

Eine ausführliche Zusammenstellung aller Beobachtungen, sowie die analytischen Belege werden Hr. Oser und ich in nächster Zeit mittheilen.

Nach dem Niederschreiben obiger Resultate ersehe ich, dass schon früher bei einem anderen Naphtalinderivat dieselbe Umlagerung beobachtet wurde. P. Friedländer¹⁾ hatte gefunden, dass die Nitronaphtalindisulfosäure-1.3.8 beim Kochen mit Natronlauge in Nitrosonaphtoldisulfosäure übergeht.

**440. Carl Bülow und Alfred Schlesinger:
Darstellung von Isopyrazolderivaten aus [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester.**

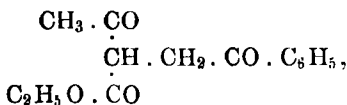
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. October.)

Während bei der Einwirkung von Diazo- und Isodiazo-Verbindungen auf nicht substituirte Acetessigester, je nach den obwaltenden Bedingungen, Azoderivate des unveränderten Esters, bezw. Hydrazone seiner Spaltungsproducte, entstehen, bildet sich nach den Untersuchungen von Japp und Klingemann²⁾ aus Diazobenzolchlorid und Methylacetessigester, anstatt des zu erwartenden [b. Anilin-azo]-methylacetessigesters, unter Verdrängung einer Acetylgruppe, ausschliesslich und glatt der Aethylester der sogen. Benzolazopropionsäure.

Dieser Verbindung wurde später mit Recht die Hydrazonformel zuertheilt; denn gemäss Victor Meyer's Anschauungen³⁾ wäre die Reaction thatsächlich vollkommen räthselhaft, wenn sich wirklich fett-aromatische Azoverbindungen bildeten, während sie als »nicht nur verständlich, sondern sogar nothwendig« erscheint, falls man die Entstehung von Hydrazonen annimmt.

Ganz ähnlich ist nach Bischler⁴⁾ der Verlauf der Reaction, wenn man Diazoverbindungen auf Phenacylacetessigester:



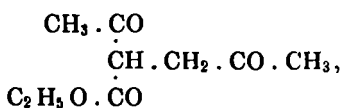
¹⁾ Diese Berichte **28**, 1535.

²⁾ Diese Berichte **20**, 2942; Ann. d. Chem. **247**, 190.

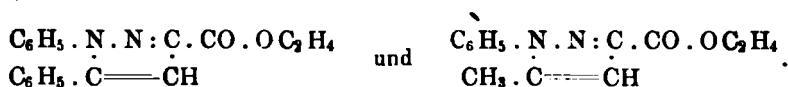
³⁾ Diese Berichte **21**, 15.

⁴⁾ Diese Berichte **25**, 3143; **26**, 1881.

oder auf Acetonylacetessigester:

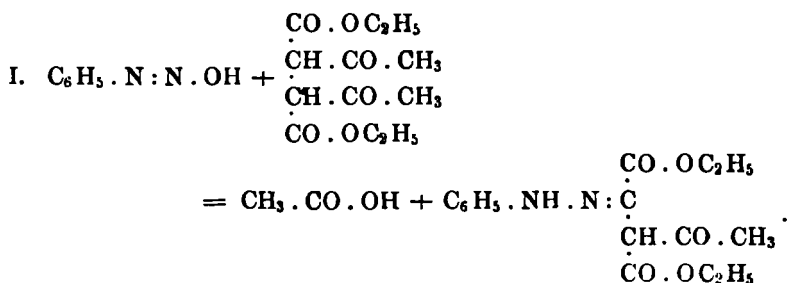


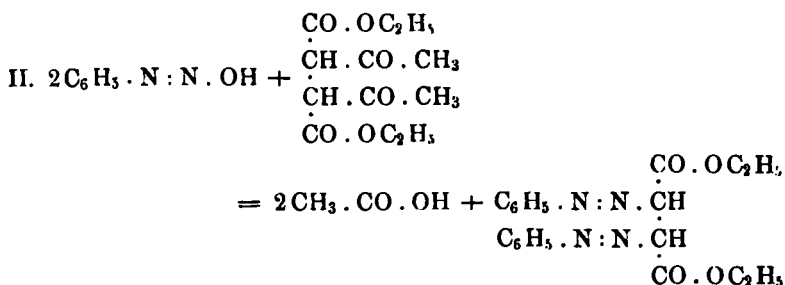
einwirken lässt. Es bilden sich dabei, unter Abspaltung von Essigsäure, die α -Hydrazone des Benzoylpropionsäureesters: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und des Acetonylacetessigesters: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bzw. deren Enolformen, die $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, dann im weiteren Verlauf der Reaction, unter Wasseraustritt, in 1.5-Diphenyl- und 1-Phenyl-5-methyl-Pyrazol-3-carbonsäureester übergehen:



Aus allen solchen und ähnlichen Beobachtungen wurde dann der Schluss gezogen, dass α -substituirte Acetessigester sich nicht unzersetzt mit Diazoverbindungen zusammenlegen lassen; denn wegen der im Molekül des »Componenten« vorhandenen Methingruppe sei Hydrazonbildung überhaupt nur möglich, wenn beim Kuppelungsprocess Abspaltung der einen sauren Gruppe stattfindet.

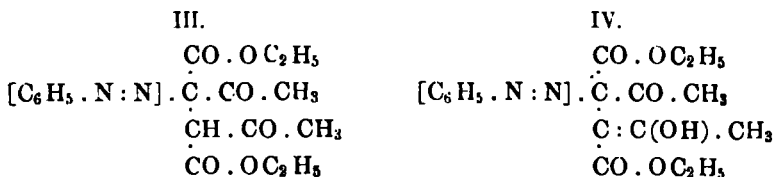
Da nun auch Diacetbernsteinsäureester als ein im Methylen substituirter Acetessigester aufzufassen ist, so sollte man annehmen, dass aus ihm und Diazolösungen, ganz analog den obigen Reactionen — also unter Abtrennung von einer oder zwei Acetylgruppen — entweder 2-Acetyl-3-phenylhydrazonbutandisäureester, oder aber Butandisäure-esterosazon im Sinne der Gleichungen I und II gebildet werden müssten:





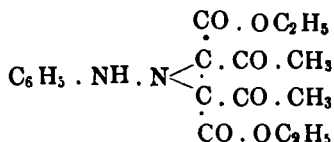
Der Versuch hat zunächst entschieden, dass selbst dann, wenn man mehr, als ein Mol.-Gew. Diazosalz in essig-saurer Lösung mit einem Mol.-Gew. des aliphatischen Com-
ponenten in Reaction treten lässt, doch nur molekulare
Mengen auf einander einwirken. Er hat ausserdem das
bemerkenswerthe Resultat geliefert, dass bei diesem
Kuppelungsvorgang keinerlei Abspaltung erfolgt.

Diese Thatsache ist für die Frage nach der Constitution des
Reactionsproductes von ganz besonderer Wichtigkeit; denn da in den
Methingruppen des Diacetbernsteinsäureesters nur ein vertretbares
Wasserstoffatom vorhanden ist, so muss der Combinationskörper
eine der beiden Azoformeln III oder IV



besitzen, und zwar wahrscheinlich die Diketoformel III, da er in ver-
dünnten Alkalien nicht ohne Veränderung löslich ist ¹⁾).

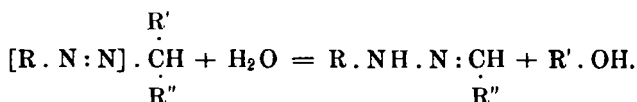
Eine Hydrazonformulirung wäre unter den obwaltenden Um-
ständen nur möglich, wenn man dem Kuppelungsproduct die sehr
unwahrscheinliche Formel



zuertheilen würde.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 87; Knorr, Studien über Tautomerie

Dieses erste experimentelle Ergebniss kann demnach als eine weitere schwerwiegende Stütze der Anschauung Bülow's aufgefasst werden, dass die primären Reaktionsproducte der Einwirkung irgend welcher Diazoverbindungen auf aliphatische β -Ketonsäureester, wenn sie in essigsaurer oder neutraler Lösung gewonnen wurden, durchaus nicht immer als Hydrazone, sondern im Gegentheil sogar recht häufig als wirkliche Azoverbindungen angesehen werden müssen. Dagegen dürften in secundärer Reaction fettaromatische Azokörper fast regelmässig in Hydrazone übergehen, wenn durch irgend welche Umstände eine elektronegative Atomgruppe von demjenigen C-Atom abgespalten wird, welches mit der N:N-Gruppe in directer Verbindung steht:



Durch diese Regel erklären sich beispielsweise die Bildungen des Brenztraubenaldehydhydrazons, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁾, aus Diazobenzol und Acetessigsäure, des Brenztraubensäureesterphenylhydrazons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[: \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ²⁾, aus Diazobenzol und Methylacetessigester, des Benzoylformaldehydhydrazons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ³⁾, aus Diazobenzol und Benzoylessigester, des Diacetylmonophenylhydrazons, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}[: \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CH}_3$ ⁴⁾, aus Diazobenzol und Methylacetessigsäure u. s. w. Denn es werden aus den bei diesen Reactionen zunächst entstehenden Kuppelungsproducten, d. h. aus der [b. Anilin-azo]-acetessigsäure in secundärer Reaction: Kohlensäure, aus dem [b. Anilin-azo]-methylacetessigester: Essigsäure, aus dem [b. Anilin-azo]-benzoylessigester: Kohlensäure und Alkohol und aus der [b. Anilin-azo]-methylacetessigsäure: Kohlensäure abgespalten, und dadurch die Azo- in die Hydrazon-Formen verwandelt.

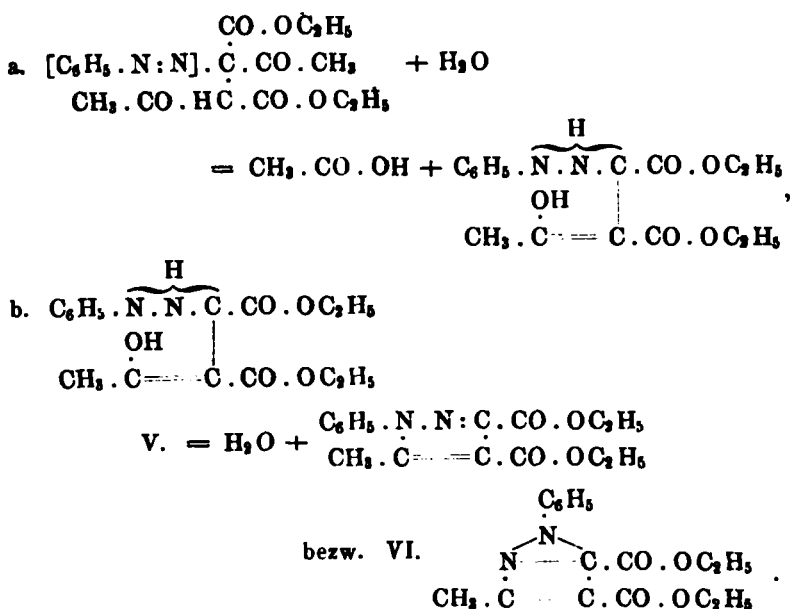
Kocht man den [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester mit Wasser am Rückflusskühler, so tritt glatt Essigsäure aus, und man erhält einen Körper von der empirischen Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, welcher nach der Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung die Pyrazolinreaction zeigt. Seine Bildung ist im Sinne folgender Gleichungen zu interpretiren:

¹⁾ Diese Berichte 24, 3260; 17, 1928.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 190.

³⁾ Diese Berichte 18, 256; 21, 20; 26, 2787.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 247, 197.

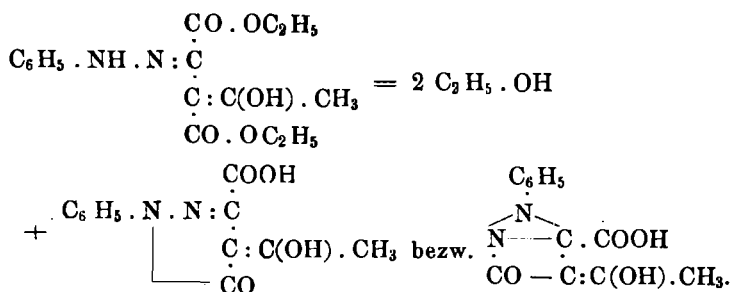


d. h. entweder entsteht 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureester (V.) oder 1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonsäureester (VI.). Verseift man die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, so gelangt man nicht zu der bekannten, bei 198° schmelzenden 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure¹⁾, sondern zu einer bei 247° schmelzenden zweibasischen Säure, und aus ihr durch Abspaltung von Kohlensäure zu einer Base $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$, die sich vor Allem durch ihr »Platindoppelsalz« und, wenn auch weniger charakteristisch, durch ihr Jodmethylat als nicht identisch mit dem bekannten, und empirisch gleich zusammengesetzten Phenylmethylpyrazol erwies.

Demgemäss können wir dem Ester und seinen Spaltungsproducten nur die dem Fischer-Tafel'schen Indazolkern entsprechende Isoform VI. zuertheilen, deren heterocyclischer Kern also zum Indazol im gleichen Verhältniss steht, wie Pyrrol zum Indol.

Etwas anders kann die Ringbildung verlaufen, wenn man den [o. Anilin-azo]-diacethernsteinsäureester anstatt mit Wasser mit schwachen Säuren oder Alkalien spaltet. Denn da man auf diese Weise zu einem Product von der empirischen Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ gelangt, welches nach geeigneter Behandlung die Pyrazolinreaction zeigt, so könnte seine Bildung auch nach folgender Gleichung vor sich gehen:

¹⁾ Diese Berichte 22, 177.

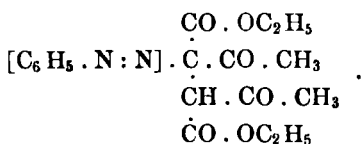


d. h. es müsste die 1-Phenyl-4-acetyl-5-[pyrazolon]-3-monocarbonsäure bezw. die Isosäure entstanden sein. Die Reaction verläuft indessen nicht im angedeuteten Sinne, sondern es erfolgt die Ringschliessung auch unter diesen Umständen ganz überwiegend wie bei der Bildung des 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureesters. Sie entspricht also der Bildungsweise des 1.5-Diphenyl-3-methyl-[pyrazol]-4-carbonsäureesters¹⁾ aus Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin.

Mit anderen Worten: Befindet sich in einem substituirten Acetessigesterphenylhydrazon am ersten Kohlenstoffatom der Seitenkette eine Enolgruppe, so erfolgt am leichtesten Pyrazol- bezw. Isopyrazolcondensation und nicht, trotz der gegebenen Möglichkeit Pyrazolonbildung; oder bei gleicher Sachlage ist die Enolgruppe reactionsfähiger als das mit ihr im selben Molekül stehende Aethoxyl.

Experimenteller Theil.

[b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureäthylester:



2 g Diacetbernsteinsäureester der in verdünntem Alkali unlöslichen Diketoform wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 14 ccm einer frisch bereiteten, 5-procentigen Diazobenzolchloridlösung versetzt. Auf Zusatz von soviel Natriumacetat, bis eben leichte Trübung der vorher klaren Reactionsflüssigkeit eintritt, scheidet sich nach einiger Zeit ein schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der nach vorsichtigem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 108° schmilzt. Die Ausbeute ist eine recht gute, da 2.75 g des Combinationsproductes erhalten werden. Der neue Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auf; Zusatz von

¹⁾ Diese Berichte 18, 312.

Eisenchlorid, Quecksilberoxyd oder Amylnitrit rufen keine Veränderung hervor, während das stark oxydierend wirkende Permanganat oder Kaliumbichromat die Lösung violett färben. Die letztgenannten Oxydationsmittel müssen also den Azoester zuerst in ein Hydrazon umwandeln, welches dann in zweiter Linie die Farbenreaction liefert. Da im Molekül des Azoesters eine auxochrome Methingruppe im Sinne der Bülow'schen Anschauung¹⁾ nicht vorhanden ist, so ist vorauszusehen, dass Zusatz von Natronlauge die schwache Färbung seiner kalt gehaltenen, verdünnten, alkoholischen Lösung nicht wesentlich verstärken wird, wie das beispielsweise beim [b. Anilin-azo]-acetessigester der Fall ist. Thatsächlich bestätigt das Experiment die theoretische Forderung und liefert damit zu gleicher Zeit einen indirecten Beweis für die a. a. O. auseinandergesetzte Behauptung, dass in fettaromatischen Azocombinationen das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom des aliphatischen Componenten in directem Zusammenhang mit jenem Kohlenstoffatom stehen muss, an welches auch die chromophore Azogruppe gekettet ist.

[b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester krystallisirt in gelblichen, glänzenden Blättchen; er ist gut löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin. Von kalter, verdünnter Sodalösung wird er nicht aufgenommen, Natronlauge condensirt ihn in der Kälte langsam zum Pyrazolderivat.

0.1310 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

0.1289 g Sbst.: 0.2815 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

0.1176 g Sbst.: 0.2573 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

0.1800 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 743 mm).

0.0880 g Sbst.: 6.3 ccm N (25.9°, 740 mm).

0.0870 g Sbst.: 6.1 ccm N (25°, 741 mm).

C₁₈H₂₂N₂O₆. Ber. C 59.66, H 6.07, N 7.73.

Gef. » 59.31, » 6.31, » 7.76,

» 59.59, » 6.12, » 7.73,

» 59.67, » 6.09, » 7.67.

Einwirkung von 2 Molekülen Diazobenzol auf 1 Molekül Diacetbernsteinsäureester.

Lässt man unter denselben Bedingungen wie oben auf 2 g Diacetbernsteinsäureester 28 ccm einer 5-procentigen Diazobenzolchloridlösung einwirken und krystallisirt das nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ausgeschiedene krystallinische Product um, so erhält man wiederum eine bei 108° schmelzende Verbindung, welche auch in allen sonstigen Eigenschaften mit dem [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester übereinstimmt. Dem-

¹⁾ Diese Berichte 32, 198.

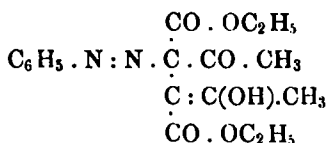
entsprechend enthielt die erste Mutterlauge den ganzen noch unzersetzten Theil der überschüssig hinzugefügten Diazobenzollösung, wie sich leicht durch Kuppelung mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure in alkalischer Lösung nachweisen liess. Die Ausbeute an Rohsubstanz betrug etwa 85 pCt der Theorie.

Zum Ueberfluss lieferte eine Stickstoffbestimmung noch den vollständigen Beweis, dass nur ein Molekül mit einem Molekül der auf einander einwirkenden Substanzen zusammengetreten waren:

0.1885 g Sbst: 13.2 ccm N (20°, 742 mm).

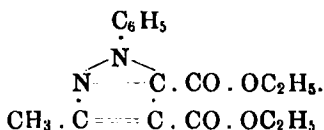
$C_{13}H_{22}N_2O_6$. Ber. N 7.73; $C_{13}H_{21}N_2O_6$. N: N. C_6H_5 . Ber. N 12.57.
Gef. » 7.81.

Während das Verhalten der Combination gegen kalte, verdünnte Natronlauge, im Sinne der Knorr'schen Anschauung, auf die Diketoformel hindeutet, steht mit ihr im gewissen Widerspruch die Thatsache, dass sie sich indifferent gegen ein zweites Molekül Diazoverbindung zeigt. Dies ist dagegen ohne Weiteres verständlich, wenn man dem Kuppelungsproduct die Keto-Enolformel:



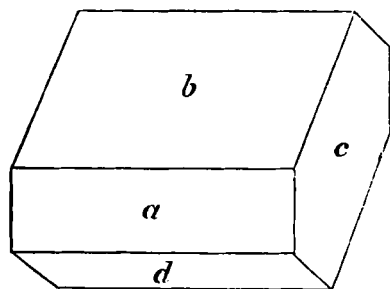
zuertheilen würde, da in ihr kein durch einen Azorest vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist.

1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonssäureester,



10 g [o. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester wurden mit 800 ccm Wasser 10 Stdn. lang am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden erhitzt, sodass die bald ölig werdende Substanz in feinen Tropfen durch die Masse gewirbelt wird. Für gewöhnlich erstarrt der zähflüssig abgeschiedene Dicarbonssäureäthylester nach dem Erkalten oft erst nach wochenlangem Stehen, schneller, wenn man ihn in eine Kältemischung stellt, und am besten durch Einimpfen mit bereits krystallisirtem Material. Der zunächst schmutzig-gelbe Krystallkuchen wird in der 20-fachen Menge siedenden Alkohols gelöst; man entfärbt dann mittels Thierkohle, filtrirt, lässt erkalten und verdünnt nun vorsichtig mit soviel Wasser, bis eine eben begonnene Trübung der Flüssigkeit durch wenige Tropfen des Lösungsmittels wieder aufgenommen werden kann. Lässt man ruhig stehen, so erhält man auf diese Weise

grosse, nur ganz schwach gefärbte, durchsichtige Tafeln (Ausbeute 5.55 g), die Hr. O. Mühlischlegel zu messen die Güte hatte. Er theilt uns über seinen Befund das Folgende mit:



Krystallsystem: Monoklin.

Beobachtete Formen:

a: Orthopinakoid {100}

b: Basis {001}

c: Klinopinakoid {010}

d: Hemiorthodoma {101}

Gefundene Combination:

abc und abed.

Letztere Combination wurde nur an einem Krystall beobachtet und auch hier war nur eine der beiden Flächen d deutlich ausgebildet. Die Gegenfläche zeigte im Goniometer nur eine Aufhellung des Gesichtsfeldes. An allen anderen Krystallen liess sich die Combination a. b. c wahrnehmen. Die Flächen c waren meist etwas matt und gaben daher z. Th. schwache Reflexe. Die Messungen wurden an vier verschiedenen Krystallen gemacht und ergaben folgende Werthe.

Gemessene Winkel:

$\angle bc = \angle dc$	$\angle ba$	$\angle ab$
90° 34'	67° 20'	112° 11'
89° 37'	67° 37'	112° 49'
90° 29'	67° 25'	112° 52'
89° 56'	67° 11'	112° 33'
89° 59'	67° 34'	112° 28'
89° 53'	67° 8'	112° 53'
89° 37'	67° 16'	112° 42'
89° 40'	67° 33'	112° 30'
Mitte: 89° 56' ± 38"	67° 23' ± 15"	112° 37' ± 26"

Summa 180

$\angle ad : 37' 23$

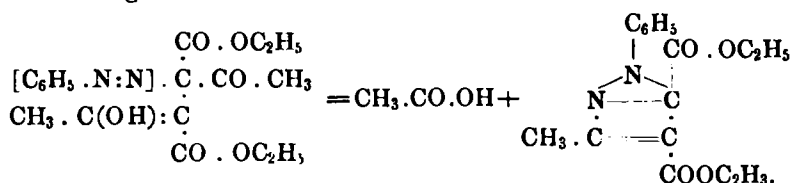
$\angle db : 75° 5'.$

Aus diesen Werthen ergaben sich $\angle \beta = 112° 37'$

a : b : c = 0.6072 : ? : 0.9663.

1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonsäureester schmilzt bei 51½° ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und so gut wie unlöslich in Wasser. Er lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren; das Destillat bleibt lange flüssig, erstarrt indessen schnell durch Einwerfen eines Krystalles. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte leicht auf; giesst man die Lösung dann vorsichtig auf Eis, so scheidet sich der Ester wieder unverändert ab. Er zeigt, in alkoholischer Lösung reducirt, die Knorr'sche Pyrazolinreaction.

Zu demselben Dicarbonsäureester gelangt man, indessen in weniger guter Ausbeute, wenn man den [b. Anilin-azo]-diacetylbernsteinsäureester im Vacuum bis zur beginnenden Reaction erhitzt. Es spaltet sich dabei Essigsäure ab:



Das hinterbleibende Oel wird langsam fest, wenn man es mit einem Krystall impft. Man streicht dann die noch etwas schmierige Masse auf Thonteller, krystallisirt den zurückbleibenden Krystallkuchen aus verdünntem Alkohol um und erhält so die obigen, charakteristischen, bei $50\frac{1}{2}^\circ$ schmelzenden, rhombischen Krystalle.

0.1049 g Sbst.: 0.2431 g CO_2 , 0.0599 g H_2O .

0.1200 g Sbst.: 0.2800 g CO_2 , 0.0650 g H_2O .

0.0691 g Sbst.: 0.1622 g CO_2 , 0.0400 g H_2O .

0.1831 g Sbst.: 0.4273 g CO_2 , 0.0988 g H_2O .

0.2160 g Sbst.: 0.5030 g CO_2 , 0.1174 g H_2O .

0.1675 g Sbst.: 14.6 ccm N (18° , 733 mm).

0.1145 g Sbst.: 9.8 ccm N (15° , 735 mm).

0.1566 g Sbst.: 13.5 ccm N (21° , 733 mm).

0.1767 g Sbst.: 15.4 ccm N (24° , 740 mm).

0.1270 g Sbst.: 10.4 ccm N (20° , 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.29.

Gef. » 63.20, » 6.31, » 9.70.

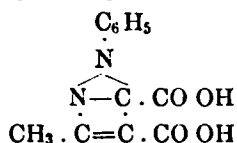
» » 63.63, » 6.01, » 9.68.

» » 63.97, » 6.37, » 9.59.

» » 63.64, » 5.97, » 9.52.

» » 63.51, » 6.03, » 9.12.

1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonsäure,



Durch Verseifen des 1-Phenyl-5-methyl-[isopyrazol]-dicarbonsäureesters mittels wässrigen Alkalie oder verdünnten Mineralsäuren in der Siedehitze erhält man die entsprechende Dicarbonsäure. Man kann indessen auch zu ihr gelangen, wenn man den [b. Anilin-azo]-diacetylbernsteinsäureester am Rückflusskühler mit verdünnter Natronlauge kocht. Es werden dadurch ein Molekül Essigsäure und zwei

Moleküle Alkohol abgespalten. — Die zweibasische Säure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether und krystallisiert, aus ihren verdünnt-alkalischen Lösungen in der Siedehitze gefällt, meist in ganz charakteristischen Kryställchen, die bei 247° schmelzen. Knorr und Laubmann¹⁾, welche durch Oxydation von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure zur 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure gelangten, fanden für diese den Schmp. 198° und als Krystallform: Nadelchen.

Leitet man in die alkoholische Lösung unserer Säure Salzsäure ein, so wird der bei 51.5° schmelzende Ester regeneriert.

Kocht man ihre ammoniakalisch-wässrige Lösung bis zum völligen Verschwinden des Ammoniakgeruches und concentrirt durch langsames Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man das saure Ammoniumsalz²⁾ in schön ausgebildeten rhombischen Tafeln. Aus ihnen gewinnt man durch Umsetzung mit Silbernitrat in der Hitze das Silbersalz von der Formel: $C_{12}H_9N_2O_4 \cdot Ag$.

0.8400 g Sbst.: 0.2500 g Ag.

0.1935 g Sbst.: 0.0590 g Ag.

$C_{12}H_9N_2O_4 \cdot Ag$. Ber. Ag 30.59. Gef. Ag 29.76, 30.49.

Durch Titration mit Natronlauge, in Gegenwart von Phenolphthaleïn, wurde erwiesen, dass unsere Säure, der obigen Formel entsprechend, zweibasisch ist.

0.2070 g Sbst. gebrauchen 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge.

0.3560 g Sbst. gebrauchen 11.1 ccm einer Natronlauge, von welcher 100 ccm = 26.36 ccm norm. sind.

$C_{12}H_8N_2O_4 \cdot Na_2$. Ber. Na 15.86. Gef. Na 15.55, 16.03.

Vier Verbrennungen der Substanz ergaben die folgenden Zahlen:

0.1540 g Sbst.: 0.3295 g CO_2 , 0.1615 g H_2O .

0.1160 g Sbst.: 0.2480 g CO_2 , 0.0430 g H_2O .

0.1072 g Sbst.: 0.2297 g CO_2 , 0.0410 g H_2O .

0.0529 g Sbst.: 0.1135 g CO_2 , 0.0206 g H_2O .

0.1030 g Sbst.: 10.4 ccm N (14°, 735 mm).

0.1416 g Sbst.: 15.3 ccm N (23.6°, 734 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 58.53, H 4.06, N 11.38.

Gef. » 58.35, » 4.41, » 11.48.

» » 58.27, » 4.11, » 11.72.

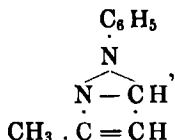
» » 58.40, » 4.29.

» » 58.51, » 4.32.

¹⁾ Diese Berichte 22, 177; Georg Cohn, Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate, S. 166, No. 208.

²⁾ Diese, auf Hydrolyse beruhende Erscheinung wurde von Knorr unter anderen orthoständigen Dicarbonsäuren auch bei der Carbopyrotritisäure und der Dimethylpyrroldicarbonsäure beobachtet. (Diese Berichte 17, 2868; 18, 1563.) — Die wässrige Lösung des primären Salzes reagirt gegen Lakmus sauer.

1-Phenyl-3-methylisopyrazol,



entsteht aus der bei 248° schmelzenden Dicarbonsäure, wenn man aus ihr durch Erhitzen über den Schmelzpunkt vorsichtig Kohlensäure abspaltet, dann bei gewöhnlichem Luftdruck den im Kolben verbleibenden Rest überdestillirt und das Destillat, in welchem sich zuweilen eine geringe Menge krystallisirender Substanz befindet, nochmals bei 744 mm fractionirt. Das gewonnene Oel wird dann mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet. Fractionirt man, so geht die Hauptmenge als dickes, schwach gelblich gefärbtes, nicht erstarrendes Oel von chinolinartigem Geruch bei $255\text{--}265^\circ$ über. Das aus ihm durch längeres Kochen mit Jodmethyl am Rückflusskühler dargestellte Jodmethylat schmolz nach mehrmaligem Auswaschen mit heissem Benzol bei 287° ¹⁾.

Analyse des gelben Oeles:

0.0770 g Sbst.: 0.2145 g CO_2 , 0.0450 g H_2O .

0.2125 g Sbst.: 0.5920 g CO_2 , 0.1190 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$. Ber. C 75.44, H 6.32,
Gef. » 75.47, 75.97, » 6.49, 6.22.

Versetzt man eine nicht zu concentrirte, kalte, wässrig-salzsaure Lösung der Base mit überschüssigem Platinchlorid, so krystallisirt ihr »Platindoppelsalz« in grossen, gelben, derben, gezackten Platten aus, welche scharf bei 198° schmelzen.

Vier Platinbestimmungen ergaben die folgenden Zahlen:

0.1147 g Sbst.: 0.0307 g Pt.

0.1505 g Sbst.: 0.0405 g Pt.

0.1721 g Sbst.: 0.0467 g Pt.

0.1935 g Sbst.: 0.0515 g Pt.

Ber. Pt 26.79. Gef. Pt 26.77, 26.91, 27.14, 26.61.

Ueber die aus anderen Diazoverbindungen und Diacetbernsteinsäureester entstehenden Pyrazolderivate werden wir demnächst weiter berichten.

¹⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 278, 266; Claisen, Ann. d. Chem. 278, 291.