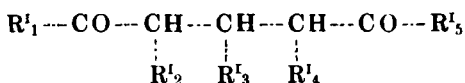


Sie stellt ein Pyrrol dar, in welchem ein Methinradikal durch 3werthigen Stickstoff ersetzt ist. Ich nenne diese hypothetische Base daher Pyrazol und das oben erwähnte Produkt der Vereinigung von Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin dem entsprechend Methylphenylpyrazolcarbonsäureester.

Diketone der Formel II:



sind zur Zeit nicht bekannt. Es bieten sich indess verschiedene Wege zu ihrer Darstellung.

Ich habe bereits Versuche angestellt solche durch Condensation von Aldehyden mit 2 Molekülen Acetessigester und durch Einwirkung von Methylen und Benzalchlorid auf Natracetessigester darzustellen, um ihre Einwirkung auf Aminbasen zu studiren.

Ueber den Erfolg dieser Versuche hoffe ich bald Näheres berichten zu können.

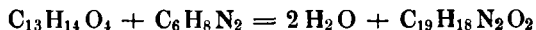
Das weitere Studium des Diacetbernsteinsäureesters behalte ich mir vor.

49. Ludwig Knorr und Albert Blank: Ueber die Einwirkung des Benzoylacetessigesters auf Phenylhydrazin. ¹⁾

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Der eine von uns hat bei der Condensation von Benzoylacetessigester mit Phenylhydrazin einen Körper von der empirischen Formel $C_{19}H_{18}N_2O_2$ erhalten, der also durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus je einem Moleküle beider Componenten nach der Gleichung

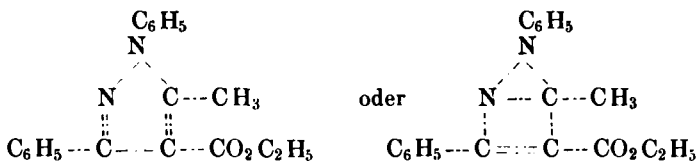


entstanden ist.

¹⁾ Der Direktion der Fabrik »Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning« sage ich auch an dieser Stelle besten Dank für die Liberalität, mit welcher sie mir wiederholt grössere Quantitäten Phenylhydrazin zur Verfügung stellte.

Wir haben dieses interessante Condensationsprodukt eingehend studirt und dabei gefunden, dass es den Carbonsäureester einer tertiären Base darstellt. Seine Bildung kann also nur in der Weise stattgefunden haben, dass die beiden Keton-Sauerstoffe des Benzoylacetessigesters mit den drei am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatomen des Hydrazins und einem Methylene-Wasserstoff als Wasser ausgetreten sind.

Dem Körper kommt demnach eine der beiden Formeln zu



wobei die Stellung von Methyl und Phenyl natürlich unentschieden bleibt.

Der Körper erscheint demnach als Derivat eines Pyrrols, in welchem eine Methinradical durch dreiwertigen Stickstoff ersetzt ist. Wir nennen denselben deshalb Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester. Durch Verseifung wird daraus die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure erhalten, welche über den Schmelzpunkt erhitzt Kohlensäure abgibt und in's Methyldiphenylpyrazol übergeht.

Wir wollen diese Körper im Folgenden kurz beschreiben.

Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester.

Zur Darstellung dieses Körpers erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig.

46 Gewichtstheile Phenylhydrazin wurden allmählich zu 100 Theilen Benzoylacetessigesters hinzugefügt. Die Masse erwärmt sich stark und trübt sich sofort durch Ausscheidung von Wasser. Nach kurzer Zeit scheidet die Reaktionsmasse den Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester in Krystallen ab, welche mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Mutterlauge scheidet nach Vermischen mit Aether bei längerem Stehen in offenen Gefässen noch eine weitere Krystallisation des Körpers ab.

Der aus Alkohol oder starker Essigsäure umkrystallisirte Ester schmilzt bei 121—122° und gab bei der Analyse auf die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ stimmende Zahlen

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	74.85	74.26	—	74.51 pCt.
H	5.96	6.07	—	5.85 "
N	—	—	9.46	9.15 "

Der Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäureester ist löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Aether, Ligroin und starken Säuren. Durch Zusatz von Wasser wird er aus saurer Lösung gefällt. Besonders schön krystallisiert er aus Alkohol, Aether, Ligroin und starker Essigsäure.

In Wasser und Alkali ist er unlöslich. Vorsichtig erhitzt scheint er unzersetzt zu destillieren.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wird er glatt in die Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäure übergeführt.

Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde der Ester mit überschüssigem starkem alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, bis sich eine Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübte. Bei Anwendung von 20—30 g Ester nimmt die Verseifung etwa eine Viertelstunde in Anspruch.

Ist die Lösung sehr concentrirt, so scheidet sich gegen Ende der Verseifung das Kalisalz der Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäure in schönen derben Krystallen aus.

Nach Verdünnen mit Wasser und Wegkochen des Alkohols fällt verdünnte Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung die Methyl-diphenylpyrazoldicarbonsäure in Flocken aus, die beim Erwärmen sofort krystallinisch werden.

Wird reiner Ester verseift, so wird auch die Säure sofort rein erhalten.

Sie besitzt den Schmelzpunkt 205° und gab bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$
C	73.73	73.38 pCt.
H	5.41	5.04 »
N	9.97	10.07 »

Die Säure löst sich leicht in Alkali, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol und krystallisiert aus Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure. Sie löst sich auch in concentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. In Wasser und verdünnten Säuren ist sie unlöslich.

Sie bildet Salze von der Zusammensetzung $C_{17}N_2O_2H_{13}M^1$. Das Ammoniaksalz wird durch Auflösen in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniaküberschusses gewonnen. Bei längerem Kochen zerfällt es unter Ausscheidung der Säure. Durch Umsetzung des Ammoniaksalzes wurden Salze von Silber, Uran, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt und Quecksilber als weisse, in hübschen Nadelchen krystallisirende Niederschläge erhalten.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser.

Das bei der Verseifung des Esters gewonnene, oben beschriebene Kalisalz, gab analysirt die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N_2O_2H$
K	14.3	13.71 pCt.

Das Silbersalz ist lichtbeständig, schmilzt bei 222° und enthält

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}N_2O_2Ag$
Ag	28.00	28.05 pCt.

Wird dasselbe mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich der Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester zurück.

Methyldiphenylpyrazol.

Wird die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure einige Zeit auf 240 bis 260° erhitzt, so verliert sie ein Molekül Kohlensäure und verwandelt sich in Methyldiphenylpyrazol, ein dickflüssiges Oel, das bei 750 mm Druck bei 335° unzersetzt destillirt.

Das Destillat erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	81.66	82.30	—	82.05 pCt.
H	6.13	6.20	—	5.98 »
N	—	—	11.92	11.97 »

Das Methyldiphenylpyrazol ist eine schwache, tertiäre Base, es ist indifferent gegen salpetrige Säure und liefert mit Jodmethyl eine Jodammoniumverbindung von der Formel $C_{17}H_{17}N_2J$.

30procentige Salzsäure zerstört die Base erst bei Temperaturen über 250° .

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, destillirt, wie schon erwähnt, bei 355° , bei 750 mm Druck, und schmilzt bei 63° . Die Salze der Base krystallisiren meistens gut, sie werden alle durch Wasser zerlegt.

Hydrochlorat, Nitrat sind leicht löslich in verdünnten Säuren, aus starken Säuren krystallisiren sie in hübschen Nadelchen. Das Hydrochlorat liefert mit den meisten Metallchloriden schön krystallisirende Doppelsalze. Die Doppelsalze mit Zinkchlorid, Quecksilberchlorid und Zinnchlorür krystallisiren aus Salzsäure in linealförmigen Krystallen, das Platindoppelsalz in orangerothern Nadeln, welche mit Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Alkali getrocknet zwischen 160 — 200° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $(C_{16}H_{14}N_2)_2PtCl_6 + 1aq$ haben.

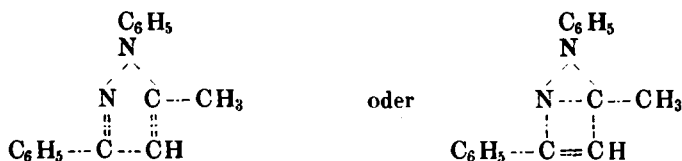
	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	42.81	—	—	—	—	43.00 pCt.
H	3.72	—	—	—	—	3.36 »
Pt	—	21.76	21.57	—	—	21.72 »
H ₂ O	—	—	—	1.90	1.95	2.01 »

Sie verlieren ihr Krystallwasser erst bei 130°.

Das getrocknete Salz gab die Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	22.22	22.17 pCt.

Dem Methyl-diphenylpyrazol kommt, wie oben ausgeführt wurde, eine von den folgenden Constitutionsformeln zu:



Jodmethylat des Methyl-diphenylpyrazols.

Das Methyl-diphenylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr 6 Stunden auf 110° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde durch Kochen mit schwefeliger Säure entfärbt und nach dem Wegkochen des Alkohols mit Alkali versetzt. Es schied sich das Jodmethylat als rasch erstarrendes Oel ab, das mit Wasser gewaschen und durch Fällen aus Alkohol durch Aether gereinigt wurde. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 187° und besitzt die Zusammensetzung C₁₇H₇N₂J.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	54.41	54.44	—	54.26 pCt.
H	4.54	4.69	—	4.52 »
N	—	—	7.52	7.45 »

Das Jodmethylat ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkali, Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, löslich in Alkohol und Chloroform, kommt aus Alkohol durch Aether in feinen verästelnden Nadeln.

Beim Erhitzen zerfällt es in die Componenten. Durch Silberoxyd wird es in wässriger Lösung in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt. Das Chloroplatinat dieser Base krystallisiert aus Salzsäure in schönen orangerothen Nadeln, welche bei 241° schmelzen und die Zusammensetzung (C₁₇H₁₈N₂O)₂PtCl₆ besitzen.

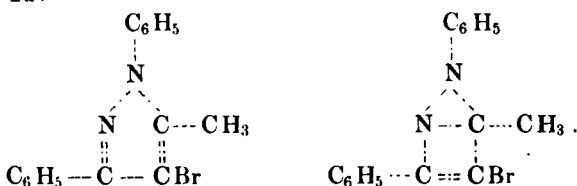
	Gefunden	Berechnet
Pt	21.00	20.66 pCt.

Methyldiphenylpyrazolbromid.

Fügt man zur Lösung des Methyldiphenylpyrazols in Chloroform 2 Atome Brom, so verschwindet die Farbe des Broms und nach dem Wegkochen des Chloroforms erhält man das Bromid als erstarrendes Oel. Dasselbe wurde mit schwefeliger Säure gewaschen und durch Fällen aus Alkohol mit Wasser gereinigt. Das Bromid löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Es besitzt den Schmelzpunkt 75° und die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_2Br$.

	Gefunden	Berechnet
C	61.42	61.34 pCt.
H	4.12	4.15 »
Br	25.29	25.56 »

Dem Bromid kommt wohl eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zu:



Auf die Carbonsäure und ihren Ester ist Brom ohne Einwirkung.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali kann der Verbindung das Brom nicht entzogen werden.

Reduktion des Methyldiphenylpyrazols.

Das Methyldiphenylpyrazol wird von sauren Reduktionsmitteln gar nicht angegriffen. Bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entstehen Spuren einer reducirten Base, die leicht durch eine charakteristische Rothfärbung mit salpetriger Säure nachgewiesen werden kann. Es gelang uns, diese Verbindung glatt durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung des Methyldiphenylpyrazols zu gewinnen.

Wir verfahren zweckmässig in folgender Weise:

In die siedende, alkoholische Lösung des Methyldiphenylpyrazols wurde ein grosser Ueberschuss von metallischem Natrium allmählich eingetragen. Aus der alkoholischen Lösung wurde die reducirte Base durch Wasserzusatz als rasch erstarrendes Oel gefällt.

Sie wurde aus Aether in prächtigen, mehrere Centimeter langen Prismen krystallisirt erhalten, welche den Schmelzpunkt 109° und die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	81.05	81.36 pCt.
H.	6.95	6.78 „
N	11.98	11.86 „

Die Base ist demnach ein Dihydromethyldiphenylpyrazol.

Sie ist löslich in starken Säuren, krystallisirt aus Aether, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkali.

Die Base ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

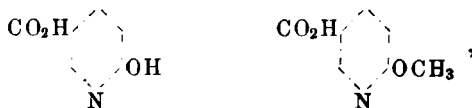
In der sauren Lösung des Dihydromethyldiphenylpyrazols erzeugt salpetrige Säure, ähnlich wie beim Indol, eine intensiv carminrothe Färbung, durch welche sich die geringsten Spuren der Base leicht nachweisen lassen. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkali. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird die Base in ein blaugrünes Harz verwandelt, das sich in Eisessig und Chloroform mit smaragdgrüner Farbe löst. Die Bildung dieses Harzes scheint auf einer Oxydation der Base zu beruhen, da auch durch Einwirkung von Platinchlorid, Eisenchlorid u. s. w. solches Harz gebildet wird.

Ueber die Constitution des Dihydromethyldiphenylpyrazols hoffen wir bald weiter berichten zu können.

50. H. v. Pechmann: Zur Constitution der aus Cumalinsäure entstehenden Pyridinderivate.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 31. Januar 1885; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vor Kurzem beschriebene, durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäureäther entstehende Oxynicotinsäure¹⁾ geht bei der Behandlung mit Jodmethyl und Kali in eine methyirte Säure über, welche sich als identisch mit der Säure erwiesen hat, die auch durch Einwirkung von Methylamin auf Cumalinsäure gewonnen werden kann. Bei Aufrechthaltung der für die Oxynicotinsäure und die methyirte Oxynicotinsäure angenommenen Formeln:



¹⁾ H. v. Pechmann und W. Welsh, diese Berichte XVII, 2384.