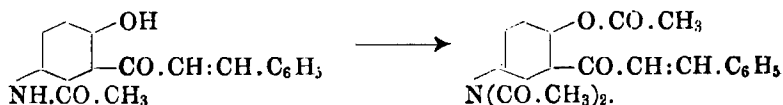


Substanz mit Essigsäureanhydrid im Beisein von entwässertem essigsaurem Natrium, so werden zwei Wasserstoffatome durch je einen Acetylrest ersetzt, und man gelangt so zu der in langen, weissen Nadeln krystallisirenden Acetylverbindung, Schmp. 147°, die sich nicht in Natronlauge löst:



$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 69.04, H 5.2.

Gef. » 68.82, » 5.5.

Dieses Acetylderivat nimmt, in Schwefelkohlenstoff gelöst, leicht ein Molekül Brom auf und geht in das bei 170° schmelzende Dibromid über.

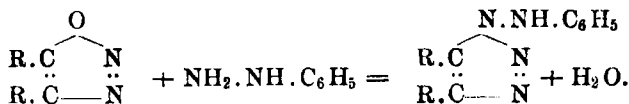
Mit der eingehenden Untersuchung dieser und ähnlicher Substanzen ist Hr. cand. chem. B. Dirks beschäftigt.

Rostock, den 12. Juli 1904.

#### 428. Ludwig Wolff: Ueber Azine von $\beta$ -Ketonsäureestern.

(Eingegangen am 14. Juli 1904.)

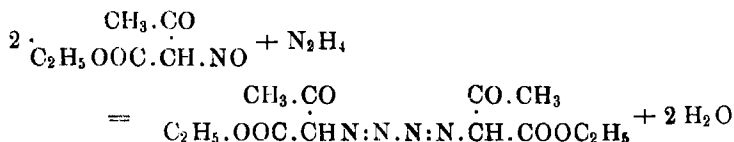
Die Diazoanhydride lassen sich mittels Hydroxylamin, Semicarbazid oder Phenylhydrazin in Abkömmlinge des Triazols überführen<sup>1)</sup>, z. B.:



Auffallender Weise wirkt Hydrazin auf das reine Diazoanhydrid des Acetessigesters unter den gleichen Bedingungen nicht ein, und ich versuchte gelegentlich, ob es möglich sei, die in dem nicht gereinigten Diazoanhydrid enthaltenen Verunreinigungen mittels Hydrazin abzuscheiden und zu bestimmen. Dabei erhielt ich ein einziges Mal eine kleine Menge eines gelben, nach der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_4$  zusammengesetzten Körpers (Schmp. 194°), der, wie sich dann weiter ergab, auch aus Isonitrosoacetessigester und Hydrazin sehr leicht gewonnen werden kann.

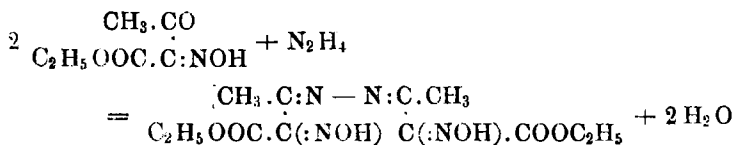
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 325, 129 [1902].

Nach Abschluss einiger mit diesem Körper ausgeführten Versuche wurde mir bekannt, dass derselbe bereits vor zwei Jahren von Betti auf dem gleichen Wege dargestellt und unter dem Namen Bis-diazoacetessigester beschrieben worden ist. Betti<sup>1)</sup> hat dann vor Kurzem über den gleichen Gegenstand eine eingehendere Untersuchung veröffentlicht, deren Resultat bezüglich des Reactionsverlaufes in der Gleichung:



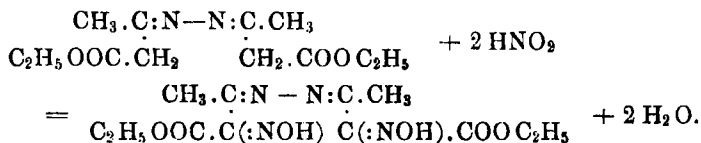
zum Ausdruck gebracht wird.

Ich habe die Verbindung von Anfang an als das Azin des Isonitrosoacetessigesters, entstehend nach der Gleichung:



aufgefasst und gefunden, dass auch Acetessigester und Methylacetessigester mittels Hydrazin in ihre Azine übergeführt werden können. Diese Beobachtung hat mich immerhin überrascht, weil es den Anschein hatte, als ob die  $\beta$ -Ketonsäureester sich den Ketonen nicht analog verhielten<sup>2)</sup>, sondern direct in die Pyrazolone, die Endproducte der Reaction, übergingen. Dass diese Azine bis jetzt unbekannt waren, ist leicht verständlich, wenn man ihre Eigenschaften und die bisher gewählten Versuchsbedingungen berücksichtigt.

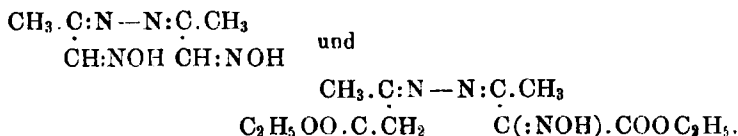
Spricht schon die Uebereinstimmung im Verhalten von Acetessigester und Isonitrosoacetessigester gegen Hydrazin nicht zu Gunsten von Betti's Anschauung, so lässt sich deren Unrichtigkeit auch noch direct beweisen durch den sehr leicht erfolgenden Uebergang des Azins des Acetessigesters in das obige Azin des Isonitrosoacetessigesters mittels salpetriger Säure:



<sup>1)</sup> Gazz. chimica 1904, I, 179; 1902, II, 146.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 39, 132.

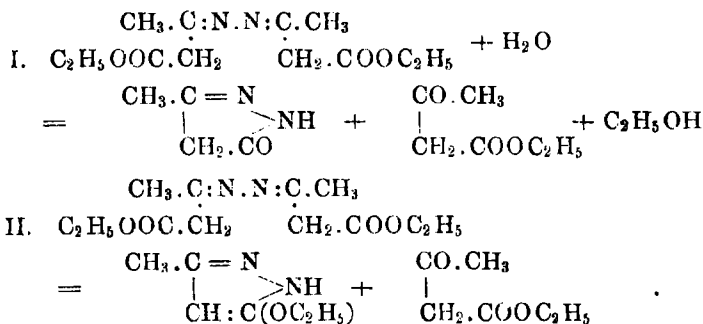
Betti<sup>1)</sup> hat vor einigen Wochen noch zwei andere Verbindungen, das Bisdiazoaceton und den Azodiazobisacetessigester beschrieben, welche nach Anordnung der Versuche durch Einwirkung von Hydrazin auf Isonitrosoaceton beziehungsweise auf ein Gemisch von Acetessigester und Isonitrosoacetessigester entstanden gedacht werden müssen und eine Kette von vier bezw. drei Stickstoffatomen enthalten sollen. Ich habe diese Körper nicht in Händen gehabt, doch kann es nach meinen obigen Ausführungen kaum einem Zweifel unterliegen, dass es sich hier um das Azin des Isonitrosoacetons und das gemischte Azin des Acetessigesters und Isonitrosoacetessigesters handelt:



Bemerkt kann noch werden, dass die von Betti studirten Umsetzungen ihre einfachste Erklärung in dieser Auffassung finden, und dass natürlich einzelnen Abkömmlingen eine andere, im voraus bestimmte Constitution zugeschrieben werden muss.

Die Azine lassen sich sehr leicht in die entsprechenden Pyrazolone und die Acetessigester spalten und können als Zwischenproducte bei der Pyrazolonbildung angesehen werden.

So führt Hydrazin schon in der Kälte das Azin des Acetessigesters quantitativ in Methylpyrazolon über, indem der abgespaltene Acetessigester secundär auf Hydrazin einwirkt. Die gleiche Spaltung erleidet das Azin durch kalte verdünnte Mineralsäure, nur wird hier neben Methylpyrazolon und Acetessigester noch Methyläthoxypyrazol gebildet:



Das Methyläthoxypyrazol entsteht deshalb auch bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Acetessigester.

<sup>1)</sup> Gazz. chem. ital. 1904, I, 201.

Dass das Azin der Isonitrosoacetessigesters durch Säuren in Isonitrosomethylpyrazolon zerlegt wird, ist darnach ohne weiteres verständlich.

Auf dieselbe Spaltungsreaction lassen sich vielleicht auch zwei Umsetzungen zurückführen, welche das Azin des Acetessigesters beim Erhitzen auf 170° und durch kalte Natronlauge erleidet. Beim Erhitzen zersetzt es sich nach der Gleichung:  $C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_8H_8O_2N_2 + 2 C_2H_5OH$  in eine bei 246° schmelzende, schwach saure Verbindung, die auch direct aus Acetessigester und Methylpyrazolon erhalten werden kann. Kalte Natronlauge führt das Azin in eine bei 131° schmelzende Säure über, entsprechend der Gleichung:  $C_{12}H_{20}O_4N_2 + H_2O = C_8H_{10}O_3N_2 + 2 C_2H_5OH$ . Ueber diese Verbindungen werde ich später weitere Mittheilungen folgen lassen.

*Azin des Acetessigesters,*



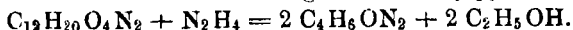
Wenn man 30 g Acetessigester, in 300 g Wasser gelöst, mit einer kalten Lösung von 16.5 g Hydrazinsulfat und 13.5 g entwässerter Soda in 100 g Wasser vermischt, so scheidet sich das Azin alsbald als hellgelbes Oel aus, das meist erst beim Impfen mit etwas krystallisirtem Azin erstarrt. Nach Verlauf von 4—5 Stunden wird die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Natronlauge von den Krystallen abfiltrirt, oder, falls das Azin nicht erstarrt sein sollte, mit Aether extrahirt; das beim Verdunsten des Aethers erhaltliche Oel erstarrt dann bei starker Abkühlung. Die Ausbeute beträgt etwa 22 g. In der Mutterlauge ist etwas 3-Methylpyrazolon (Schmp. 217°) enthalten. Die Verbindung krystallisirt aus warmem, verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 47—48°, löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform und Benzol, etwas weniger leicht in kaltem Alkohol, schwer in Wasser.

0.1548 g Sbst.: 0.3205 g CO<sub>2</sub>, 0.1111 g H<sub>2</sub>O. — 0.1675 g Sbst.: 16.0 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{12}H_{20}O_4N_2$ . Ber. C 56.24, H 7.81, N 10.93.

Gef. » 56.46, » 7.97, » 11.07.

Das Azin giebt keine Eisenchloridreaction, erst nach einiger Zeit tritt in Folge der Spaltung die rothe Farbe auf. Molekulare Mengen des Azins und Hydrazin wirken in kalter, alkoholischer Lösung sehr leicht auf einander ein unter Bildung von 3-Methylpyrazolon:



Aus 2 g Azin wurden 1.4 g (ber. 1.5 g) Methylpyrazolon erhalten, das durch den Schmp. 217° und sein Verhalten identificirt werden konnte.

Gegen Mineralsäuren ist das Azin sehr empfindlich und wird durch sie in Acetessigester, 3-Methylpyrazolon und 3-Methyl-5-äthoxy-

pyrazol gespalten. 6 g Azin wurden mit 24 ccm kalter 2-n. Salzsäure übergossen; die Krystalle verflüssigten sich alabald und gingen im Laufe von einer Stunde in Lösung. Die Flüssigkeit gab an Aether 2.3 g Acetessigester, Sdp. 180°, ab und schied auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge eine anfangs ölige, bald erstarrende Verbindung ab (0.4 g), welche aus Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 66–67° herauskam und sich als identisch mit dem weiter unten beschriebenen 3-Methyl-5-äthoxy-pyrazol erwies. Die ausgeschüttelte Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft; heisser Alkohol entzog dem Rückstand 0.7 g Methylpyrazolon vom Schmp. 217°.

Salpetrigsäure führt das Azin in das Azin des Isonitrosoacetessigesters über (Schmp. 194°).

#### Azin des Methylacetessigesters.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde die Lösung von 9.2 g Hydrazinsulfat und 7.6 g calc. Soda in 500 g Wasser mit 20 g Methylacetessigester versetzt und 10–12 Stunden sich selbst überlassen. Die nur schwach getrübe Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum verdunstet. Zurückblieben 8 g hellgelbes Oel, das nach seinem Verhalten als das Azin angesprochen werden muss, das aber, den Analysen zu Folge, noch einen Fremdkörper enthält, dessen Entfernung aus dem leicht zersetzlichen, auch bei –20° nicht erstarrenden Oel bisher nicht gelingen wollte. Die für Stickstoff und Wasserstoff gefundenen Werthe stimmen ziemlich gut, der Gehalt an Kohlenstoff wurde dagegen um etwa 1.5 pCt. zu niedrig gefunden.

Die Verbindung nimmt in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Eisenchlorid erst nach Verlauf einiger Minuten eine rothe Färbung an und wird bei 170–200° oder durch kalte Natronlauge unter Bildung krystallinischer Producte zersetzt.

In seinem Verhalten gegen kalte verdünnte Salzsäure zeigt das Azin völlige Analogie mit dem Azin des Acetessigesters; es wird in Methylacetessigester, 3.4-Dimethylpyrazolon (Schmp. 268°) und das unten besprochene 3.4-Dimethyl-5-äthoxy-pyrazol (Schmp. 93°) gespalten.

Eine eingehendere Untersuchung des Azins behalte ich mir vor.

#### Azin des Isonitrosoacetessigesters,



Während Betti<sup>1)</sup> diese als Bisdiazoacetessigester bezeichnete Verbindung durch Einwirkung von Hydrazin auf das Reaktionsgemisch

<sup>1)</sup> Gazzetta chim. ital. 1902, II, 146.

von salpetriger Säure und Acetessigester dargestellt hat, ging ich von reinem Isonitrosoacetessigester aus.

Wenn man die kalte Lösung von 10 g des Oxims in 100 g Wasser mit 4.5 g Hydrazinsulfat und 2 g calc. Soda, in 200 g Wasser gelöst, vermischt, so scheiden sich alsbald gelbe Blättchen aus, deren Gewicht nach 24-stündigem Stehen der Flüssigkeit 5.5–6 g beträgt. Die Mutterlauge scheidet im Verlauf von 2–3 Tagen noch eine weitere Menge derselben Substanz ab, welcher aber, wie schon die rothe Farbe ihrer Lösung in Soda erkennen lässt, etwas 4-Isonitroso-3-methylpyrazolon beigemischt ist.

Das Azin ist in den gebräuchlichen Solventien, namentlich in Wasser, schwer löslich und krystallisirt aus der 4-fachen Menge kochenden Alkohols in gelben Täfelchen, welche bei 194° unter langsamer Gasentwicklung schmelzen. Es wird von überschüssiger Soda-lösung, leichter von Natronlauge, mit hellgelber Farbe aufgenommen und daraus durch Salzsäure unverändert ausgefällt.

0.1870 g Sbst.: 0.3150 g CO<sub>2</sub>, 0.0968 g H<sub>2</sub>O. — 0.1638 g Sbst.: 26.2 ccm N (19°, 735 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 45.86, H 5.73, N 17.83.  
Gef. » 45.94, » 5.74, » 17.77.

Dieselbe Verbindung lässt sich auch erhalten, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung des Azins des Acetessigesters mit der berechneten Menge (2 Mol.) Natriumnitritlösung und sodann mit Essigsäure und Salzsäure versetzt. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt; Schmp. 194°.

0.1494 g Sbst.: 22.6 ccm N (19°, 752 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 17.83. Gef. N 17.50.

Das Azin wird durch kalte Mineralsäuren langsam, beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure sehr rasch zersetzt unter Bildung des bekannten

#### 4-Isonitroso-3-methylpyrazolons,

welches deshalb auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Azins des Isonitrosoacetessigesters auftritt. Dieses Oxim wird am einfachsten aus Methylpyrazolon und salpetriger Säure gewonnen<sup>1)</sup> und ist von Betti<sup>2)</sup> kürzlich auf beiden Wegen dargestellt worden.

Die Verbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in gelben Nadeln, welche beim ziemlich raschen Erhitzen bei 232° unter Bräu-

<sup>1)</sup> Curtius, Journ. für prakt. Chem. 50, 512.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 1904, I, 179.

nung lebhaft hoch gehen<sup>1)</sup> und aus einem wechselnden Gemisch von wasserfreier und wasserhaltiger Substanz bestehen. Beim Abkühlen ihrer bei 20° gesättigten, wässrigen Lösung auf 0° krystallisirt sie einheitlich mit 1 Mol. Wasser, das bei 105° leicht entweicht; doch erreicht man keine absolute Gewichtsconstanz.

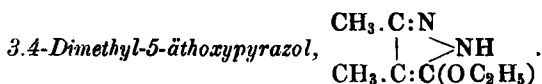
$C_4H_5O_2N_3 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  12.41, N 23.96.

Gef. » 12.33, » 29.05.

$C_4H_5O_2N_3$ . Ber. C 37.79, H 3.92, N 33.07.

Gef. » 33.02, » 3.98, » 33.13.

Auf die Beschreibung des Oxims kann ich in anbetracht der ausführlichen und exacten Angaben von Betti verzichten.



Diese Verbindung entsteht bei halbstündigem Erhitzen einer Lösung von 20 g Hydrazinsulfat in 300 g Wasser mit 20 g Methylacetessigester und kann aus der mit Natronlauge schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt werden; die Ausbeute beträgt nur 3.5—4 g. Daneben bildet sich noch 3.4 Dimethylpyrazolon, zu dessen Gewinnung man die mit Essigsäure angesäuerte Lösung zur Trockne eindampft und den Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt.

Das Dimethyläthoxy-pyrazol krystallisirt aus warmem, verdünntem Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 93°.

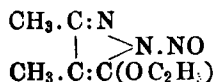
0.1738 g Sbst.: 0.3815 g  $\text{CO}_2$ , 0.1370 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1377 g Sbst.: 24.2 ccm N (20°, 750 mm).

$C_7H_{12}ON_2$ . Ber. C 60.0, H 8.57, N 20.0.

Gef. » 59.86, » 8.75, » 20.2.

Leicht löslich in Aether, Alkohol und Salzsäure, weniger leicht in Wasser, nicht in Natronlauge.

Die Lösung der Verbindung in *n*. Salzsäure (1 Mol.) scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit (1 Mol.) die Nitrosoverbindung:



in Form eines gelben Oeles aus, das in Aether aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt wurde. Beim Verdunsten des

<sup>1)</sup> Der von Curtius ursprünglich angegebene Schmp. 194° ist von Betti berichtigt worden; eine Richtigstellung ist indessen, was Betti nicht bekannt sein konnte, schon in einer früheren, dem Heidelberger Laboratorium entstammenden Arbeit enthalten (P. Gutmann: Ueber den Hydrazimonocarbon-ester, Dissertation 1903).

Aethers hinterblieb die Verbindung als hellgelb gefärbte Krystallmasse vom Schmp. 34°.

0,1517 g Sbst.: 0.2786 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O. — 0.1526 g Sbst.: 33 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 49.70, H 6.51, N 24.85.

Gef. » 50.0, » 6.32, » 25.0.

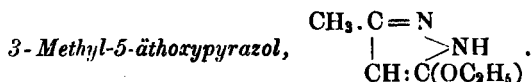
Die Krystalle besitzen einen eigenartigen, nicht angenehmen Geruch und sind in Aether, Alkohol, Chloroform leicht löslich; sie werden von Natronlauge nicht gelöst und kaum verändert. Kalte verdünnte Salzsäure spaltet die Verbindung sehr leicht in Dimethyläthoxypyrazol und salpetrige Säure.

3.4 Dimethylpyrazolon kommt aus kochendem Wasser in kleinen farblosen Prismen heraus, welche sich von 250° an gelblich färben und bei 268° schmelzen. Nach den Angaben von v. Rothenburg<sup>1)</sup> soll der Schmelzpunkt bei 249° liegen.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 53.56, H 7.14, N 25.0.

Gef. » 53.29, » 7.22, » 25.2.

Schwer löslich in Aether und Wasser, etwas leichter in Alkohol leicht in Salzsäure und überschüssiger Soda. Tiefrothe Eisenchloridfärbung.



Wenn man gleiche Theile Acetessigester und Hydrazinsulfat, in der 15-fachen Menge Wasser gelöst,  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Lösung mit Natronlauge alkalisch macht, so lassen sich mittels Aether 5 g Methyläthoxypyrazol ausziehen. Daneben entsteht noch das von Curtius schon dargestellte 3-Methylpyrazolon (Schmp. 217°).

Das Methyläthoxypyrazol löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Salzsäure, ziemlich leicht in Aether und Wasser, nicht in Natronlauge; es krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln mit dem Schmp. 66—67°.

0.1810 g Sbst.: 0.3808 g CO<sub>2</sub>, 0.1317 g H<sub>2</sub>O. — 0.1255 g Sbst.: 24.2 ccm N (13°, 757 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 57.14, H 7.92, N 22.22.

Gef. » 57.34, » 8.09, » 22.52.

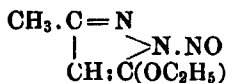
Die Verbindung ist gegen Natronlauge und heisse verdünnte Säuren sehr widerstandsfähig und wird durch Schwefelsäure bei 140—150° zu 3-Methylpyrazolon (Schmp. 217°) verseift.

<sup>1)</sup> Journ. für pract. Chem. 52, 40.



In der Lösung des salzsauren Salzes erzeugt Goldchlorid eine ölige Fällung, Quecksilberchlorid einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

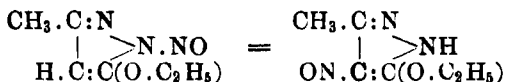
Wenn man die Lösung der Verbindung in *n*.-Salzsäure (1 Mol.) mit Natriumnitrit (1 Mol.) versetzt, so fällt, wie beim Dimethyläthoxypyrazol, auch hier das entsprechende Nitrosamin:



als gelbes Oel aus, das beim Abkühlen zu hellgelben Krystallen (Schmp. 40°) erstarrt. Auf die Analyse musste leider verzichtet werden, weil die Verbindung sich leicht in eine ölig harzige, später wieder krystallinisch werdende dunkle Masse zersetzt<sup>1)</sup>. Steht sie somit im Gegensatz zu dem beständigen Nitrosamin des Dimethyläthoxypyrazols, so ähnelt sie Letzterem wieder so sehr, — Geruch, Unlöslichkeit in Natronlauge, Spaltbarkeit durch Salzsäure in Methyläthoxypyrazol und salpetrige Säure — dass an der angegebenen Constitution kaum gezweifelt werden kann.

Leicht löslich in Aether, Benzol und kaltem Alkohol mit hellgelber Farbe, schwer in Wasser.

Charakteristisch für das Nitrosamin ist, dass es sich in Lösung ausserordentlich leicht, entsprechend der Gleichung:



in das isomere Nitrosoproduct umlagert, das in zwei krystallinischen Modificationen, einer blaugrün und einer eigenthümlich violett gefärbten, aufzutreten vermag. Die grüne Verbindung hat mir in völlig einheitlichem Zustand nicht zur Verfügung gestanden; sie schmolz bei etwa 100° unter Gasentwicklung und wird von Alkohol und Aether mit grünblauer Farbe, von kohlensaurem Natrium mit rother Farbe aufgenommen und verwandelt sich spontan in die andere Form.

Die Umlagerung des Nitrosamins erfolgt schon durch kaltes Wasser, rascher durch warmes Wasser oder Alkohol, wobei die Lösungen eine grüne Färbung annehmen; beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt dann hauptsächlich die violette Form. Kalte Natronlauge löst das Nitrosamin sehr langsam auf; setzt man dann zu der rothen auf 0° abgekühlten Lösung vorsichtig Salzsäure, so findet Farbumschlag zu Grün statt, und es krystallisiren violette und grüne Krystalle neben einander aus.

<sup>1)</sup> Diese Versuche wurden im Hochsommer ausgeführt.

Ueber die Beziehungen beider Körper kann ich vorerst nichts Sicheres aussagen; vielleicht ist die grüne Form monomolekular, die andere dimolekular.

Die stabile, sogenannte violette Modification erhält man beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus heissem Benzol in Form von feinen, zu Kugeln vereinigten Nadelchen, welche eine schwer zu beschreibende, grau-violette Farbe besitzen und bei  $126-127^{\circ}$  unter langsamer Gasentwicklung zu dunklem Oel schmelzen.

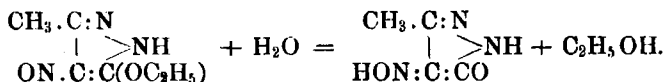
0.1532 g Subst.: 0.2621 g  $\text{CO}_2$ , 0.0845 g  $\text{H}_2\text{O}$ . -- 0.1499 g Subst.: 35.6 ccm N ( $22^{\circ}$ , 755 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. C 46.45, H 5.80, N 27.10.

Gef. » 46.65, » 6.10, » 27.30.

Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether und Wasser; die Lösungen sind grün gefärbt. Kohlensaures Natrium nimmt die Verbindung leicht auf mit rother Farbe, die bei Zusatz von Salzsäure in Grün und dann in Gelb umschlägt.

Sehr empfindlich ist die Substanz gegen kalte, selbst sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, welche die Verseifung zu Isos-nitrosomethylpyrazolon (Schmp.  $232^{\circ}$ ) bewirken:



Hrn. Dr. H. Kopitzsch, welcher mich bei der Ausführung einzelner Versuche bereitwilligst unterstützte, spreche ich hierfür mein besten Dank aus.

Jena, 12. Juli 1904.

#### 429. Alfred Coehn und Stefan Jahn: Ueber elektrolytische Reduction der Kohlensäure.

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

Das Studium der Reduction organischer Substanzen hat durch Verwendung des elektrischen Stromes in mehrfacher Hinsicht Förderung erfahren. Die individuellen Verschiedenheiten der für bestimmte Fälle geeigneten Reductionsmittel haben sich zum grossen Theil auf Unterschiede des Potentials zurückführen lassen. Dem entsprechend gelang es, lediglich durch Abstufung des Kathodenpotentials von demselben Ausgangsmaterial verschiedene Reductionsstufen gesondert zu erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges konnte durch Beachtung der Stromstärke bei bestimmtem Gehalt an Depolarisator