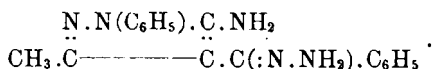


Hydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amino-pyrazols,



Dieses wurde durch 24-stündiges Erhitzen des 5-Aminopyrazols (B. 36, 524 ff. [1903]) mit überschüssiger Hydrazinhydratlösung im Rohre bei 140—150° als eine glasige, geschmolzene Masse erhalten, die, aus verdünntem Eisessig krystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 276—277° darstellte. Das Hydrazon ist löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Ausbeute quantitativ.

0.1470 g Sbst.: 0.3760 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 30.7 ccm N (21°, 760.5 mm).

C₁₇H₁₇N₅. Ber. C 70.06, H 5.886, N 24.05.

Gef. » 69.76, » 5.68, » 24.36.

β-Naphthol-Farbstoff des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amino-pyrazols.

Die diazotierte, stark salzsaure Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amino-pyrazols gibt mit einer alkalischen β-Naphthollösung einen dunkelroten, krystallinischen Farbstoff, der, aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch krystallisiert, rote, grünlich schillernde Nadeln vom Schmp. 164° darstellt, die in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löslich und in Wasser unlöslich sind.

0.0744 g Sbst.: 8.3 ccm N (10°, 748 mm).

C₂₇H₂₀N₄O₂. Ber. N 12.95. Gef. N 13.745.

109. Otto Diels: Zur Kenntnis des Kohlensuboxyds.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April 1917.)

Zu der soeben erschienenen Mitteilung der HHrn. Alfred Stock und Hugo Stoltzenberg¹⁾: »Über die Darstellung des Kohlensuboxyds aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd« möchte ich mir einige kurze Bemerkungen gestatten.

Zweifelloos ist es erstrebenswert, bei sehr einfach gebauten und darum besonders interessanten Verbindungen die physikalischen Konstanten mit einem möglichst hohen Grad von Genauigkeit zu bestimmen, und ich will gerne anerkennen, daß die von den erwähnten Autoren nach einem neuen originellen Verfahren gefundene Zahl von

¹⁾ B. 50, 498 [1917].

—111.3° für den Schmelzpunkt des Kohlensuboxyds wahrscheinlich zuverlässiger ist, als der von mir früher gefundene Wert. Ich hatte diesen seinerzeit mit Hilfe eines an siedendem Äthylen korrigierten Pentan-Thermometers zu —107—108° bestimmt.

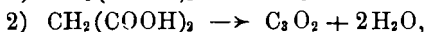
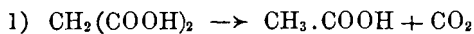
Auch das gebe ich ohne weiteres zu, daß die Methode der Trennung von Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd durch das von Stock¹⁾ empfohlene Verfahren der Tensionsmessung eine vollkommenere Trennung der Gase ermöglicht und damit die Mengen von Kohlensuboxyd restlos zu isolieren gestattet, die während der Reaktion tatsächlich als Gas entweichen.

Dagegen bin ich nicht der Ansicht, daß durch die zuletzt erwähnte Modifizierung meines Verfahrens die Ausbeuten in dem Maße steigen, daß man von einer wesentlichen Verbesserung sprechen könnte.

Alle die Momente, worauf es bei der Darstellung des Kohlensuboxyds hauptsächlich ankommt, vor allem auch die möglichst schnelle Entfernung des einmal entstandenen Kohlensuboxyds aus dem mit dem heißen Phosphorperoxyd gefüllten Entwicklungskolben sind bereits von mir und meinen Mitarbeitern erkannt und experimentell berücksichtigt worden. Allerdings sind sie uns zum Teil so selbstverständlich erschienen, daß wir neben der genauen Beschreibung der Versuchsbedingungen noch einen besonderen Hinweis darauf für überflüssig hielten.

Wir²⁾ erhielten mit unserer aus den einfachsten Laboratoriumsgeräten zusammengesetzten Apparatur aus 50 g Malonsäure ohne besondere Vorsichtsmaßregel 5—6 g reines Kohlensuboxyd, während die HHrn. Stock und Stoltzenberg bei ihren speziell auf die Erzielung möglichst hoher Ausbeuten gerichteten Versuchen aus der gleichen Menge von Malonsäure 8.2 g Kohlensuboxyd darstellen konnten.

Die Frage, ob bei der Zersetzung der Malonsäure durch heißes Phosphorperoxyd von den beiden mit einander konkurrierenden Reaktionen:



wie wir für wahrscheinlich hielten, die erstere überwiegt, oder nach Ansicht der HHrn. Stock und Stoltzenberg die zweite, halte ich auch nach ihren Resultaten durchaus nicht für entschieden. Ich zweifle vielmehr nicht daran, daß hierbei viele Faktoren, vor allem die schnellere oder langsamere Erhitzung der Reaktionsmasse, die Beschaffenheit des Phosphorperoxyds und anderes von wesentlicher Bedeutung sind.

¹⁾ B. 47, 154 [1914].

²⁾ B. 41, 3430 [1908].

Die Angaben über das Verhalten des Kohlensuboxyds gegen Wasser sowie bei der Autopolymerisation bedeuten keine Erweiterung unserer Kenntnisse des Kohlensuboxyds, denn bereits in der 1. Mitteilung darüber konnte ich gemeinschaftlich mit B. Wolf¹⁾ zeigen, daß das Oxyd von Wasser mit Leichtigkeit in Malonsäure zurückverwandelt wird, und die Untersuchung des Polymeren spielt in den Veröffentlichungen mit B. Wolf wie auch mit G. Meyerheim²⁾ eine wesentliche Rolle. Besonders eingehend ist das Phänomen in der letzteren behandelt.

Daß ich die Erforschung des zweifellos hochinteressanten, rot gefärbten Polymeren bisher noch nicht weiter fördern konnte, liegt an rein äußeren Umständen. Sobald wieder günstigere Zeitverhältnisse eingetreten sind, gedenke ich das Studium des Kohlensuboxyds selbst und auch des Polymeren fortzusetzen. Ich darf wohl den Wunsch äußern, mir die beabsichtigte umfassende Bearbeitung auch fernerhin überlassen zu wollen.

¹⁾ B. 39, 696 [1906]. ²⁾ B. 40, 355 [1907].