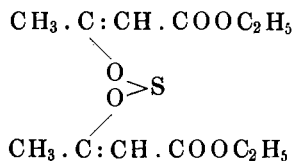


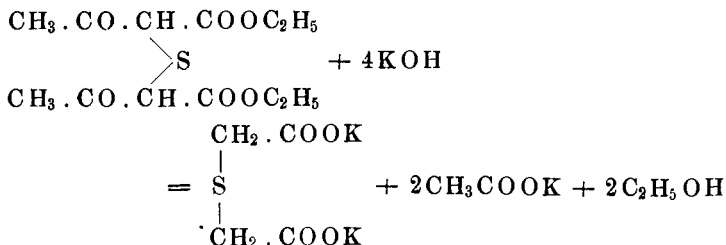
anfangs für das hier erhaltene Reactionsproduct aufgestellte Formel $C_{10}H_{14}O_6S$ berichtigte Delisle selbst in einer zweiten Mittheilung¹⁾, in welcher er auch die Identität seiner Verbindung mit dem »Acetessigestersulfid« feststellte, und durch mehrfache Analysen die Formel $C_{12}H_{18}O_6S$ bestätigte. Gleichzeitig erwähnte Delisle, dass diese Verbindung bei verschiedenen Reductionsversuchen den Schwefel stets als Schwefelwasserstoff abgibt, und dass er daher geneigt sei, den erhaltenen Körper als eine ätherartige Verbindung von der Constitution:



aufzufassen.

Schon vor dem Erscheinen dieser letzten Mittheilung Delisle's hatte der eine von uns die durch andere Umstände zurückgeschobene Untersuchung des Thiacetessigesters — wie diese Verbindung in Zukunft genannt sein mag — wieder aufgenommen, zu dem Zwecke, die Constitution aufzuklären, bezw. Beweise für die früher aufgestellte Constitutionsformel beizubringen, und gleichzeitig zu ermitteln, in welchem Umfange die bei der Bildung des Thiacetessigesters angewandte Reaction zur Bildung ähnlicher schwefelhaltiger Verbindungen Anwendung finden könne.

Noch vor Abschluss dieser Versuche erschien eine Arbeit von Schönbrodt²⁾ über einige Derivate des Acetessigesters, in welcher derselbe mittheilt, dass der Thiacetessigester auch erhalten wird beim Erhitzen des Kupferacetessigesters mit Schwefel und Benzol. Der genannte Autor bestätigte wiederum die Richtigkeit der Formel $C_{12}H_{18}O_6S$, und brachte durch die ihm gelungene Spaltung des Thiacetessigesters in Thiodiglycolsäure beim Erhitzen mit Aetzkali den Beweis für die Richtigkeit der seiner Zeit von dem einen von uns aufgestellten Constitutionsformel:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 306.

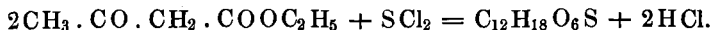
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 197.

Diese letztere Arbeit nun, welche in verschiedenen Punkten unsere Untersuchungen über den Thiacetessigester berührt, ist die Veranlassung für uns, einen Theil unserer Versuche schon jetzt zu veröffentlichen, soweit dieselben abgeschlossen sind, und geeignet scheinen, ein weiteres Licht auf das chemische Verhalten des Thiacetessigesters zu werfen.

1. Die Darstellung des Thiacetessigesters.

Der Thiacetessigester war zuerst, wie erwähnt, von H. Hübner durch Einwirkung von Halbchlorschwefel auf trocknen Natriumacetessigester, der mit Benzol übergossen war, dargestellt worden. Die immerhin mit dieser Darstellungsweise verbundenen Unbequemlichkeiten waren für den einen von uns die Veranlassung gewesen, nach einer bequemerem Darstellungsmethode zu suchen, bei welchen Versuchen zunächst Kupferacetessigester und Halbchlorschwefel, dann aber freier Acetessigester und sowohl Halbchlorschwefel wie Zweifachchlorschwefel zusammengebracht wurden. Diese letztere Darstellungsweise, die a. a. O. zuerst von Delisle veröffentlicht wurde, verdient entschieden den Vorzug vor der älteren Methode, und auch vor dem von Schönbrodt eingeschlagenem Wege. Denn es wird so nicht nur die vorherige Darstellung des Natrium- oder Kupferacetessigesters umgangen, sondern man kann auch grössere Mengen Acetessigester mit einem Male verarbeiten. Und während Schönbrodt aus 50 g Kupferacetessigester nur 7 g reinen Thiacetessigester erhielt, gelingt es mit Leichtigkeit, aus 100 g Acetessigester und der entsprechenden Menge von Zweifachchlorschwefel 60—70 g Thiacetessigester sofort in reinem Zustande zu gewinnen.

Die von dem Einen von uns gemachte Beobachtung, dass auch bei Anwendung von Halbchlorschwefel nur ein Schwefelatom in zwei Moleküle Acetessigester eingeführt wird, findet übrigens ihre Bestätigung in den Versuchen von Schönbrodt, welcher fand, dass auch beim Erhitzen des Kupferacetessigesters mit überschüssigem Schwefel nur wieder Thiacetessigester neben freiem Schwefel gewonnen wird. Um die schwierige Reinigung des Thiacetessigesters von dem mechanisch beigemengten Schwefel zu vermeiden, ist es daher jedenfalls am empfehlenswerthesten, Acetessigester und Zweifachchlorschwefel nach folgenden Verhältnissen auf einander einwirken zu lassen:



2. Die Zusammensetzung des Thiacetessigesters.

Da die von dem Einen von uns mitgetheilte Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ seiner Zeit auf Grund mehrfacher Analysen aufgestellt war, und die, wie schon angegeben, von Delisle anfangs mitgetheilten abweichenden

Zahlen später von ihm selbst berichtet wurden, so erschien es uns unnöthig, die erwähnte Formel durch eine nochmalige Wiederholung der Analysen zu bestätigen. Dahingegen versuchten wir das Moleculargewicht des Thiacetessigesters festzustellen. Da derselbe beim Versuch, ihn zu destilliren, sich zersetzt, so waren wir zur Ermittlung der Moleculargröße auf die Raoult'sche Methode der Bestimmung der molecularen Gefrierpunktserniedrigung angewiesen.

Wir benutzten zu dem Zwecke ein durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtes Präparat, und verwandten zur Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung den von K. Auwers¹⁾ beschriebenen Apparat. Als Lösungsmittel diente Eisessig. Wir fanden folgende Zahlen:

I. Erstarrungspunkt des Eisessigs 16.105°.

Angewandt: 1.4982 g Thiacetessigester in 104.1 g Eisessig.
Gefunden

E.	C.	A.	M.
15.890°	0.215	0.149	261

II. Erstarrungspunkt des Eisessigs 16.18°.

Angewandt: 2.0089 g Thiacetessigester in 109.5 g Eisessig.
Gefunden

E.	C.	A.	M.
15.895°	0.285	0.155	251
	Theorie		Versuch
			I. II.
Moleculargewicht	290		261 251

Durch diese Bestimmung dürfte, wenn auch die gefundenen Zahlen von dem von der Theorie geforderten Werthe etwas abweichen, im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Analyse die Formel $C_{12}H_{18}O_6S$ für den Thiacetessigester endgültig bewiesen sein.

3. Die physikalischen Eigenschaften des Thiacetessigesters.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse des Thiacetessigesters können wir nur die von Schönbrodt a. a. O. gemachten Angaben bestätigen. Sehr schön krystallisirt die Verbindung aus Eisessig oder aus Benzol. Die Angaben über den Schmelzpunkt des Thiacetessigesters sind bei den verschiedenen Autoren dagegen nicht ganz übereinstimmend. Buchka fand zuerst den Schmelzpunkt bei 81°; Delisle gab denselben bei 83—84° an (aus Benzol umkrystallisirt). Aus Alkohol umkrystallisirt sollte der Thiacetessigester schon bei 75° weich werden, aber erst bei 90—91° vollständig geschmolzen sein. Endlich giebt Schönbrodt den Schmelzpunkt 90° an. Wir hatten nun verschiedentlich den Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallisirten

¹⁾ Diese Berichte XX, 701.

Verbindung bei 99°, einmal auch erst bei 106—110° gefunden, Beobachtungen, die auch Delisle nach einer privaten Mittheilung gemacht hat.

Unter diesen Umständen hielten wir es für geboten, zunächst festzustellen, ob überhaupt eine einheitliche Verbindung, oder vielleicht ein Gemisch von verschieden hoch schmelzenden Verbindungen vorliege. Indessen schwankten die Schmelzpunktsbestimmungen in ganz unregelmässiger Weise, und es gelang auch nach oftmals wiederholtem Umkrystallisiren nicht, neben dem Thiacetessigester noch eine zweite Verbindung nachzuweisen; vielmehr erschien der erhaltene Körper bis auf die letzten aus den Mutterlaugen gewonnenen Krystallisationen stets vollkommen einheitlich.

Wir versuchten daher weiter zu ermitteln, ob vielleicht das angewandte Lösungsmittel einen Einfluss auf den Schmelzpunkt in der Weise ausübe, dass die Verbindung aus Alkohol oder Benzol mit Krystallalkohol oder Krystallbenzol krystallisire, und dann je nach den Umständen verschieden hoch schmelze. Zu dem Zwecke erhitzen wir zunächst eine aus Alkohol umkrystallisirte Probe längere Zeit auf 100°. Es findet bei dieser Temperatur eine stete Gewichtsabnahme, aber unter vollständiger Zersetzung der Substanz statt. Auf 65° erhitzt aber verloren 0.399 g Substanz nur 0.0003 g = 0.07 pCt. an Gewicht. Es geht also bei dieser Temperatur jedenfalls kein Krystallalkohol fort. Ebenso zeigte eine aus Benzol umkrystallisirte Probe beim Erhitzen auf 100° eine stete Gewichtsabnahme unter gleichzeitiger Zersetzung. Im Alkoholbade erhitzt verloren 0.6839 g Substanz aber nur 0.0036 g = 0.5 pCt. an Gewicht. Es ist also auch ein Gehalt an Krystallbenzol nicht nachweisbar.

Es war daher nur noch möglich, die beobachteten Unregelmässigkeiten beim Schmelzen des Thiacetessigesters auf äussere Umstände, z. B. die Art des Erhitzens und eine etwaige ungleichmässige Erwärmung, zurückzuführen. Dies scheinen nun in der That auch die folgenden Versuche zu beweisen.

Die lufttrockene Substanz wurde in unten geschlossenen Haarröhrchen theils im Schwefelsäurebade ohne Umrühren, theils im Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zum Schmelzen erhitzt. Wir fanden:

I. Aus Alkohol umkrystallisirt:
 (Im Schwefelsäurebade) (Im Wasserbade, unter Umrühren)
 Schmelzpunkt 82 84 82—83° 75—76 75—77 79°

II. Aus Benzol umkrystallisirt:
 (Im Wasserbade, unter Umrühren)
 Schmelzpunkt 75—78 75—77°

III. Aus Eisessig umkrystallisirt:
 (Im Wasserbade, unter Umrühren)
 Schmelzpunkt 76°.

Dass der Schmelzpunkt bisweilen noch höher beobachtet wurde, ist schon erwähnt. Wie man sieht, liegt aber der Schmelzpunkt des aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisirten Thiacetessigesters bei vorsichtiger gleichmässiger Erwärmung im Mittel bei 76° ; und der Thiacetessigester scheint daher nur ein besonders auffallendes Beispiel dafür zu bieten, wie sehr die Höhe des beobachteten Schmelzpunktes durch äussere Umstände, vor allem durch eine ungleichmässige Erwärmung beeinflusst werden kann. Ausserdem spielt auch hier wahrscheinlich die Form des angewandten Haarröhrchens eine gewisse Rolle ¹⁾.

4. Das Natriumsalz des Thiacetessigesters.

Um festzustellen, ob in dem Thiacetessigester noch durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome vorhanden seien, versuchte der Eine von uns schon vor längerer Zeit, in Gemeinschaft mit Hrn. O. Pampel, ein Natriumsalz des Esters darzustellen. In der That erhält man auch beim Eintragen berechneter Mengen von metallischem Natrium in Drahtform in eine Lösung von Thiacetessigester in wasserfreiem Aether nach zwölfstündigem Stehen das Natriumsalz in Form eines feinen Pulvers.

Die Analyse ergab:

0.3000 g Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1200 g Na_2SO_4 .	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{SNa}_2$
	Na 12.91	13.77 pCt.

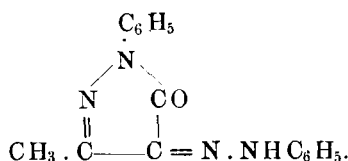
Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Natriumsalz wird der Thiacetessigester wieder zurückgebildet.

5. Die Einwirkung von Hydrazinen auf Thiacetessigester.

Um die Ketonnatur des Thiacetessigesters festzustellen, untersuchten wir zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin auf denselben. Beim Vermischen des Thiacetessigesters mit dem Phenylhydrazin findet schon von selbst eine Erwärmung und ein Entweichen von Schwefelwasserstoff statt. Die Umsetzung wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Sobald das Gemisch fest geworden ist unterbricht man das Erwärmen, und zieht die Masse durch wiederholtes Kochen mit Alkohol, oder besser mit Chloroform aus. Ungelöst bleibt ein gelber Körper zurück, welcher in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, in Alkalien aber sich mit gelber Farbe auflöst. Auf die Zusammensetzung dieser Verbindung, deren Ausbeute von den Versuchsbedingungen abhängt, kommen wir noch wieder zurück.

¹⁾ Vergl. H. Landolt, Ueber die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen. Zeitschr. für physik. Chemie 1889, Bd. IV, 349 ff.

Aus der alkoholischen oder Chloroformlösung scheidet sich beim Eindampfen ein in rothgelben Nadeln krystallisirender Körper in reichlicher Menge aus, welcher bei 156° schmilzt, und in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. löslich ist. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem zuerst von Knorr¹⁾ auf verschiedenen Wegen erhaltenen Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon oder »Phenylmethylpyrazolonazobenzol«:



Die Analysen ergaben nämlich Folgendes:

- I. 0.2670 g Substanz gaben 0.6808 g Kohlensäure und 0.1466 g Wasser.
- II. 0.2410 g Substanz gaben 0.6128 g Kohlensäure und 0.1175 g Wasser.
- III. 0.1718 g Substanz gaben 30.2 ccm feuchten Stickstoff bei 740 mm Druck und 8° C.
- IV. 0.2491 g Substanz gaben 44.7 ccm feuchten Stickstoff bei 745 mm Druck und 21° C.
- V. 0.1361 g Substanz gaben 25.1 ccm feuchten Stickstoff bei 751 mm Druck und 19° C.

	Gefunden					Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	69.54	69.34	—	—	—	69.01 pCt.
H	6.10	5.41	—	—	—	5.04 »
N	—	—	20.72	20.01	20.94	20.14 »

Besondere Versuche zeigten ausserdem noch, dass die Verbindung schwefelfrei war.

Zur weiteren Identificirung wurde die gleiche Verbindung nach der Vorschrift von Knorr (a. a. O.) durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Phenylmethylpyrazolon dargestellt, bei welchen Versuchen wir von Hrn. Rockwood unterstützt wurden.²⁾

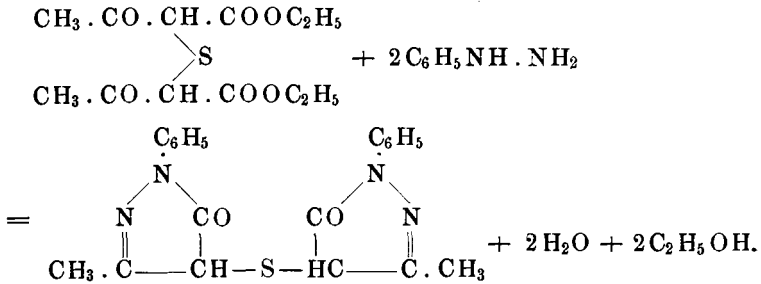
Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Verbindungen erwiesen sich als vollständig identisch.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 183 ff.

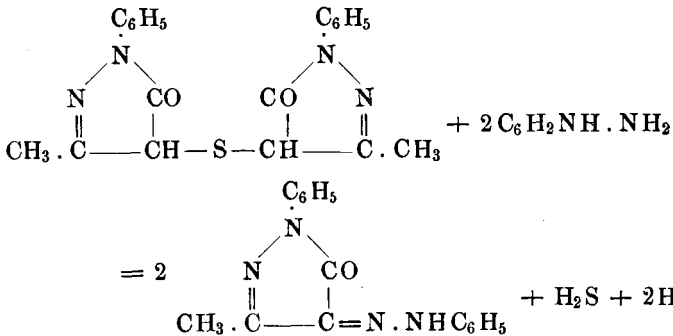
²⁾ Wie Hr. Rockwood fand, entstehen beim Erhitzen von 1 Molekül Acetessigester mit 4 Molekülen Phenylhydrazin auf freier Flamme (10 Minuten lang) neben dem Bisphenylmethylpyrazolon in kleiner Menge rothgelbe, in Alkohol lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 155°, die mit dem besprochenen Hydrazon identisch zu sein scheinen. Die Entstehung dieser Verbindung unter den angegebenen Verhältnissen ist immerhin auffallend.

Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Thiacetessigester und Phenylhydrazin lässt sich auf folgende ungezwungene Weise erklären.

Zunächst condensiren sich zwei Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül des Thiacetessigester unter vorübergehender Bildung des folgenden Körpers:



Diese Verbindung setzt sich aber theilweise sogleich weiter um mit zwei Molekülen Phenylhydrazin und bildet das erwähnte Hydrazon:

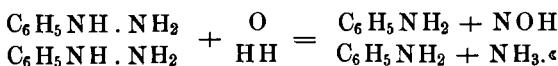


Der entweichende Schwefelwasserstoff giebt sich deutlich durch den Geruch zu erkennen; der ausgeschiedene Wasserstoff aber reducirt überschüssiges Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak. Mit dieser Annahme steht auch im Einklange, dass von diesem Hydrazon um so mehr sich bildet, je mehr Phenylhydrazin in Anwendung kommt.

In der im Eingange erwähnten Arbeit theilt Schönbrodt nun eine höchst sonderbare Reaction mit, welche die soeben beschriebene Bildungsweise des Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazons auf das engste berührt. Schönbrodt erhielt nämlich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlor - Brom - oder Jodacetessigester eine in rothgelben Nadeln krystallisirende, bei 157° schmelzende Verbindung, welche der genannte Autor als das Phenylmethylisonitroso-pyrazolon ansieht. Die Entstehung dieser Verbindung erklärt Schönbrodt auf folgende Weise.

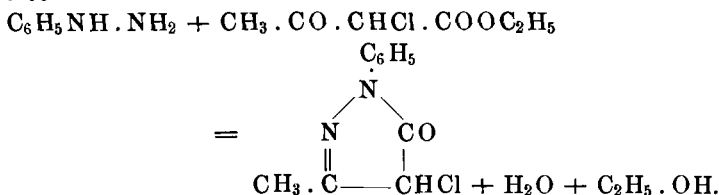
Die merkwürdige Bildung der Nitroverbindung soll auf einer Theilung der Elemente des Wassers zwischen zwei Molekülen Phenylhydrazin beruhen:

»das eine wird durch den Wasserstoff in Ammoniak und Anilin gespalten, während das andere, den Sauerstoff aufnehmend, Anilin und Oxim liefert:

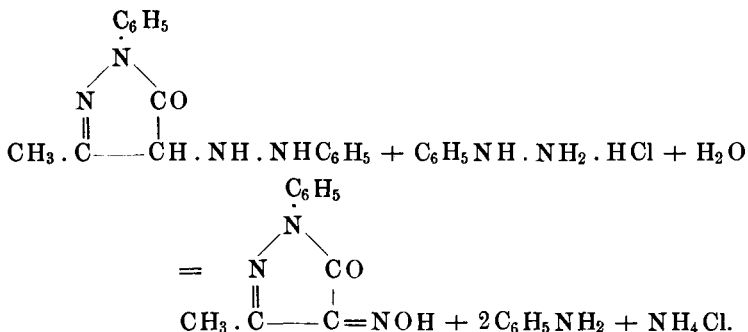


Der Eintritt des »Oxims« in das Pyrazolon soll dann folgendermaassen stattfinden:

Zunächst verbindet sich der halogensubstituirte Acetessigester mit einem Molekül Phenylhydrazin zu einem halogensubstituirten Phenylmethylpyrazolon:



Dieses halogensubstituirte Phenylmethylpyrazolon setzt sich sodann mit zwei weiteren Molekülen Phenylhydrazin unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin und einer Verbindung um, die durch die Einwirkung des bei der ersten Umsetzung entstandenen Wassers sofort die eben erwähnte Oxydation erleidet, während das salzsaure Phenylhydrazin reducirt wird:



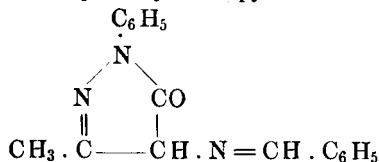
Wir müssen gestehen, dass uns diese höchst eigenthümliche Reaction sehr auffällig erschien, und es drängte sich uns die Vermuthung auf, ob nicht vielleicht die von Schönbrodt als das Phenylmethylisonitrosopyrazolon angesprochene, in rothgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 157° krystallisirende Verbindung identisch sei mit dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, das gleichfalls rothgelbe, glänzende Nadeln bildet, bei 155° schmilzt, und das

wir aus dem schwefelsubstituirten Acetessigester und Phenylhydrazin gewonnen hatten. Sollten die halogensubstituirten Acetessigester unter gleichen Bedingungen sich so ganz anders verhalten als der Thiacetessigester, und mit Phenylhydrazin statt des erwähnten Hydrazons das Phenylmethylisonitrosopyrazolon bilden? (Dass unter veränderten Versuchsbedingungen die Condensation des Phenylhydrazins mit dem Chloracetessigester anders verlaufen kann, hat ja Bender¹⁾ bereits nachgewiesen.)

Eine eingehende Prüfung der von Schönbrodt zur Identificirung der angeblichen Isonitrosoverbindung erbrachten Beweise, und eine theilweise Wiederholung seiner Versuche hat denn in der That auch die Berechtigung unserer Zweifel dargethan.

Beginnen wir zunächst mit den beiden letzten von Schönbrodt mitgetheilten Beweisen.

Der genannte Autor führt an, dass er aus seinem Phenylmethylisonitrosopyrazolon durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessiglösung und Vermischen der abfiltrirten Lösung mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung des Phenylmethylamidopyrazolons:



erhalten habe.

Dieser Körper ist nun ohne Zweifel auch unter den angegebenen Bedingungen entstanden, und durch die mitgetheilten Eigenschaften zur Genüge charakterisirt. Aber die Entstehung dieser Verbindung unter den erwähnten Verhältnissen ist kein Beweis dafür, dass Schönbrodt auch wirklich das Phenylmethylisonitrosopyrazolon unter Händen hatte.

Die Bildung des angeführten Condensationsproductes mit Benzaldehyd ist ja bedingt durch die vorherige Bildung des Phenylmethylamidopyrazolons; und sofern das Phenylmethylisonitrosopyrazolon bei der Einwirkung reducirender Mittel in Phenylmethylamidopyrazolon übergeführt wird, kann man die Bildung des Phenylmethylbenzylidenamidopyrazolons zur Erkennung der Nitrosoverbindung verwenden. Aber jede andere Verbindung, welche bei der Einwirkung von nascerendem Wasserstoff in Phenylmethylamidopyrazolon umgewandelt wird, muss sich ebenso verhalten; und das ist mit dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, das nach Knorr²⁾ beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Anilin und Phenylmethylamidopyrazolon gespalten wird, in der That auch der Fall.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2747.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 184.

Denn als wir das aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid erhaltene Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon in Eisessig lösten, und die Lösung mit Zinkstaub versetzten, trat alsbald Entfärbung ein, und die abfiltrirte Lösung gab mit einer eisessigsäuren Lösung von Benzaldehyd vermischt zunächst eine gelbe Färbung, dann auf Wasserzusatz einen allmählich erstarrenden hellgelben Körper, der bei 182.5 schmolz.

Es ist in der That also auch hier das Condensationsproduct entstanden.

Durch die von Schönbrodt mitgetheilte Ueberführung der bei 157° schmelzenden rothen Nadeln in das Phenylmethylbenzylidenamidopyrazolon ist mithin ein Beweis für das Vorhandensein des Phenylmethylisonitrosopyrazolons nicht gegeben.

Ebenso verhält es sich aber auch mit dem letzten Beweise Schönbrodt's: der Ueberführung der angeblichen Isonitrosoverbindung in die Rubazonsäure. Die Rubazonsäure entsteht ja nach Knorr¹⁾ bei der Oxydation des Phenylmethylamidopyrazolons, und lässt sich am besten darstellen durch Reduction des Phenylmethylisonitrosopyrazolons mit Zinkstaub in Eisessiglösung, und darauf folgende Oxydation der entstandenen Amidoverbindung mit Eisenchlorid.

Unter den gleichen Bedingungen wurde auch der von Schönbrodt aus den halogensubstituirten Acetessigestern und Phenylhydrazin gewonnene Körper in Rubazonsäure umgewandelt, die durch ihre Eigenschaften, wie durch eine Analyse als solche erkannt wurde (a. a. O.). Aber der gleiche Einwand, der gegen den zuerst angeführten Beweis erhoben wurde, lässt sich auch hier machen: Auch das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon wird voraussichtlich, da es durch Eisessig und Zinkstaub zu Phenylmethylamidopyrazolon reducirt wird, in die Rubazonsäure übergeführt werden können.

Dies gelingt nun auch wirklich. Wenn man das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon in Eisessig löst, mit Zinkstaub reducirt, und die abfiltrirte Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so beginnt alsbald eine Ausscheidung von rothen Flocken, die sich in Alkalien mit prachtvoller, violettrother Farbe lösen und bei 185° schmelzen. Es ist also in der That auch hier Rubazonsäure entstanden, und die Bildung dieser Verbindung aus dem von Schönbrodt erhaltenen Körper kann nicht als ein Beweis dafür gelten, dass der letztere das Phenylmethylisonitrosopyrazolon sei.

Es ergibt sich also aus dem Vorstehenden, dass die zur Erkennung der angeblichen Isonitrosoverbindung von Schönbrodt angeestellten Versuche nichts beweisen, weil auch andere Verbindungen, die bei der Reduction Phenylmethylamidopyrazolon bilden, sich ebenso verhalten wie der Nitrosokörper.

Wir haben sodann aber auch noch nach directen Beweisen dafür gesucht, dass Schönbrodt das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, und nicht die Isonitrosoverbindung unter Händen hatte.

Schönbrodt stützt seine mitgetheilte Annahme in erster Linie auf die Analysen der angeblichen Isonitrosoverbindung.

Die Analysen ergaben nämlich:

	Gefunden			Ber. für Phenylmethyl- isonitrosopyrazolon
	I.	II.	III.	$C_{10}H_9N_3O_2$
C	58.93	—	—	59.11 pCt.
H	5.09	—	—	4.43 »
N	—	20.91	19.99	20.7 »

Das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon verlangt:

C	69.01 pCt.
H	5.04 »
N	20.14 »

Wie man sieht, kann allerdings die Stickstoff- und Wasserstoffbestimmung hier keinen Ausschlag geben; die eine ausgeführte Kohlenstoffbestimmung stimmt aber mit dem von der Theorie für die Nitrosoverbindung geforderten Werth überein, und weicht um 10 pCt. von den Zahlen für das Hydrazon ab.

Wir hielten es daher für nothwendig, nach den Angaben von Schönbrodt die angebliche Nitrosoverbindung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetessigester (nach der Methode von Allihn gewonnen) darzustellen, und eine Reihe von Analysen auszuführen.

Die Analysen ergaben Folgendes:

- I. 0.3441 g Substanz gaben 0.8713 g Kohlensäure und 0.1721 g Wasser.
- II. 0.3011 g Substanz gaben 0.7680 g Kohlensäure und 0.1385 g Wasser.
- III. 0.2297 g Substanz gaben 41 cc feuchten Stickstoff bei 750 mm Druck und 14° C.

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O$
	I.	II.	III.	
C	69.06	69.57	—	69.01 pCt.
H	5.55	5.11	—	5.04 »
N	—	—	20.72	20.14 »

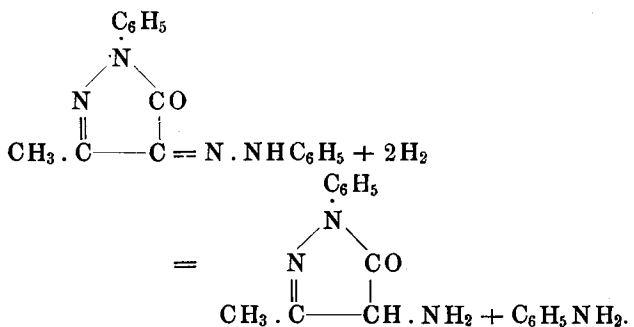
Die mitgetheilten Analysen stimmen also gleichfalls mit unserer Annahme überein, dass die vorliegende Verbindung das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon sei.

Nun hat Schönbrodt weiter aber auch noch angeführt, dass seine angebliche Isonitrosoverbindung beim Behandeln mit concentrirter

1) Ann. Chem. Pharm. 238, 210.

Salpetersäure in das Phenylmethylnitropyrazolon vom Schmelzpunkt 127° , allerdings in minimaler Menge, übergeführt worden sei. Auch diesen Versuch haben wir mit dem nach Schönbrodt's Angaben aus Chloracetessigester und Phenylhydrazin gewonnenen Körper angestellt. Wir erhielten dabei aber nicht eine bei 127° schmelzende Verbindung, sondern gelbe Krystalle, die bei $265 - 275^{\circ}$ schmolzen. Nach Knorr's Angaben soll aber auch das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure eine bei 275° schmelzende Nitroverbindung geben.

Endlich untersuchten wir auch noch die bei der Reduction der angeblichen Isonitrosoverbindung mit Zink und Eisessig sich bildenden Körper. Wenn hier wirklich die Isonitrosoverbindung vorlag, so war nur die Entstehung der entsprechenden Amidoverbindung zu erwarten. Wenn aber das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon vorlag, so musste bei der Reduction neben dem Phenylmethylamidopyrazolon auch Anilin sich bilden:



In der That gelang es nun auch, bei der Reduction des fraglichen Körpers mit Eisessig und Zinkstaub, nach dem Versetzen der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung mit überschüssigem Alkali, und Ausschütteln mit Aether, in der ätherischen Lösung durch Chlorkalklösung Anilin nachzuweisen.

Durch die mitgetheilten Versuche ist also bewiesen, dass der von Schönbrodt erhaltene Körper das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon war, und dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin sowohl auf Thiacetessigester wie auf die halogensubstituirten Acetessigester diese Verbindung, und nicht das Phenylmethylisonitrosopyrazolon sich bildet.

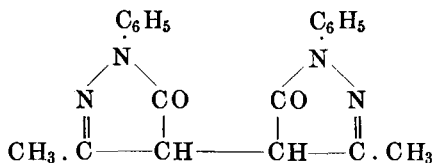
Neben dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon war, wie oben schon erwähnt, noch ein zweiter Körper entstanden, welcher ein gelbliches Pulver darstellt, und in allen üblichen neutralen Lösungsmitteln, sowie in Eisessig unlöslich, in Alkalien sich auflöst, und aus dieser alkalischen Lösung durch Säuren wieder niedergeschlagen wird.

Ueber die Natur dieser Verbindung sind wir zur Zeit noch nicht völlig im Klaren, und wir müssen uns daher, weiteres vorbehaltend, zunächst auf die folgenden Mittheilungen beschränken.

Dieser gelbe, unlösliche Körper, welcher gleichfalls als ein Condensationsproduct des Thiacetessigesters und des Phenylhydrazins angesehen werden muss, entsteht je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen. Im Allgemeinen bildet sich um so weniger von dieser Verbindung, je mehr Phenylhydrazin angewandt wird, und dem entsprechend steigt dann die Ausbeute an dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon. Zur Trennung beider Verbindungen von einander muss, wie schon erwähnt, das Rohproduct oftmals mit Alkohol oder Chloroform ausgekocht, und schliesslich der nicht in Lösung gehende Rückstand in Alkali gelöst, und aus der alkalischen Lösung durch eine Säure wieder niederschlagen werden.

Die so erhaltene Verbindung zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen.

Die Eigenschaften dieser Verbindung liessen die Möglichkeit zu, dass hier das Bisphenylmethylpyrazolon:



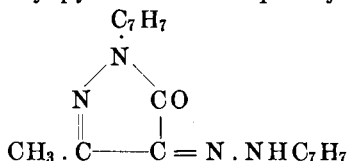
entstanden sei, dessen Bildung aus dem Thiacetessigester (unter Abscheidung von Schwefel) wohl erklärlich scheinen mochte. Indessen zeigte der von uns erhaltene Körper die Pyrazolblaureaction nicht, und ferner ergaben die Analysen von den für das Bisphenylmethylpyrazolon abweichende Werthe, sowie einen constanten Schwefelgehalt. Die gefundenen Werthe deuten auf eine Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{SO})_x$, doch geben wir diese Formel mit allem Vorbehalte, und wollen nur die folgenden Eigenschaften dieser Verbindung noch erwähnen, die geeignet scheinen, ein Licht auf die Zusammensetzung dieser Verbindung zu werfen.

Beim weiteren Erhitzen mit Phenylhydrazin wird dieser Körper vollständig umgewandelt, und zum grösseren Theile, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff, in das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon übergeführt; in kleiner Menge entsteht daneben auch das Bisphenylmethylpyrazolon, das die Pyrazolblaureaction in schönster Weise zeigte. Jedenfalls also muss der bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Thiacetessigester nebenher entstehende, in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliche Körper in naher Beziehung zu den Phenylmethylpyrazolonderivaten stehen. Wir behalten uns vor, auf diese Verbindung noch wieder zurückzukommen.

In gleicher Weise wie mit dem Phenylhydrazin vereinigt sich der Thiacetessigester auch mit anderen Hydrazinen, so mit dem *p*-Tolyhydrazin, dem α -Naphtylhydrazin u. s. w. Auch hier entsteht neben einer in Alkohol und in anderen Lösungsmitteln, löslichen Verbindung, dem Hydrason, ein nur in Alkalien löslicher Körper.

Das aus *p*-Tolyhydrazin und Thiacetessigester erhaltene

p-Tolylmethylpyrazolonketo-*p*-tolylhydrazon,



krystallisirt aus Chloroform in rothgelben, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 216—217°.

Die Analyse ergab:

- I. 0.1755 g Substanz gaben 0.4537 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.
- II. 0.1258 g Substanz gaben 21.1 ccm feuchten Stickstoff, bei 750 mm Druck und 21° C.
- III. 0.1992 g Substanz gaben 33.5 ccm feuchten Stickstoff, bei 749 mm Druck und 24° C.

	Gefunden			Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O
	I.	II.	III.	
C	70.50	—	—	70.58 pCt.
H	5.98	—	—	5.88 »
N	—	18.84	18.58	18.30 »

Neben dem beschriebenen Hydrason entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem *p*-Tolyhydrazin auf Thiacetessigester eine dem Bisphenylmethylpyrazolon offenbar entsprechende schwefelfreie Substanz, die die Pyrazolblaureaction in schöner Weise giebt. Bei Einwirkung einer geringeren Menge von *p*-Tolyhydrazin aber entsteht ein schwefelhaltiger Körper, der nur in Alkalien löslich ist. Derselbe wird beim Erhitzen mit *p*-Tolyhydrazin in das bei 216—217° schmelzende, oben beschriebene Hydrason umgewandelt. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin aber entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirender, bei 186° schmelzender Körper, welcher nach seiner Entstehungsweise wohl als ein *p*-Tolylmethylpyrazolonketophenylhydrazon anzusehen ist.

Auch α -Naphtylhydrazin vereinigt sich mit dem Thiacetessigester zu einer Verbindung; und ebenso entsteht ein ähnlicher Körper bei der Einwirkung von α -Naphtylhydrazin auf das unlösliche Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf Thiacetessigester.

Die Untersuchung dieser Verbindungen wird noch weiter fortgesetzt.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen ergibt sich, dass der Thiacetessigester beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, *p*-Tolylhydrazin u. s. w. in Derivate des Phenylmethylpyrazolons übergeführt wird. Wir unterlassen es, die sich hieraus ergebenden Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution des Thiacetessigesters an dieser Stelle im Einzelnen weiter auszuführen, da dieselben im vollsten Einklange mit der inzwischen von Schönbrodt angeführten Spaltung des Thiacetessigesters in Thiodiglycolsäure stehen. Nur darauf wollen wir hinweisen, dass bei diesen Reactionen der Thiacetessigester sich ganz analog dem Acetessigester verhält, und dass man den ersteren schon aus diesem Grunde als ein einfaches, in der Methylengruppe substituirtes Derivat des Acetessigesters ansehen muss.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass weitere Versuche im Gange sind, um festzustellen, ob dem Thiacetessigester ähnliche Verbindungen erhalten werden können bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf alkylsubstituirt Acetessigester. Schon jetzt lässt sich darüber so viel sagen, dass hier jedenfalls die Reaction sehr viel weniger glatt als beim Acetessigester zu verlaufen scheint. Wir hoffen bald über die weiteren Ergebnisse unserer Untersuchung berichten zu können.

Göttingen, im September 1889. Universitätslaboratorium.

462. Hermann Müller und H. v. Pechmann:
Ueber α -Ketoaldehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der folgenden Mittheilung, welche sich an die Publication des Einen von uns über den Benzoylformaldehyd ¹⁾ anschliesst, bringen wir nähere Angaben über diese Verbindung, sowie einige Beobachtungen über den *p*-Toluylformaldehyd.

Benzoylformaldehyd, Phenylglyoxal, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COH$.

Während die 1.2-Diketone aus Nitrosoketonen durch Kochen mit Säuren erhalten werden können, ist es nicht möglich, auf diesem Wege α -Ketoaldehyde darzustellen, da sich dabei nur minimale Quantitäten

¹⁾ Diese Berichte XX, 2904.