October.)

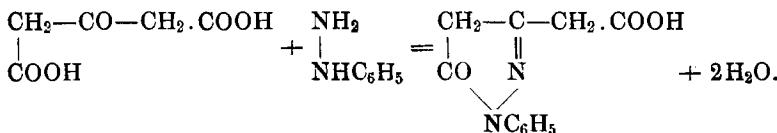
Durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit Acetondicarbonsäure-äther entsteht Methylphenylpyrazoloncarbonsäureäther¹). Das Verhalten der Säure selbst gegen dieses Reagens ist noch nicht näher untersucht worden. Dies wurde jetzt nachgeholt. Dabei hat sich herausgestellt, dass verschiedene Producte entstehen je nachdem die Reaction in saurer oder neutraler Lösung stattfindet.

¹) Ann. Chem. Pharm. 261, 170.

a) In saurer Lösung.

Methylphenylpyrazoloncarbonsäure.

Freie Acetondicarbonsäure reagirt leicht mit salzaurem Phenylhydrazin, was bemerkenswerth ist, weil nach E. Fischer¹⁾ Acetessigsäure sich bei Gegenwart von Salzsäure nicht mit Phenylhydrazin verbindet. Der Process verläuft in demselben Sinne wie bei der Anwendung von Acetondicarbonsäureäther, indem Methylphenylpyrazoloncarbonsäure entsteht nach folgender Gleichung:



Rohe Acetondicarbonsäure, deren Gehalt vorher bestimmt wird²⁾, wird in der 8 fachen Menge Wasser gelöst und zuerst mit der äquimolekularen Menge concentrirter Salzsäure, hierauf mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Stunden ist die Pyrazolonbildung vollendet. Versetzt man nun mit kohlensaurem Natrium bis zu beginnender Trübung, so scheidet sich beim Stehen die Pyrazoloncarbonsäure in Krystallen ab; aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von etwas mehr Soda eine weitere Menge gewonnen werden. Ausbeute quantitativ.

Die Identität der so dargestellten Verbindung, Schmp. 134⁰, wurde durch ihre Vergleichung mit der von v. Pechmann³⁾ beschriebenen Methylphenylpyrazoloncarbonsäure festgestellt.

Methylphenylpyrazolon. Da die vorbeschriebene Reaction quantitativ verläuft und die Carbonsäure beim Erhitzen glatt in Kohlendioxyd und das Knorr'sche Methylphenylpyrazolon aus Acetessigäther und Phenylhydrazin zerfällt, so kann dieser Körper jetzt bequem aus Citronensäure dargestellt werden.

Zur Abspaltung der Kohlensäure wird die Carbonsäure zuerst im Oelbad auf 160⁰ erhitzt und hierauf bei vermindertem Drucke (circa 100 mm) abdestillirt. Das zu einem farblosen Krystallkuchen erstarrende Destillat ist sofort rein. Ausbeute fast gleich der berechneten.

b) In neutraler Lösung.

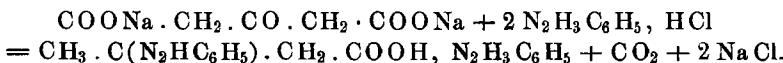
Ein anderes Product entsteht, wenn salzaures Phenylhydrazin auf eine Lösung von acetondicarbonsaurem Natrium einwirkt. Unter Entwicklung von Kohlensäure scheidet sich ein krystallisirter Körper aus, über dessen Zusammensetzung wir wegen seiner Unbeständigkeit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 246.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 157.

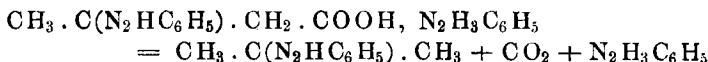
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 171.

nur Vermuthungen aussern werden. Er zerfällt nämlich spontan in Acetonphenylhydrazon, Phenylhydrazin und Kohlensäure und kann daher vielleicht als das Phenylhydrazinsalz des Acetessigsäure-Phenylhydrazons betrachtet werden, welches nach folgender Gleichung entstanden sein kann:



Für diese Auffassung von Entstehung und Zusammensetzung der Verbindung spricht, dass nach vergleichenden Versuchen die Ausbeute dann am ergiebigsten wird, wenn die Componenten in den obiger Bildungsgleichung entsprechenden Mengenverhältnissen auf einander einwirken. Eine Messung der bei der Entstehung des Körpers freiwerdenden Kohlensäure hat ergeben, dass deren Menge annähernd der Bildungsgleichung entspricht.

Den Zerfall der Verbindung veranschaulicht vielleicht folgende Gleichung:



Die Zersetzungspoducte wurden qualitativ nachgewiesen, die Kohlensäure auch quantitativ bestimmt, wobei annähernd die durch die Gleichung geforderte Menge erhalten wurde.

50 g rohe 75 procentige Acetondicarbonsäure (1 Mol.), gelöst in wenig Wasser, werden mit Krystalsoda neutralisiert und durch Eiswasser gekühlt. Hierzu wird auf einmal eine kalte Auflösung von 40 g Phenylhydrazin (2 Mol.) in 36 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (2 Mol.) und 400 g Wasser gegeben. Es scheiden sich unter steter Kohlensäurenentwicklung gelbliche Nadeln ab, deren Menge nach einigen Stunden nicht mehr zunimmt. Abgesaugt, ausgewaschen und zwischen Filtrirpapier gepresst, beträgt ihr Gewicht 25 g.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, in heissem Wasser schmilzt sie zu einem farblosen, beim Erkalten wieder erstarrenden Oel. In verdünnter Salzsäure ist sie löslich, Soda- oder Natrium-acetatlösung fallen sie unverändert wieder aus. In Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Die ätherische Lösung hinterlässt grosse, glasglänzende Prismen. Während sich die Substanz unter Wasser einige Tage lang unverändert halten kann, ist sie in trockenen Zustand ganz unbeständig. Die Krystalle bräunen sich nach einigen Minuten und zerfließen unter Kohlensäurenentwicklung zu einem stinkenden Oel, einer Eigenschaft, durch welche die Elementaranalyse vereitelt wurde.

Unserer Erwartung entgegen gelang es nicht, die Verbindung in Methylphenylpyrazol zu verwandeln, eine Beobachtung, welche einigermassen gegen die vorgetragene Auffassung von ihrer Constitution spricht.

Das durch freiwillige Zersetzung gebildete basische Oel wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, ein geringer, darin unlöslicher Rest nicht näher untersucht. Die saure Lösung enthält ein Gemenge von Phenylhydrazin und Acetonphenylhydrazon, welche, nachdem sie durch Alkali wieder abgeschieden waren, durch Oxalsäure getrennt werden konnten.

Phenylhydrazin. Versetzt man die Auflösung des Basengemisches in 50 procentigem Alkohol mit alkoholischer Oxalsäurelösung, so fällt oxalsäures Phenylhydrazin aus. Die daraus gewonnene Base reducirt kalte Fehling'sche Lösung und lieferte mit Brenztraubensäure deren bei 169° schmelzendes Phenylhydrazon.

Acetonphenylhydrazon. Aus dem Filtrat vom Oxalat wurde der Alkohol abdestillirt, der alkalisch gemachte Rückstand mit Aether extrahirt und das so gewonnene gelbe Oel bei einem Druck von 20 mm destillirt, wobei es bei 195—200° überging. Es wurde wie das von Reisenegger¹⁾ beschriebenen Acetonphenylhydrazon durch Fehling'sche Lösung nicht verändert. Da es beim Zusammenschmelzen mit Chlorzink nach E. Fischer²⁾ Pr-2-Methylindol mit allen seinen Eigenschaften (Schmp. 59°) lieferte, ferner auch den verlangten Stickstoffgehalt zeigte,

Berechnet für C ₉ H ₁₂ N ₂	Gefunden
N 18.9	19.2 pCt.

so ist die Identität des Körpers mit dem Phenylhydrazon des Acetons nachgewiesen.

531. H. v. Pechmann und K. Jenisch: Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. October.)

Gegen die Annahme, dass bei der Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf gewisse aliphatische Verbindungen, welche ein Methylen mit beweglichen Wasserstoffatomen enthalten, immer gemischte Azokörper entstehen müssen, erhoben sich schon Bedenken, als die Unlöslichkeit des sogenannten Benzolazoacetessigäthers in Alkalien beob-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 662.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 126.