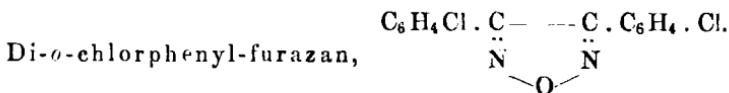


Der Körper erweist sich als leichtlöslich in Alkohol und Aether, als schwerlöslich in Benzol und als unlöslich in Wasser, Eisessig und Ligroin.

Durch verdünnte Alkalien wird der Ester zum Antidioxim verseift.

0.0874 g Sbst.: 4.2 ccm N (13°, 710 mm).

$C_{20}H_{18}N_2Cl_2O_4$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.3.



Diacetyl- oder Dipropionyl-Syndioxim werden auf dem Wasserbade mit Kalilauge erwärmt. Es entsteht eine teigige, gelblich-weiss gefärbte Masse, die beim Erkalten vollständig erstarrt. Man presst die alkalische Flüssigkeit ab, wäscht öfters mit Wasser nach und kry stallisiert aus Alkohol um, wobei schöne Säulen, die bei 107° schmelzen, erhalten werden. Gegen Säuren und Alkalien ist die neue Verbindung indifferent; sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol, wenig in Ligroin und ist unlöslich in Wasser.

0.1001 g Sbst.: 0.2120 g CO₂, 0.0251 g H₂O.

$C_{14}H_8N_2Cl_2O$. Ber. C 57.74, H 2.75.
 Gef. » 57.84, » 2.80.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1899.

305. Arnold Hess: Einige Derivate des Picolins.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Steizner.)

Zum Vergleiche mit einigen anderen Verbindungen — aus hier nicht zu erörternden Gründen — wünschte ich ein *o*-Amidoxy-derivat des Picolins zu gewinnen. Als Ausgangspunkt für dahan ziellende Versuche wählte ich das $\alpha_1\gamma$ -Dioxy- α -picolin, welches nach den Untersuchungen von Knoevenagel und Fries (diese Berichte 31, 767) leicht zugänglich ist.

Ich habe daher das Dioxypicolin mit salpetriger Säure und das entstandene Nitrosoderivat mit Reduktionsmitteln behandelt. Zu meiner Ueberraschung erhielt ich an Stelle des erwarteten Amidoxy picolins ein Trioxypicolin. Dies Ergebniss veranlasst mich zu dieser kurzen Mittheilung.

Nitroso- $\alpha_1\gamma$ -dioxy- α -picolin.

20 g Dioxy picolin werden in 500 g 2-prozentiger Natronlauge gelöst. Nach Zusatz von 12 g Natriumnitrit in wässriger Lösung werden unter Kühlung bei einer Temperatur von 5—7° 100 ccm 20-procen-

tiger Schwefelsäure zugegeben und das Gemenge 3 Stunden gerührt, bis mittels Jodkaliumstärkepapier keine salpetrige Säure mehr nachzuweisen ist. Das Reactionsproduct wird abgesaugt und nach Auswaschen mit wenig kaltem Wasser auf Thontellern getrocknet. Es hinterblieb ein hellgelbes Pulver, das in Wasser leicht löslich war; in Soda und Natronlauge löst es sich mit grüner Farbe, in Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwer, in Ligroin und Benzol unlöslich. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung grün, und es entsteht ein dunkler Niederschlag. Aus Alkohol und Aceton lässt es sich umkrystallisiren. Aus Alkohol krystallisiren glänzende braune Schuppen, deren Stickstoffgehalt 18.1 pCt. beträgt, während sich für ein Nitrosodioxypicolin 18.18 pCt. Stickstoff berechnen. Bei längerein Kochen mit Alkohol oder Aceton tritt Zersetzung ein, und es wird ein dunkel gefärbter Körper erhalten, welcher 16.7 pCt. Stickstoff enthält. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft der Nitrosokörper, ohne vorher zu schmelzen.

Trioxypicolin.

20 g Nitrosodioxypicolin werden in ein Gemenge von 70 g Zinnchlorür und 200 g concentrirter Salzsäure eingefürgen und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wird nach Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Aus der salzauren Lösung krystallisiren grosse rhombische Krystalle, das Chlorhydrat des Trioxypicolins, die bei 85—90° schmelzen, beim Trocknen bei 100° Krystallwasser und Salzsäure abgeben und dann bei 263—265° nach vorhergegangener Bräunung schmelzen. Die Krystalle lösen sich leicht in Salzsäure, Soda, Natronlauge, Wasser und Alkohol. In wässriger Lösung zersetzt sich das Chlorhydrat, und nach kurzem Stehen scheiden sich schwach violet gefärbte Nadeln ab, die das bei 263—265° schmelzende Trioxypicolin vorstellen.

Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung der Base eine intensive Blaufärbung, die durch Alkalien in Roth, durch Säuren in Grün umschlägt. Beim Erwärmen der neutralen Lösung verschwindet die anfänglich an Intensität zunehmende blaue Farbe vollständig, erscheint aber beim Erkalten wieder und zwar zunächst an der Oberfläche, also wohl in Folge der oxydirenden Wirkung des Luftsauerstoffs.

Die Analyse der Substanz ergiebt folgende Werthe:

$C_6H_7NO_3$. Ber. C 51.06, H 4.97, N 9.93.
Gef. » 51.1, » 5.1, » 10.15.

Es ist also durch die Reduction mit Zinnchlorür in saurer Lösung die Nitrosogruppe nicht nur in die Amidogruppe umgewandelt, sondern gleich durch Hydroxyl ersetzt worden und ein Trioxypicolin ent-

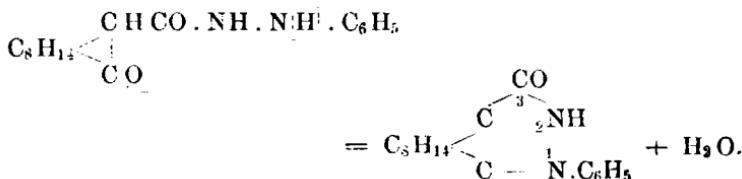
standen. Dasselbe ist aber nicht identisch mit dem von Sedgwick und Collie¹⁾ durch Oxydation von Dioxypicolin erhaltenen Trioxypicolin, da letzteres bei 179° schmilzt und keine charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid giebt; vielleicht ist es derselbe Körper, den die genannten Forscher bei einigen Versuchen erhielten, von dem sie nur den Schmelzpunkt 252° (corr. 262°) angeben, den sie aber nicht als Trioxypicolin erkannten.

Höchst a. M., Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister,
Lucius & Brüning.

306. H. Wahl: Ueber Camphopyrazolone.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Camphocarbonsäureester in molekularem Verhältniss hat Brühl²⁾ das Phenylhydrazid der Camphocarbonsäure und hieraus durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure einen Körper erhalten, von welchem er vermuthet, dass er das salzaure Salz eines Camphopyrazolons sei. Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dass tatsächlich ein Pyrazolon entsteht, welchem in Folge seiner Bildung aus dem Hydrazid die Constitution eines 3-Pyrazolons zukommen muss.



Es war nun von Interesse, auch das 1-Phenyl-3,4-campho-5-pyrazolon kennen zu lernen. Der Weg zu diesem war durch die Beobachtungen von Stolz³⁾ und Autenrieth⁴⁾ gezeigt, nach welchen man durch Umsetzung von Acetessigester und Phenylhydrazin mit Phosphortrichlorid, bezüglich von Chlorcrotonsäureester und Phenylhydrazin, zu dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gelangt.

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. **67**, 412.

²⁾ Brühl, diese Berichte 24, 3395; 26, 290.

³⁾ Stolz, Journ. für prakt. Chem. 55, 169.

⁴² Autenrieth, diese Berichte 29, 1655.