

erhält eine rothbraune Farbenreaction; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheiden sich gelblich gefärbte Flocken aus, die sich in Aether mit gelber Farbe lösen.

	Gefunden	Ber. für C_6H_8Se
C	45.78	45.28 pCt.
H	5.34	5.03 »

Die Anwesenheit von Selen in der neuen Substanz wurde vorläufig nur qualitativ nachgewiesen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

448. Ludwig Knorr und Friedrich Jödicke: Ueber die Einwirkung des *p*- und *o*-Nitrobenzoylacetessigesters auf Phenylhydrazin.

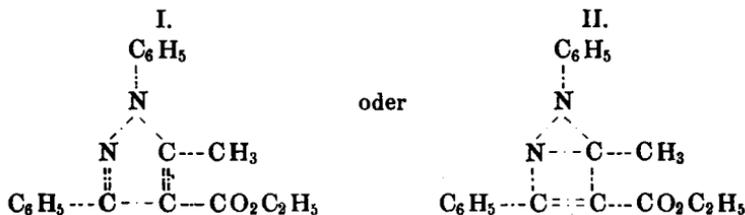
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 14. August.)

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Albert Blank einige Repräsentanten einer neuen Körperklasse beschrieben ¹⁾, welche sich von einem Pyrazolkern von folgender Structur:



ableiten lassen. Der erste Repräsentant der Pyrazolderivate, der Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäureester wurde durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit Benzoylacetessigester unter Austritt von 2 Molekülen Wasser gewonnen.

Seine Constitution wird durch eine der beiden folgenden Formeln wiedergegeben:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 311.

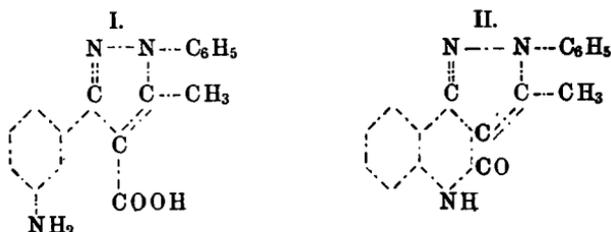
wobei natürlich die Stellung der Methyl- und einer Phenylgruppe unentschieden bleibt. Von diesem Ester liessen sich durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung die Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäure und das Methyl-diphenylpyrazol ableiten.

Wir haben nun die Einwirkung von Phenylhydrazin auf *o*- und *p*-Nitrobenzoylacetessigester studirt und dabei eine Reihe analoger nitrirter Producte erhalten.

Ein charakteristischer Unterschied beider Reihen ergab sich bei der Reduction der nitrirten Carbonsäuren.

Während wir eine beständige *p*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure gewinnen konnten, gelang uns die Isolirung der *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure nicht, indem dieselbe beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung spontan in ihr inneres Anhydrid übergeht, das als Derivat des Hydrocarbostyrils anzusehen ist. Wir sehen also auch in diesem complicirten Falle die Baeyer'sche Regel über die Anhydridbildung von aromatischen *o*-Amidosäuren bestätigt.

Legen wir die erste der oben für den Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäureester gegebenen hypothetischen Formeln zu Grunde, so erhalten die *p*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure und das Anhydrid der *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure die folgenden Constitutionsformeln:



Im Folgenden wollen wir die gewonnenen Körper kurz beschreiben.

Para-Reihe.

p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester, $C_{19}H_{17}N_3O_4$.

Dieser Ester entsteht beim Vermischen äquivalenter Mengen von *p*-Nitrobenzoylacetessigester und Phenylhydrazin nach der Gleichung:



Die Ausführung der Operation kann in derselben Weise geschehen, wie es für die Darstellung des Methyl-diphenylpyrazolcarbonsäureesters beschrieben worden.

Zweckmässiger ändert man das Verfahren in der Weise ab, dass man die Componenten in Eisessiglösung mischt und durch mehr-

ständiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Vereinigung bewirkt. Der gebildete *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester krystallisiert dann aus der Eisessiglösung nach einiger Zeit in wohl ausgebildeten, schwach gelb gefärbten Krystallen, welche erst mit starker Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 128° zeigten und bei der Analyse die auf die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_4$ stimmenden Zahlen gaben.

	Berechnet	Gefunden
C	64.95	64.58 pCt.
H	4.84	5.26 »
N	11.96	12.48 »

Der Ester ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren, löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Er zeigt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Durch Verseifung mit englischer Schwefelsäure wird er glatt in die *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure übergeführt.

p-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{17}H_{13}N_3O_4$.

Zur Darstellung dieser Säure wird der Ester mit viel überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine durch Wasser gefällte Probe sich klar in Alkali löst.

Beim Eingiessen der Schwefelsäure in Wasser erhält man die Säure als weissen Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form irisirender Blättchen vom Schmelzpunkt 202° gewonnen wird.

	Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
C	63.15	63.60 pCt.
H	4.02	4.54 »
N	13.00	13.18 »

Die Säure löst sich leicht in Alkali, Aether, Chloroform und krystallisiert aus verdünntem Alkohol und Essigsäure in hübschen Blättchen. Sie löst sich in concentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt; in Wasser und verdünnten Säuren ist sie unlöslich.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden aus dieser Lösung durch Zusatz von starker Alkalilauge in Form feiner Nadeln ausgefällt.

Durch Auflösen in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniaküberschusses erhält man das Ammoniaksalz, aus welchem durch Umsetzung die Salze der Erdalkali- und Schwermetalle als hübsch krystallisirende Niederschläge erhalten werden können.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt giebt die Säure ein Molekül Kohlendioxyd ab und geht dabei in das *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazol über.

Reducirende Mittel verwandeln die Säure in die entsprechende Amidosäure.

p-Nitrodiphenylmethylpyrazol, $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

Das *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazol wird beim Erhitzen der *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt gewonnen; es destillirt bei vermindertem Druck als dickes, schwach gelb gefärbtes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Dasselbe zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	68.80	68.76 pCt.
H	4.65	5.06 »

Das *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazol ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zerlegt werden.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid gewinnt man das Chlorplatinat der Base in feinen Nadelchen.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{16}H_{13}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$	
Pt	20.06	19.09 pCt.

Die Base zeigt in ausgezeichneter Weise ein für alle Pyrazole charakteristisches Verhalten bei der Reduction mit Natrium in siedendem Alkohol. Sie liefert dabei eine wasserstoffreichere Base, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief carminrother Farbe löst. Durch Zusatz einer Spur Nitritlösung wird die Farbe noch intensiver.

Dieselbe Reaction zeigt auch der Carbonsäureester der Base sehr schön, während wir bei der Reduction der Carbonsäure nur eine schwache Farbenreaction erhielten.

p-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{17}H_{15}N_3O_2$.

Die *p*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure löst sich in heisser Zinnchlorürlösung unter lebhafter Reaction. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelzinn auf ein geringes Volum eingedampft und durch genaue Neutralisation mit Alkali oder durch Versetzen mit essigsaurem Natron die *p*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure in weissen krystallinischen Flocken ausgefällt, die den Schmelzpunkt 251° und die Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_3O_2$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	69.62	70.48 pCt.
H	5.11	5.30 »

Die Amidosäure löst sich in Alkali und in Säuren; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt giebt sie lebhaft Kohlendioxyd ab und verwandelt sich in ein schweres Oel, das wahrscheinlich das *p*-Amidodiphenylmethylpyrazol darstellt.

Ortho-Reihe.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester, $C_{19}H_{17}N_3O_4$.

Zur Darstellung dieses Körpers vermischt man Phenylhydrazin und *o*-Nitrobenzoylacetessigester in Eisessiglösung und erwärmt das Gemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbade in ähnlicher Weise wie es bei der entsprechenden Verbindung in der Parareihe beschrieben worden. Der Ester scheidet sich in gelb gefärbten Krystallen aus der Eisessiglösung aus und wird am besten aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so hübsche Blättchen, welche den Schmelzpunkt 146° und die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_3O_4$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	64.95	64.67	—	»
H	4.84	5.25	—	»
N	11.96	12.27	11.82	»

Der Ester besitzt dieselben Eigenschaften wie sein Isomeres aus der Para-Reihe. Er ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren; löslich in Chlörform, heissem Alkohol und Aether. In starken Säuren löst er sich ebenfalls und fällt auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Beim längeren Erwärmen mit starken Säuren wird er glatt verseift.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, $C_{17}H_{13}N_3O_4$.

Wir gewannen diese Säure durch mehrstündiges Erwärmen des Esters mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die einmal aus Alkohol krystallisirte Säure schmolz bei 218° unter lebhafter Kohlendioxydabgabe und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{17}H_{13}N_3O_4$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	63.15	63.12 pCt.
H	4.02	4.60 »
N	13.00	13.08 »

Die Säure löst sich leicht in Alkali, Aether, heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Sie wird auch von concentrirten Säuren aufgenommen und daraus durch Wasser wieder ausgefällt. Sie bildet Salze von der Zusammensetzung $C_{17}N_3O_4H_{13}M^1$. Das Ammoniaksalz wird durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniak-Ueberschusses gewonnen; bei längerem Kochen zerfällt es unter Ausscheidung der Säure. Durch Umsetzung des Ammoniaksalzes werden die Salze der Schwermetalle als krystallinische schwer lösliche Niederschläge erhalten. Das Silbersalz ist lichtbeständig und enthält:

	Gefunden	Berechnet
Ag	26.06	25.11 pCt.

Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im Rohr auf 130° wird der *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester zurückgebildet.

o-Nitrodiphenylmethylpyrazol $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

Wird die *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so verliert sie ein Molekül Kohlendioxyd und verwandelt sich in ein dickes, schwer flüchtiges Oel, das bei 70 mm Druck bei 285° unzersetzt übergeht.

Die destillierte Base erstarrt sehr schwer; beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie dagegen leicht in Form irisirender Blättchen vom Schmelzpunkt 95° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	68.80	68.04 pCt.
H	4.65	5.04 »

Die Base scheint in mehreren Krystallformen zu krystallisiren.

Bei längerem Stehen unter verdünntem Alkohol verwandelten sich die Blättchen einmal in feine Nadelchen, ein anderes Mal in derbe Prismen, welche bei 105° , also 10° höher als die Blättchen, schmolzen.

Das *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazol ist eine schwache Base; seine Salze werden durch Wasser zerlegt.

Das Chloroplatinat krystallisirt aus Salzsäure in derben, orangerothen Krystallen, die den Schmelzpunkt 198° und die Zusammensetzung $(C_{16}H_{13}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.06	19.32 pCt.

Die Base zeigt ebenso wie ihr Carbonsäureester die oben beschriebene Pyrazolreaction in ausgezeichneter Weise.

Anhydrid der *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure,
 $C_{17}H_{13}N_3O$.

Die Reduction der *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure mit sauren Reductionsmitteln, wie z. B. mit Zinnchlorür, führt nicht wie in der Parareihe zur entsprechenden Amidosäure, sondern zu einem Anhydrid derselben, das durch die Unlöslichkeit in Alkalien und Säuren und seine grosse Beständigkeit charakterisirt ist.

Bei der Reduction der *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure durch alkalische Reductionsmittel, wie Eisenvitriol und Barythydrat, alkoholisches Schwefelammonium, Zinkstaub und Ammoniak, Zinkstaub und Natronlauge, erhielten wir wohl eine alkalische Lösung der *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure, die beim Ansäuern aber sofort das in Alkalien unlösliche Anhydrid fallen liess.

Die *o*-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure scheint also im freien Zustande nicht beständig zu sein, sondern spontan in ihr inneres Anhydrid überzugehen.

Zur Darstellung des Anhydrids reducirt man die *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure zweckmässig durch Kochen mit concentrirter Zinnchlorürlösung.

Beim Eingiessen der Zinnchlorürlösung in Wasser scheidet sich das Anhydrid in weissen, krystallinischen Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser zweckmässig in Alkohol gelöst und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit werden.

Aus dem alkoholischen Filtrat vom Schwefelzinn erhält man nach dem Einengen des Alkohols auf dem Wasserbade das Anhydrid in Form feiner Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Eisessig den Schmelzpunkt 261° und die Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_3O$ zeigen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	74.18	74.35	74.67	— pCt.
H	4.72	5.25	4.99	— »
N	15.25	—	—	15.47 »

Zur Gewinnung des Anhydrids eignet sich ebenso gut der *o*-Nitrodiphenylmethylpyrazolcarbonsäureester und selbst die letzten Mutterlaugen desselben, aus denen durch Krystallisation kein Ester mehr zu gewinnen ist.

Das Anhydrid ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren; es löst sich in starken Säuren auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausgeschieden.

Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es in noch nicht näher untersuchte Säuren verwandelt. In Al-

kohol, Chloroform und Eisessig ist das Anhydrid leicht, in Aether schwer löslich.

Es zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus; beim vorsichtigen Erhitzen destillirt es fast ganz unzersetzt.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol wird das Anhydrid in einen wasserstoffreicheren Körper verwandelt, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgrünem Farbenton auflöst.

449. I. T. Thorne: Ueber die Umwandlung von Keton-säuren in ungesättigte Lactone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor circa vier Jahren¹⁾ habe ich einen Körper $C_7H_{10}O_2$ kurz beschrieben, der bei der Destillation der α -Aethyl- β -acetpropionsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot OH$, durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden ist. Leider bin ich in der damals angekündigten, weiteren Untersuchung dieses und ähnlicher Körper viel verhindert worden, so dass ich die Arbeit noch nicht vollständig habe abschliessen können. Nach der neulich erschienenen Mittheilung von L. Wolff²⁾ über zwei ähnliche, aus Lävulinsäure erhaltene Körper möchte ich doch die Richtung meiner Arbeit und einige der schon erhaltenen Resultate hier kurz andeuten, um mir ein ungestörtes Weiterarbeiten auf dieser Bahn zu sichern.

Ausser oben erwähnter Aethylacetpropionsäure habe ich bis jetzt auch α -Methyl- β -acetpropionsäure und α -Aethyl- β -methylacetpropionsäure untersucht. Diese beiden Säuren spalten bei der Destillation Wasser ab und gehen in ähnliche Lactone über. Wenn man die Arbeit Wolff's auch in Betracht zieht, scheint es kaum zu bezweifeln, dass diese Reaction, ungesättigte Lactone zu bilden, der ganzen Klasse der γ -Keton-säuren gemeinsam angehört. Ob auch δ - und andere Keton-säuren dieselbe Zersetzung erleiden, habe ich noch nicht feststellen können.

¹⁾ Journ. Chem. Soc.: Transactions 1881, 343, und Diese Berichte XIV, 223S.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 249.