

Constitution sich in das isomere wirkliche Oxypyridin (Hydroxypyridin) resp. dessen Derivate umsetze, und dass umgekehrt unter gewissen Umständen Hydroxypyridin sich bilden mag, das sich leicht in das obige Oxypyridin (die offenbar stabilere der beiden isomeren Formen) verwandelt.

Das Methoxypyridin lässt sich leicht, schon durch starkes Erhitzen, in die isomere Verbindung überführen, und giebt mit Jodwasserstoff neben Jodmethyl wieder dasselbe Oxypyridin, von dem ursprünglich ausgegangen wurde.

Die genauere Darlegung unserer einschlägigen wie auch einer Anzahl anderer Versuche, die bereits abgeschlossen sind, wird in einer demnächst in den Monatsheften für Chemie erscheinenden Abhandlung folgen, in der, auf Experimente gestützt, auch das Verhältniss von Chelidonsäure zur Komansäure erklärt werden wird.

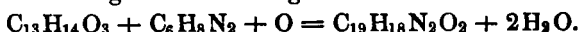
182. Ludwig Knorr und Albert Blank: Ueber die Einwirkung von Acetbenzalessigester auf Phenylhydrazin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In der Absicht, über die bei der Chinizinbildung verlaufende Reaction näheren Aufschluss zu gewinnen, haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Condensationsprodukte des Acetessigesters mit Aldehyden¹⁾ studirt und sind dabei zu folgendem bemerkenswerthen Resultate gelangt.

Acetbenzalessigester und Phenylhydrazin reagiren schon in der Kälte im Sinne folgender Gleichung:



Das Produkt der Reaction ist isomer mit dem kürzlich von uns durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf Phenylhydrazin gewonnenen Methylphenylpyrazolcarbonsäureester²⁾ und zeigt mit diesem in seinem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit. Dasselbe erwies sich ebenfalls als ein Säureester. Durch Verseifung erhielten wir daraus eine Carbonsäure, welche bei höherer

¹⁾ Claisen und Matthews; Ann. Chem. Pharm. 218, 170.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 311.

Temperatur ein Molekül Kohlensäure verliert und in eine schwache tertiäre Base übergeht. Auch diese Körper zeigen mit den entsprechenden früher beschriebenen Pyrazolderivaten eine so überraschende Aehnlichkeit, dass wir beide Reihen von Produkten als Angehörige einer Körperklasse ansehen müssen.

Wir schlagen daher für die neugewonnenen Körper die Namen: Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester, Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäure und Iso-methyldiphenylpyrazol vor¹⁾.

Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester.

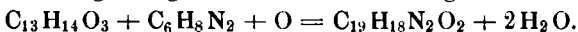
Ein Gewichtstheil Phenylhydrazin wurde unter guter Kühlung zu zwei Theilen Acetbenzalessigester hinzugefügt. Die Reaktionsmasse wurde zur Entfernung des ausgeschiedenen Wassers mit wenig Aether aufgenommen. Nach etwa eintägigem Stehen schied die ätherische Lösung eine reichliche Menge des Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureesters in grossen gutausgebildeten Krystallen ab. Aus der Mutterlauge liessen sich durch Verdunsten des Aethers in offenen Gefässen weitere Krystallisationen des Körpers gewinnen.

In den letzten Mutterlauge fanden wir stets Benzylidenphenylhydrazin, dessen Menge von der bei der Reaktion eingehaltenen Temperatur abzuhängen scheint. Bei einem Versuche, bei welchem das Reaktionsgemisch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden war, erhielten wir ausschliesslich Benzylidenphenylhydrazin.

Der aus Alkohol umkrystallisirte Ester schmilzt bei 110° und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{19}H_{18}N_2O_2$ stimmende Zahlen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	74.29	74.48	74.23	74.51 pCt.
H	5.98	6.03	6.09	5.85 »

Seine Bildung erfolgt demnach im Sinne folgender Gleichung:



Ueber den Verlauf dieser merkwürdigen Reaction können wir zur Zeit noch keinen sicheren Aufschluss geben.

Dieselbe erinnert an die von E. Fischer und Tafel²⁾ beschriebene Bildung der Indazolessigsäure aus Hydrazinzimmtsäure und Aethylindazolessigsäure aus Aethylhydrazinzimmtsäure.

¹⁾ Ob die Isomerie beider Reihen durch eine verschiedene Atomverketzung der zu Grunde liegenden Pyrazolkerne, ähnlich wie in Indazol und Isindazol oder durch die verschiedene Stellung der substituierenden Gruppen bedingt ist, hoffe ich durch das Studium der Einwirkungsprodukte von Acetylacetessigester und Aethylidenacetessigester auf Phenylhydrazin entscheiden zu können.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227. 303.

Diese Analogie in den Bildungsweisen beider Körperklassen erscheint um so bemerkenswerther, als die Pyrazole wahrscheinlich in derselben nahen Beziehung zu den Indazolen stehen, wie Pyrrol zum Indol.

Der Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, sowie in starken Säuren.

Durch Zusatz von Wasser wird er aus saurer Lösung gefällt. Aus Alkohol, Aether oder Ligroin lässt er sich gut umkrystallisiren. Er ist unlöslich in Wasser und Alkali. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali lässt er sich glatt in die

Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäure

umwandeln.

Dieselbe fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung in Flocken aus, welche nach kurzer Zeit krystallinisch werden.

Durch Ausfällen mit Wasser aus der Lösung in Eisessig wurde ein Präparat gewonnen, das bei 194° unter lebhafter Kohlensäureabgabe schmolz und bei der Analyse die Zahlen gab:

Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$
73.39	73.38 pCt.
5.29	5.04 »

Die Säure theilt die Eigenschaften ihres früher beschriebenen Isomeren, ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in concentrirten Säuren, Alkali, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Sie bildet Salze von der Zusammensetzung $C_{17}H_{14}N_2O_2M'$. Die Salze der meisten Schwermetalle sind weisse schwer lösliche Niederschläge, die der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser.

Die Alkalisalze werden aus der wässrigen Lösung durch überschüssiges Alkali in flimmernden Kryställchen ausgefällt.

Iso-metyldiphenylpyrazol.

Die Iso-methyldiphenylpyrazolcarbonsäure giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt stürmisch ein Molekül Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein dickflüssiges Oel, das bei 731 mm Druck bei 365° unzersetzt destillirt und eine schwache tertiäre Base, das Iso-methyldiphenylpyrazol dargestellt.

Die destillirte Base erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und besitzt den Schmelzpunkt 47° und die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	81.70	82.05 pCt.
H	6.09	5.98 »

Sie ist indifferent gegen salpetrige Säure und liefert mit Jodmethyl eine Jodammoniumverbindung von der Formel $C_{17}H_{17}N_2J$.

In Wasser und Alkali ist sie unlöslich, leicht löslich in starken Säuren und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ihre Salze werden durch Wasser zerlegt. Besonders charakteristisch sind das Zinnchlorür- und das Platindoppelsalz.

Ersteres krystallisirt aus starker Salzsäure in büschelförmig gruppirten Nadeln, letzteres kommt aus concentrirter heisser salzsaurer Lösung in derben rothen Prismen, aus verdünnter Lösung in schwach röthlich gefärbten federartig vereinigten Nadelchen.

Aehnlich wie die isomere Base wird auch das Iso-methyldiphenylpyrazol in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium reducirt.

Die reducirte Base zeigt nicht die schönen Eigenschaften ihres Isomeren. Sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden und destillirte unter geringer Zersetzung gegen 350° . Wir haben sie daher bis jetzt nicht in völlig reinem Zustande gewinnen können.

Die destillirte Base gab bei der Verbrennung die Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$
C	82.20	82.22	81.36 pCt.
H	7.10	6.85	6.78 »

Die reducirte Base zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die isomere Verbindung.

Sie unterscheidet sich von dieser durch die intensiv blaue Fluorescenz ihrer Lösungen, sowie durch ihre charakteristische Reaction mit salpetriger Säure. Während die sauren Lösungen der isomeren Base durch Nitritlösung intensiv carminroth gefärbt werden, nehmen die Lösungen der neuen Base unter denselben Bedingungen eine tiefblaue Farbe an.

Beide Färbungen verschwinden auf Zusatz von Alkali.

Jodmethylat des Isomethyldiphenylpyrazols.

Isomethyldiphenylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr 6 Stunden auf 110° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt und mit verdünntem Alkali versetzt.

Es schied sich das Jodmethylat als rasch erstarrendes Oel ab, welches zur Analyse durch Fällen aus Alkohol durch Aether gereinigt wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	54.37	54.26 pCt.
H	4.92	4.52 „

Das Jodmethylat schmilzt bei 192° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in die Componenten.

Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkali, Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform. Es krystallisirt aus Wasser in concentrisch gruppirten feinen Nadeln.

Durch Silberoxyd wird es in wässriger Lösung in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt. Das Chloroplatinat dieser Base krystallisirt aus Salzsäure in feinen orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 229°.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

183. B. Anschütz und C. Romig: Ueber die Nitrirungsprodukte des Diphenyläthans.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 24. März.)

In einer kürzlich von uns veröffentlichten Abhandlung: »Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Benzol, oder Toluol, oder *m*-Xylol« erwähnten wir einige Abkömmlinge des Diphenyläthans, die wir durch Einwirkung von Salpetersäure auf den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff erhalten hatten. Wir dachten nicht anders als dass die Nitrogruppen an Stelle von Wasserstoffatomen in die Phenylreste des Diphenyläthans eingetreten wären, und schrieben für diese damals gerade erst dargestellten und analysirten Substanzen Formeln, die dieser Anschauung Rechnung trugen.

Wir haben in den letzten Tagen die Oxydation des als Mono- und des als Dinitrodiphenyläthan bezeichneten Körpers in Eisessig mit Chromsäure vorgenommen. Beide Nitrokörper ergaben statt der erwarteten Nitrobenzophenone reines Benzophenon. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass in beiden Nitrokörpern, wenn es überhaupt wahre Nitrokörper sind, die Nitrogruppe sich an Stelle von Wasserstoff in der Aethylidengruppe befindet, ihnen also statt der früher gegebenen Formeln vielleicht die folgenden Formeln entsprechen:

