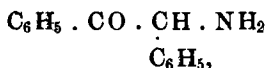


Bemerkenswerth ist, dass Benzylamin nach Curtius¹⁾ keinen Diazokörper liefert, während ein solcher aus Desylamin,

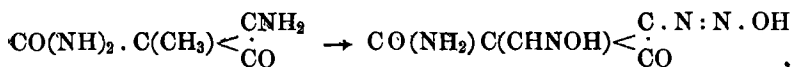


zu erwarten ist.

Aus den Ketobasen der Formel:



werden hingegen nur Diazokörper mit offener Stickstoffkette entstehen, wie dies in der That die schönen Versuche Behrend's²⁾ über das Amidomethyluracil andeuten. Er hat nämlich daraus ein Diazouracil erhalten:



dessen Bildung wahrscheinlich durch die Gegenwart der Atomgruppe $\cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot$ bedingt wird.

Ich hoffe durch Fortsetzung der hier angedeuteten Versuche den Einfluss der verschiedenen negativen Radicale (SO_2 , CN , etc.) auf das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure ermitteln zu können.

B o l o g n a, den 22. Juni 1893.

327. R. v. Rothenburg: Pyrazolon aus Acetylendicarbon-säureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

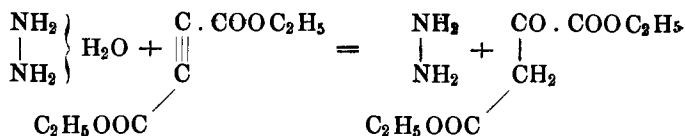
E. Buchner fand³⁾, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxalessigester und Acetylendicarbonsäureester dasselbe Phenylhydrazon des Oxalessigesters entsteht. Es war daher höchst wahrscheinlich, dass Hydrazinhydrat mit Acetylendicarbonsäureester, wie mit Oxalessigester Pyrazolon-(3)-carbonsäureester⁴⁾ liefern würde. Der Reactionsverlauf entspricht nun in der That dem erwarteten; die Condensation verläuft noch viel energischer als beim Oxalessigester, was sehr leicht erklärlich ist, wenn man sich die Reaction in folgende Phasen zerlegt denkt:

¹⁾ Diese Berichte 17, 958.

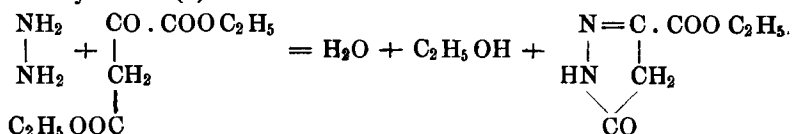
²⁾ Ann. d. Chem. 245, 213.

³⁾ Diese Berichte 22, 2929.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3441.

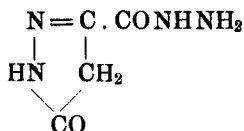


Das frei gewordene Diamid reagiert nun sofort mit dem Oxal-essigester in statu nascendi bei heftigster Erwärmung unter Bildung von Pyrazolon-(3)-carbonsäureester:



Der Acetylendicarbonsäureester wurde aus Bibrombernsteinsäurediäthylester nach G. Pum's¹⁾ vorzüglicher Methode dargestellt. Zur Reaction verdünnt man den Ester mit dem zehnfachen Gewichte absoluten Alkohols und tropft das Hydrazinhydrat langsam zu. Es tritt gelinde Erwärmung ein, während bei unverdünnten Componenten die Reaction höchst heftig ist. Man erwärmt später noch eine Stunde im Wasserbade unter Rückfluss zum gelinden Sieden und lässt erkalten. Es scheidet sich eine geringe Menge eines weissen krystallinischen Körpers aus, der in Alkohol fast unlöslich ist, aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 238° krystallisirt und das

Pyrazolon-(3)-carbonylhydrazin,



darstellt.

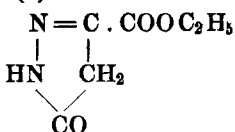
Pyrazolon-(3)-carbonylhydrazin giebt beim Schütteln mit Benzaldehyd ein weisses Kondensationsproduct²⁾.

Das Filtrat scheidet nach einigem Stehen geringe Mengen schneeweisser Nadeln aus, die bei 87° schmolzen, dann wieder erstarrten und bei 242° von Neuem, und zwar unter Aufschäumen, schmolzen. Sie waren mit keinem bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalessigester erhaltenen Körper identisch und ihre geringe Ausbeute gestattete keine Analyse. Die charakteristischen Reactionen der Pyrazolone mit Eisenchlorid, Diazosalzen und salpetriger Säure gaben dieselben mit grosser Intensität.

Die Mutterlauge liefert nach dem Concentriren und Versetzen mit dem doppelten Volumen 50 pCt. Essigsäure die hellweingelben Prismen und Nadeln des

¹⁾ Diese Berichte 21, Ref. 658. Monatsh. für Chem. 9, 446—457.

²⁾ Diese Berichte 26, 416.

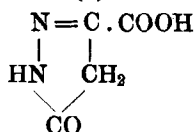
Pyrazolon-(3)-carbonsäureäthylesters¹⁾

vom Schmelzpunkt 179°. Derselbe gab ein orangegelbes Isonitroso-derivat, einen feuerrothen Azokörper und ein fleischfarbenes Benzaldehydcondensationsproduct. Eine Stickstoffbestimmung ergab das verlangte Resultat:

Analyse: Ber. Procente: N 17.8;
 Gef. » » 17.9.

Die Verseifung des Carbonsäureesters wurde durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler ausgeführt; der Ester setzte der Verseifung ebenso grossen Widerstand entgegen, wie der mittels Oxalessigester gewonnene, und war die Verseifung erst nach mehreren Stunden vollständig; viel leichter gelang letztere mit Natronlauge²⁾.

Pyrazolon-(3)-carbonsäure,

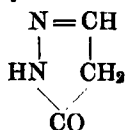


Dieselbe zeigt den Zersetzungspunkt über 250°, giebt ein lichtempfindliches Silbersalz, ein gelbes Isonitroso-product und einen feuerrothen Azokörper sauren Charakters, genau wie die aus Oxalessigester dargestellte Säure. Durch Destillation ihres Kalksalzes giebt die Säure Pyrazolon und zeigte den richtigen Stickstoffgehalt:

Analyse: Ber. Procente: N 21.9;
 Gef. » » 22.3.

Das aus der Säure erhaltene

Pyrazolon,



zeigte den schon früher erwähnten Geruch³⁾ und die charakteristischen Pyrazolonreactionen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3441.

²⁾ Vergl. auch diese Berichte 25, 3441.

³⁾ Diese Berichte 25, 3441.

Vorstehende Untersuchungen¹⁾ ergeben, dass Hydrazinhydrat dem Phenylhydrazin genau analog mit Oxalessigester und Acetylendicarbonsäureester reagirt, und denselben Pyrazolon-(3)-carbonsäureester liefert, jedenfalls indem der Acetylendicarbonsäureester in den Eingangs erwähnten Phasen reagirt.

328. R. v. Rothenburg: Pyrazolon aus Propiolsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Aus vorstehender Untersuchung über die Condensation von Acetylendicarbonsäureester mit Hydrazinhydrat zu Pyrazolon-(3)-carbonsäureester liess sich mit Recht folgern, dass Propiolsäureester sich mit Hydrazinhydrat direct zum freien Pyrazolon unter Alkoholabspaltung vereinigen würde. Ob hierdurch eine bessere Methode als durch die Kalksalzdestillation der Pyrazolon-(3)-carbonsäure zur Darstellung des freien Pyrazolons gegeben sein wird, muss bei der schlechten Zugänglichkeit des Propiolsäureesters durch fernere Untersuchungen ergründet werden. Jedenfalls aber entsprach der Reactionsverlauf dem erwarteten und ist damit wahrscheinlich die einzige Möglichkeit einer directen Synthese des Pyrazolons erschöpft, da nach den Untersuchungen v. Pechmann's²⁾ es einen Ester $\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$, der auch mit Hydrazinhydrat Pyrazolon liefern sollte, bisher nicht giebt, und der sogenannte Formylessigester in Wahrheit Oxyacrylsäureester mit Hydrazinhydrat nur Trimesinsäurehydrazid³⁾ liefert, wie ich schon früher mittheilte.

Den Propiolsäureester erhielt ich nach A. v. Baeyer's⁴⁾ Angabe aus der Säure, die nach der Methode von E. Bandrowsky⁵⁾ aus Acetylendicarbonsäure erhalten wurde. Letztere gewann ich nach A. v. Baeyer's Vorschrift⁶⁾ aus von Kahlbaum bezogener Bibrombernsteinsäure.

¹⁾ Anmerkung: In meine erste Abhandlung: »Ueber das Pyrazolon«, diese Berichte 25, 3441 hat sich insofern ein Irrthum eingeschlichen, als Seite 3441 sub 5) durch ein Versehen citirt ist: L. Knorr, diese Berichte 22, 2929, W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 296, 320 und statt dessen heissen soll: W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 320; E. Buchner, diese Berichte 22, 2929; ferner ist irrthümlich zweimal W. Wislicenus statt W. Wislicenus gedruckt.

²⁾ Diese Berichte 25, 1040.

³⁾ Diese Berichte 25, 3441.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 677.

⁵⁾ Diese Berichte 13, 2340.

⁶⁾ Diese Berichte 18, 677.