

erscheinen sämtliche stärkeren Linien des Intervalls deutlich. Danach ist die Existenz eines Bandes in diesem Gebiete so gut wie ausgeschlossen; Gleiches dürfte vom Phenyltrimethylammoniumchlorid gelten, weshalb auch auf die Wiedergabe des Bandes in Fig. 1 verzichtet wurde. Nach allem sind aber auch die schmalen Bänder beim Anilin-chlorhydrat zweifelhaft geworden; zur endgültigen Entscheidung dieser Frage sollen die beschriebenen, ziemlich mühsamen Versuche auch auf die Chlorhydrate einiger Anilinbasen ausgedehnt werden.

506. Ernst Muckermann: Über die Bildung von Nitroso-pyrazolidonen und Pyrazolonen aus Hydraziden ungesättigter Säuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Von primären Hydraziden ungesättigter Säuren ist bis jetzt nur Fumar-hydrazid bekannt geworden, das mit salpetriger Säure in normaler Weise das entsprechende Fumarazid liefert. Hr. Geheimrat Curtins hatte die Güte, mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu überlassen. Die unerwarteten Ergebnisse bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Hydrazide ungesättigter einbasischer Säuren veranlaßt mich, darüber in Kürze zu berichten.

Zimtsäure- und Crotonsäureester liefern mit Hydrazinhydrat die entsprechenden primären Hydrazide; Zimtsäure-hydrazid, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, bildet eine weiße, schön krystallisierende Substanz, während Crotonsäure-hydrazid, $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, nur als dicker Sirup erhalten werden konnte. Mit Salzsäure entstehen aus beiden Hydraziden normale salzsaure Salze und mit Aldehyden und Ketonen gut krystallisierende Kondensationsprodukte in der für primäre Hydrazide charakteristischen Weise.

Dagegen gelingt es nicht, mit salpetriger Säure die erwarteten Azide zu erhalten, obgleich nach neuesten Untersuchungen von Forster¹⁾ Cinnamoylazoimid, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot N_3$, auf anderem Wege durch Einwirkung von Natriumazid auf Zimtsäurechlorid leicht dargestellt werden kann. Läßt man auf die wäßrige Lösung der salzsäuren Salze Natriumnitrit einwirken, so scheiden sich in beiden Fällen

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 437.

schwer lösliche krystallinische Niederschläge ab, die keinerlei Eigenschaften von Aziden besitzen, sondern das Verhalten von Nitrosoverbindungen zeigen; so erhält man beim Kochen mit Natronlauge kein Stickstoffnatrium, dafür aber mit Säuren, ja selbst beim längeren Erhitzen mit Alkohol Stickoxyd und außerdem sehr deutlich die Liebermannsche Reaktion. Die Substanzen zeigen endlich ausgeprägt saure Eigenschaften, indem sie von verdünnten Alkalien leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. Den Analysen zufolge enthalten sie ein Molekül Wasser mehr als die erwarteten Azide, $R.CO.N_3$, und besitzen also die empirische Zusammensetzung von Nitrosohydraziden $R.CO.N(NO).NH_2$. Als solche aber sollten die erhaltenen Körper analog den Nitrosoverbindungen alkylierter Hydrazine mit Benzaldehyd Benzal-nitrosohydrazone¹⁾ und ferner mit Säuren oder Alkalien Azide bzw. deren Spaltungsprodukte liefern: sie kondensieren sich aber nicht mit Benzaldehyd und liefern weder mit Säuren noch mit Alkalien Azide bzw. Stickstoffwasserstoff. Dieses Verhalten und der Umstand, daß die bisher untersuchten primären Hydrazide mit salpetriger Säure stets Azide und niemals Verbindungen obiger Zusammensetzung liefern, weisen darauf hin, daß das abweichende Verhalten des Zimtsäure- und Crotonsäurehydrazids auf das Vorhandensein der Doppelbindung zurückgeführt werden muß und bei der Einwirkung von salpetriger Säure an Stelle der erwarteten Azidbildung Ringschluß eingetreten ist.

Knorr²⁾ hat aus Zimtsäure oder Zimtsäureester und Phenylhydrazin 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon erhalten. v. Rothenburg³⁾ ließ Hydrazinhydrat auf Zimtsäureester einwirken und erhielt ein dickes Öl, das nur geringe Neigung zum Krystallisieren zeigte. Kurze Zeit später stellte v. Rothenburg⁴⁾ durch Erwärmen von Acrylsäure und Hydrazinhydrat Pyrazolidon dar.

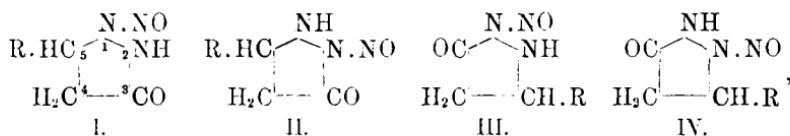
Nach den Analysen des bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Zimtsäurehydrazid erhaltenen Körpers ist eine NO-Gruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms in das Molekül eingetreten, sonst aber kein Wasserstoff bei der Reaktion verloren gegangen. Wenn somit die Substanz $C_9H_9O_2N_3$ unter Ringschließung entstanden ist, so muß in ihr ein Pyrazolidon vorliegen, und zwar wäre der Körper als ein Nitroso-phenylpyrazolidon aufzufassen.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2561 [1900]. ²⁾ Diese Berichte **20**, 1107 [1887].

³⁾ Diese Berichte **20**, 2059 [1893].

⁴⁾ Diese Berichte **26**, 2972 [1893]; Journ. f. prakt. Chem. **51**, 72 [1895].

Für ein *N*-Nitroso-phenylpyrazolidon kommen vier Formeln ($R = C_6 H_5$) in Betracht:

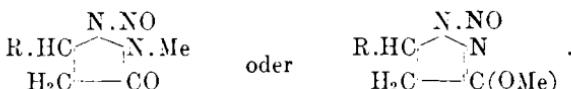


von denen sich I und II von einem **3**-Pyrazolidon, III und IV von einem mit diesem identischen **5**-Pyrazolidon ableiten, während andererseits I und IV, sowie II und III identisch sein müssten.

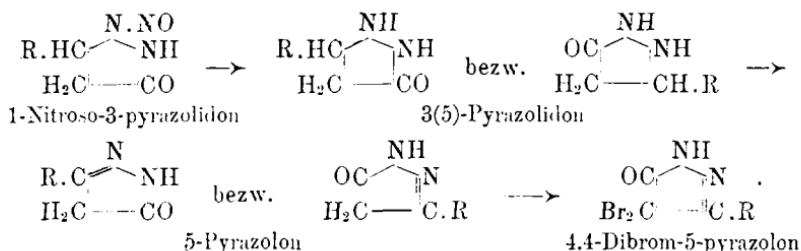
Nach früheren Untersuchungen zeigen 1-Phenyl-**3**-pyrazolidone saure Eigenschaften unter dem acidifizierenden Einfluß des Carbonyls auf die benachbarte Imidogruppe, 1-Phenyl-**5**-pyrazolidone sind dagegen infolge der größeren Entfernung der beiden Gruppen basisch. Das von mir erhaltene Nitrosopyrazolidon besitzt nach dem vorigen ausgesprochen sauren Charakter und würde somit gleichfalls die Atomgruppierung $-\text{CO}-\text{NH}-$ (I bezw. IV) aufweisen, wobei die an Stelle von Phenyl eingetretene Nitrosogruppe die saure Natur des Körpers noch erhöht. Die Auffassung als 1-Nitroso-5-phenyl-**3**-pyrazolidon im Sinne von I steht im Einklang mit der Formulierung des von Knorr aus Zimtsäure oder Zimtsäureester und Phenylhydrazin gewonnenen, um 2 Atome Wasserstoff ärmeren 1,5-Diphenyl-**3**-pyrazolons.

Der aus Crotonsäure-hydrazid und salpetriger Säure entstehende Körper ist entsprechend als 1-Nitroso-5-methyl-**3**-pyrazolidon zu bezeichnen.

Beide Nitrosopyrazolidone bilden leicht lösliche Ammoniumsalze, die in wäßriger Lösung mit Schwermetallsalzen schwer lösliche Niederschläge liefern. Diese Salze entsprechen der allgemeinen Formel ($R = C_6 H_5$ bezw. CH_3):

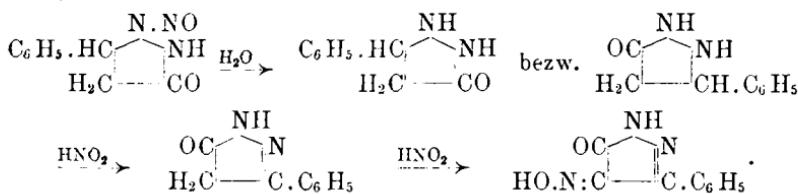


Behandelt man die Nitrosopyrazolidone in Eisessig mit Brom, so erfolgt unter Abspaltung der Nitrosogruppe Oxydation des Pyrazolidons zum Pyrazolon, welch letzteres weiter in Monobrom- bzw. Dibrom-pyrazolon übergeht:



Beim Kochen von 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon mit konzentrierter Salzsäure entsteht unter völliger Auflösung des Ringes Zimtsäure. Bei kurzem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird dagegen Phenyl-isonitroso-pyrazolon erhalten.

Bei dieser merkwürdigen Reaktion wandert also die Nitrosogruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff unter gleichzeitigem Übergang einer echten Nitroso- in eine Isonitrosoverbindung. Der Reaktionsverlauf ist jedenfalls folgendermaßen zu erklären: Zunächst wird die Nitrosogruppe hydrolytisch abgespalten, ein Teil der so entstehenden salpetrigen Säure oxydiert darauf das 3-Pyrazolidon zu einem 5-Pyrazolon, welch letzteres endlich durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure in normaler Weise in 4-Isonitroso-3-phenyl-5-pyrazolon übergeht:



Aus Zimtsäurehydrazid analog der von Knorr angegebenen Darstellung von 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon aus Cinamylphenylhydrazin, durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum ohne oder mit Anwendung von Kontaktsubstanzen ein Phenylpyrazolidon bzw. -pyrazolon zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen.

Die beschriebenen Versuche werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt; die ausführliche Veröffentlichung der erhaltenen Resultate wird an anderer Stelle erfolgen.

Experimentelles.

Zimtsäure-hydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH.CO.NH.NH}_2$.

100 g Zimtsäureester werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 60 g absolutem Alkohol und 30 g Hydrazinhydrat versetzt. Es tritt eine kaum merkbare Reaktion ein, nur färbt sich die klare Mischung

vorübergehend gelb. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wird ein Teil des Alkohols abdestilliert. Aus dem dickflüssigen Reaktionsprodukt fallen nach dem Erkalten bei längerem Stehen weiße, filzige, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die beim Abkühlen im Kältegemisch sich rasch vermehren und den ganzen Inhalt des Kolbens durchsetzen. Die Krystallmasse wird abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man noch eine zweite und dritte Krystallisation, so daß die Ausbeute an Rohprodukt im Durchschnitt 48—50 g beträgt, entsprechend 52.1—54.3% der Theorie. Der Körper wird aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 101°. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1610 g Sbst.: 0.3950 g CO_2 , 0.0927 g H_2O . — 0.1730 g Sbst.: 0.4229 g CO_2 , 0.1001 g H_2O . — 0.1327 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1858 g Sbst.: 28.4 ccm N (19°, 756 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (162). Ber. C 66.77, H 6.17, N 17.28.
Gef. » 66.91, 66.66, » 6.39, 6.42, » 17.59, 17.47.

Zimtsäurehydrazid ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, besonders beim Erwärmen; in heißem absolutem Alkohol löst es sich etwa 1:1.5 zu einer gelb gefärbten, dicken Flüssigkeit, aus der beim Erkalten der größere Teil des Hydrazids wieder ausfällt.

Salzaures Zimtsäure-hydrazid, $\text{C}_8\text{H}_5\text{CH:CH.CO.NH.NH}_2\text{HCl}$.

Eine Lösung von 20 g Zimtsäurehydrazid in 30 ccm heißem Alkohol wird durch Eiswasser schnell abgekühlt und, sobald die Ausscheidung des Hydrazids beginnt, etwa 75 ccm absolut-alkoholischer Salzsäure hinzugefügt. Die klare Mischung trübt sich schon nach kurzer Zeit unter allmählicher Abscheidung kleiner Krystalle des gebildeten Chlorhydrates. Nach eintätigigem Stehen des Kolbens in Eiswasser ist die Flüssigkeit von einem dicken Krystallbrei durchsetzt. Dieser wird abgesaugt und mit wenig alkoholischer Salzsäure gewaschen. 20 g Hydrazid liefern im Durchschnitt 22—23 g salzaures Salz, entsprechend einer Ausbeute von 89.7—93.8% der Theorie.

0.1429 g Sbst.: 17.9 ccm N (19°, 758 mm). — 0.1748 g Sbst.: 0.1280 g AgCl (mit AgNO_3 gefällt). — 0.1790 g Sbst.: 0.1320 g AgCl (mit AgNO_3 gefällt).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$ (198.5). Ber. N 14.10, Cl 17.88.
Gef. » 14.36, » 18.10, 18.21.

Salzaures Zimtsäurehydrazid färbt sich gegen 190° gelb und schmilzt bei 201° unter Aufschäumen. Von Wasser wird das Salz spielend aufgenommen; in Alkohol und Äther ist es dagegen schwer löslich. Der schneeweisse Körper hält sich längere Zeit unverändert.

Benzal-Zimtsäure-hydrazid, $C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot N\cdot CH\cdot C_6H_5$.

1.6 g Zimtsäurehydrazid werden in 25 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, etwa 50 ccm Wasser bis zur eben eintretenden Trübung und darauf 1.0 g Benzaldehyd hinzugefügt. Nach dem Ansäuern mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure und kräftigem Schütteln fällt das Kondensationsprodukt allmählich in hellgelben Flocken aus. Die Substanz wird nach eintägigem Stehen abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt sintert gegen 170° und schmilzt bei 180° . Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der gleiche Schmelzpunkt beobachtet. Ausbeute 1.8 g. In Alkohol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich, wenig löslich in Äther, nahezu unlöslich in Wasser.

0.1419 g Sbst.: 14.2 ccm N (17° , 750 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$ (250). Ber. N 11.20. Gef. N 11.47.



5 g salzaures Zimtsäurehydrazid werden in 50 ccm Wasser gelöst und in Eiswasser gekühlt; darauf lässt man tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 1.8 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zufließen. Auf Zusatz des ersten Tropfens der Nitritlösung entsteht eine Trübung, die aber sofort verschwindet. Erst nachdem etwa ein Drittel des Natriumnitrits zugegeben ist, beginnt die Abscheidung eines hellgelben Körpers. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 4.3—4.5 g Rohprodukt. Auf dem Platinblech verbrennt der Körper mit rußender Flamme, im Capillarrohr erhitzt, wird er gegen 115° gelb und schmilzt bei 127 — 128° unter Zersetzung. Schon in verdünntem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge ist die Verbindung in der Kälte spielend löslich und fällt beim Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure unverändert aus. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0.1652 g Sbst. (Rohprodukt): 0.3475 g CO_2 , 0.0711 g H_2O . — 0.1674 g Sbst. (aus Alkohol umkristallisiert): 0.3501 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.1905 g Sbst. (aus Alkohol umkristallisiert): 0.3955 g CO_2 , 0.0873 g H_2O . — 0.1142 g Sbst. (Rohprodukt): 21.8 ccm N (19° , 751 mm). — 0.1794 g Sbst. (umkristallisiert): 33.5 ccm N (16° , 764 mm). — 0.1582 g Sbst. (Rohprodukt in $NaOH$ gelöst, mit HCl ausgefällt): 29.8 ccm N (17° , 758 mm).

$C_9H_9O_2N_3$ (191).

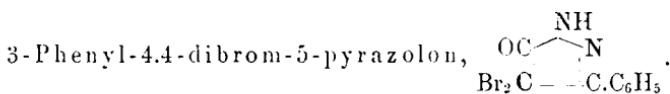
Ber. C 56.60, H 4.71, N 21.99.
Gef. » 57.36, 57.04, 56.62, » 4.78, 4.70, 5.09, » 21.68, 21.89, 21.80.

1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon ist in Wasser verhältnismäßig schwer löslich. Erhitzt man die Substanz mit Wasser nur kurze Zeit zum Kochen und filtriert ab, so fallen nach einiger Zeit feine, weiße Krystallnadeln aus. Bei längerem Erhitzen der wässrigen Lösung aber

färbt sich die Flüssigkeit unter teilweiser Zersetzung allmählich rotbraun. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Substanz beim Erhitzen mit Alkohol, in dem sie bedeutend leichter löslich ist. Kleinere Mengen werden beim raschen Arbeiten aus der alkoholischen Lösung unverändert wieder zurückgehalten. Bei längerem Kochen am Rückflußkühler aber erfolgt Zersetzung unter Auftreten roter Dämpfe, die beim Öffnen desselben das ganze Rohr erfüllen. In Äther wie auch in Benzol und Ligroin ist die Substanz wenig löslich.

Die konzentrierte, wässrige oder alkoholische Lösung gibt mit einer Reihe von Metallsalzlösungen schwer lösliche Fällungen; so erhält man mit Eisenchlorid einen braunroten Niederschlag — in verdünnter Lösung färbt sich die Mischung violett bis rotbraun —, mit Kupfersulfat eine blaugrüne und mit Chlorbarium eine weiße Fällung.

Nitrosophenylpyrazolidon spaltet mit Säuren die Nitrosogruppe leicht ab; so entwickelt die Substanz mit Eisessig bereits in der Kälte langsam Gas, das sich an der Luft braun färbt. Die Verbindung zeigt auch die Liebermannsche Reaktion sehr deutlich.



2 g Nitrosophenylpyrazolidon werden fein zerrieben, unter Eiskühlung mit 20 ccm Eisessig versetzt und darauf 2.5 g Brom in 5 ccm Eisessig, ebenfalls unter guter Kühlung, in kleinen Portionen eingebracht. Unter Erwärmung und Entwicklung von Stickoxyden, die besonders am Schluß der Reaktion auftreten, geht die Substanz in Lösung. Auf Zusatz von einigen ccm Natronlauge fallen aus der tief dunkelroten Flüssigkeit orangegelbe Krystallblättchen vom Schmp. 197° aus. Ausbeute 2.8 g.

Versetzt man die dunkelrote Flüssigkeit anstatt mit Natronlauge mit viel Wasser, so erhält man die Bronilverbindung als citronengelbes Krystallpulver. Das Rohprodukt wurde beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (2:1) in derben, orangegelben, eigentlich scharf riechenden Krystallen vom Schmp. 198° gewonnen.

Für ein nach der Vorschrift von v. Rothenburg aus 3-Phenylpyrazolon dargestelltes Vergleichspräparat wurde gleichfalls der Schmp. 198° gefunden, während v. Rothenburg 189° angibt.

0.1291 g Sbst: 0.1612 g CO₂, 0.0253 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 751 mm). — 0.1987 g Sbst.: 0.2324 g AgBr (Carius).

C₉H₆ON₂Br₂ (318). Ber. C 33.96, H 1.88, N 8.80, Br 50.28.

Gef. » 34.05, » 2.17, » 8.93, » 49.77.

Einwirkung von Mineralsäuren auf 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon.

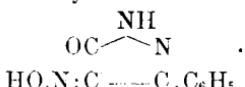
I. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure.

2 g Nitrosophenylpyrazolidon wurden mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure 3—4 Minuten gekocht. Die Substanz ging zunächst unter lebhaftem Aufschäumen und reichlicher Bildung von Stickoxyden klar in Lösung. Dann aber schieden sich aus der gelbroten Flüssigkeit blättrige Krystalle ab, die sich beim Erkalten noch beträchtlich vermehrten. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.35 g.

Die Substanz enthielt keinen Stickstoff und krystallisierte aus heißem Wasser in glänzenden Schüppchen. Diese erwiesen sich durch alle Eigenchaften — saure Reaktion, Leichtlöslichkeit in verdünnter Natronlauge, Schmp. 133° — als identisch mit Zimtsäure.

II. Einwirkung von verdünnter heißer Schwefelsäure.

Bildung von 3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon,



2 g Nitrosophenylpyrazolidon wurden mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.06) einige Minuten aufgekocht, bis die anfangs sehr lebhafte Gasentwicklung nachgelassen hatte. Aus der klaren, dunkelroten Lösung fiel bei längerem Stehen ein Gemenge rot gefärbter Nadeln und einer ölichen Substanz aus, welch letztere beim Abkühlen mit Eis zum größten Teil erstarrte. Das Produkt wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser in Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und die dunkelrote Lösung in etwa 100 ccm Wasser eingetragen. Hierbei schieden sich feine, gelbrote Nadeln ab, die bei 178° schmolzen. Ausbeute 0.25 g. Die Verbindung ist in Natronlauge mit tiefroter Farbe leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Essigsäure in hellgelben Nadeln unverändert wieder ausgeschieden.

0.1173 g Sbst.: 0.2464 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 23.1 ccm N (19°, 756 mm).

C₉H₇O₂N₃ (189). Ber. C 57.14, H 3.70, N 22.22.
Gef. » 57.28, » 3.95, » 22.16.

Die Verbindung ist identisch mit dem bereits von v. Rothenburg¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 3-Phenylpyrazolon dargestellten 4-Isonitroso-3-phenylpyrazolon, für das der Schmp. 184° bzw. 188° angegeben ist.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 27 [1895].

Bei längerem Kochen von Nitrosophenylpyrazolidon mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich nach dem Erkalten ein rotes, in Natronlauge lösliches Öl, aus dem sich aber kein Isonitrosokörper isolieren lässt.

Crotonsäure-hydrazid, $\text{CH}_3\text{CH:CH.CO.NH.NH}_2$.

30 g Crotonsäureester werden in 30 g absolutem Alkohol gelöst und darauf die berechnete Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Man erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade und entfernt im Vakuum-exsiccator den Alkohol und das überschüssige Hydrazin. Der Rückstand, eine Flüssigkeit von sirupartiger Konsistenz, konnte weder durch längeres Stehenlassen im Vakuum, noch durch Abkühlen in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden. Da das Rohprodukt bei längerem Erhitzen im Vakuum bei Wasserbadtemperatur sich zersetzt, war es nicht möglich, die Substanz ganz rein zu erhalten; die Analysenwerte waren daher ungenau.

0.2429 g Sbst.: 60.2 ccm N (16°, 757 mm). — 0.1813 g Sbst.: 43.5 ccm N (20°, 757 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_2$ (100). Ber. N 28.00. Gef. N 28.78, 27.35.

Salzsäures Crotonsäure-hydrazid, $\text{CH}_3\text{CH:CH.CO.NH.NH}_2\text{, HCl}$.

Eine Lösung von 10 g Crotonsäurehydrazid in 10 ccm absolutem Alkohol wurde unter guter Abkühlung mit 50 ccm eiskalter, alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit fallen kleine, strahlig angeordnete Nadeln aus. Der Niederschlag wird nach eintägigem Stehen abgesaugt, mit wenig alkoholischer Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Salz besitzt eine schneeweisse Farbe und schmilzt unter Aufschäumen bei 173°. Ausbeute 12 g, entsprechend 87.9 % der Theorie. In Wasser ist das Salz spiend löslich, in Alkohol schwerer.

0.1502 g Sbst.: 26.4 ccm N (19°, 765 mm). — 0.1440 g Sbst.: 25.6 ccm N (17°, 767 mm). — 0.2360 g Sbst.: 0.2474 g AgCl (mit AgNO_3 gefällt).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$ (136.5). Ber. N 20.51, Cl 25.97.
Gef. » 20.34, 20.82, » 25.92.

Salzsäures Crotonsäurehydrazid ist wenig beständig. An der Luft zerfließt es sehr bald zu einer schmierigen Masse. Selbst im Exsiccator hält es sich nur kurze Zeit; die feinen Nadeln verwandeln sich unter teilweiser Zersetzung in eine klebrige Masse.

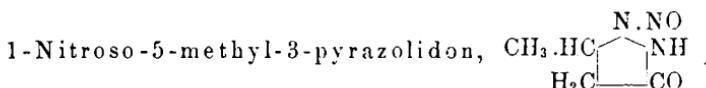
Benzal-Crotonsäure-hydrazid, $\text{CH}_3\text{CH:CH.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$

2.0 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Crotonsäurehydrazid wurden in einem Reagensglase mit 2.2 g Benzaldehyd versetzt. Das Gemisch erwärmte sich stark und erstarrte nach einigen Minuten zu einer hellgelben, festen Masse. Es gelang in keiner Weise, die Verbindung aus einem der üblichen Solvenzien, wie Alkohol, Äther,

Ligroin umzukristallisieren. In Alkohol und Wasser war sie spielend, in heißem Äther ziemlich leicht löslich, schied sich aber beim Erkalten der ätherischen Lösung nur in milchigen Tropfen wieder ab. Zur Entfernung überschüssigen Benzaldehyds und etwa entstandenen Benzaldazins wurde die fein zerriebene Masse mit einigen ccm Äther durchgeschüttelt, dann abgesaugt und getrocknet. Schmp. 72°. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 1.3 g.

0.1338 g Sbst.: 17.3 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$ (188). Ber. N 14.89. Gef. N 14.75.



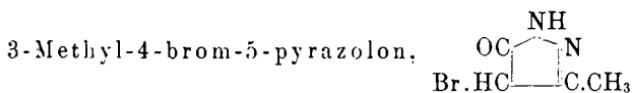
Man überschichtet eine Lösung von 5 g salzaurem Crotonsäurehydrazid in der gleichen Menge Wasser mit 20 ccm Äther und lässt unter Eiskühlung eine Lösung von 2.7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser langsam tropfenweise zufließen. Sobald etwa die Hälfte des Nitrits zugegeben ist, beginnt die Ausscheidung glänzender, weißer Blättchen. Nach beendigter Reaktion lässt man das Kölbchen noch einige Minuten in Eiswasser stehen, saugt die Krystalle ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser und dann mit Alkohol und Äther nach. Ausbeute durchschnittlich 3.0—3.8 g. Die Substanz schmilzt bei 131° unter Aufschäumen.

War das salzaure Salz frisch bereitet, so verlief die Reaktion ruhig; hatte es hingegen mehrere Tage gestanden, so trat bereits mit dem ersten Tropfen der Nitritlösung stürmische Stickstoffentwicklung ein, während zugleich die Ausbeute an Nitrosomethylpyrazolidon wesentlich geringer war.

0.1940 g Sbst.: 0.2635 g CO_2 , 0.0937 g H_2O . — 0.1149 g Sbst.: 31.5 ccm N (17°, 769 mm).

$C_4H_7O_2N_3$ (129). Ber. C 37.20, H 5.42, N 32.55.
Gef. » 37.04, » 5.36, » 32.20.

Nitrosomethylpyrazolidon ist in Wasser, mit dem es sich aber schwer benetzt, leicht löslich, schwerer in Alkohol und Äther und gleicht im chemischen Verhalten ganz dem früher beschriebenen Nitrosopheuylpyrazolidon. Bei längerem Kochen mit Alkohol beobachtet man auch hier Entwicklung von Stickoxyden. In Natronlauge und Ammoniak ist die Substanz ebenfalls leicht löslich, fällt aber nur aus konzentrierten Lösungen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wieder aus. Die wässrige oder alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kirschrot; die Verbindung zeigt deutlich die Liebermannsche Reaktion.



1.3 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Nitrosomethylpyrazolidon werden mit 5 ccm Eisessig versetzt und unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 3.5 g Brom in 5 ccm Eisessig so langsam zugegeben, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Die dunkelrote Lösung hinterläßt beim Verdunsten im Vakuum einen krystallinischen, an der Luft aber leicht zerfließlichen Rückstand. Ausbeute 2.9 g. Beim Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure fallen bereits nach kurzer Zeit sechsseitige, farblose, dicke Täfelchen aus, die bei 182° schmelzen; die Menge der reinen Substanz betrug 1.2 g. 3-Methyl-4-brom-5-pyrazolon zeigt einen eigentümlich scharfen Geruch, der namentlich beim Erwärmen mit Wasser hervortritt.

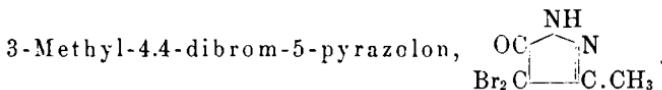
0.1874 g Sbst.: 0.1882 g CO_2 , 0.0502 g H_2O . — 0.2366 g Sbst.: 33.6 ccm N (22°, 755 mm). — 0.1606 g Sbst.: 0.1690 g AgBr (Carius).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_2\text{Br}$ (177). Ber. C 27.11, H 2.82, N 15.82, Br 45.19.
Gef. » 27.38, » 2.97, » 15.97, » 44.78.

Zum Vergleich wurde die seither noch nicht beschriebene Verbindung aus 3-Methyl-pyrazolon gewonnen, das nach dem Verfahren von Curtius und Jay¹⁾ dargestellt war. Eine Mischung von 1 g Methylpyrazolon mit 5 ccm Eisessig wird unter Kühlung allmählich mit 1.6 g Brom in 5 ccm Eisessig versetzt und die entstehende hellrote Flüssigkeit im Vakuum eingedunstet. Der krystallinische Rückstand gab, wie oben aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, 1.1 g reines Methylmonobrompyrazolon vom Schmp. 182° .

0.1770 g Sbst.: 24.8 ccm N (19°, 756 mm). — 0.2007 g Sbst.: 0.2120 g AgBr (Carius).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_2\text{Br}$ (177). Ber. N 15.82, Br 45.19.
Gef. » 16.02, » 44.95.



1.29 g der Nitrosoverbindung wurden mit 5 ccm Eisessig versetzt, unter Kühlung 4.5 g Brom in 2 ccm Eisessig allmählich zugegeben und längere Zeit geschüttelt. Die dunkelrote, essigsäure Lösung wurde mit 150 ccm Wasser vermischt, worauf sofort nahezu weiße Krystallnadeln vom Schmp. 132° ausfielen. Die Substanz krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in kurzen, monoklinen Säulen von gleichem Schmp. 132° und zeigt ähnlich dem Monobromprodukt einen eigentümlich scharfen Geruch.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 52 [1889].

0.1795 g Sbst.: 0.1255 g CO₂, 0.0292 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 17.9 ccm N (18°, 758 mm). — 0.2100 g Sbst.: 20.8 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1785 g Sbst.: 0.2631 g AgBr (Carius).

C₄H₄ON₂Br₂ (256). Ber. C 18.75, H 1.56, N 10.93, Br 62.50.
Gef. » 19.06, » 1.80, » 11.08, 11.04, » 62.72.

v. Rothenburg¹⁾ hat bereits ein (4)-Dibrom-(3)-methylpyrazolon durch Einwirkung von Brom auf Methylpyrazolon bei Gegenwart von Eisessig dargestellt, das aber nach seinen Angaben hellgelb ist und bei 182° schmilzt. Ich bereitete darum auch auf diesem Wege Dibrommethylpyrazolon und fand für die so erhaltene farblose Substanz den gleichen Schmp. 132°, wie für die aus 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolon gewonnene Verbindung.

0.2436 g Sbst.: 23.6 ccm N (20.749 mm). — 0.1892 g Sbst.: 0.2789 g AgBr (Carius).

C₄H₄ON₂Br₂ (256). Ber. N 10.93, Br 62.50.
Gef. » 10.92, » 62.74.

507. K. Brand: Die elektrochemische Reduktion von Kondensationsprodukten der Aldehyde mit Aminen.

(Eingegangen am 2. August 1909.)

O. Fischer und seine Schüler²⁾ haben gezeigt, daß man sekundäre Amine in bequemer Weise durch Reduktion der entsprechenden Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Aminen mit Hilfe von Natrium oder Natriumamalgam und absolutem Alkohol erhalten kann:



Wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit ist diese Methode für präparative Zwecke von größter Bedeutung geworden.

Über die elektrochemische Reduktion von Aldehyd-Amin-Kondensationsprodukten liegen außer in zwei Patentschriften keine Angaben in der Literatur vor. Nach dem D. R. P. Nr. 143197 werden Kondensationsprodukte von Aldehyden und Ammoniak oder Aminen, in 50-proz. Schwefelsäure gelöst, bei 0° kathodisch zu Aminen reduziert. Da die Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins von verdünnten Mineralsäuren³⁾ leicht in ihre Komponenten gespalten werden:



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 37 [1895].

²⁾ Diese Berichte **19**, 748 [1886]; Ann. d. Chem. **241**, 328 ff. [1887].

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 391 [1904]. Auch 50-proz. Schwefelsäure spaltet Benzylidenanilin — selbst bei 0° — noch in erheblichem Maße. Eine noch höhere Schwefelsäure-Konzentration als 50% anzuwenden, dürfte aber überhaupt unzweckmäßig sein.