

im letzteren Falle würde ein primärer Alkohol vorliegen; die chemischen Reactionen, d. h. die Leichtigkeit, mit welcher sich der Aether $(C_{10}H_{17})_2O$, das Sulfid $(C_{10}H_{17})_2S$ u. s. w. bilden, sprechen für letzteren Fall, ohne dass ich damit die Frage auch nur im Entferntesten lösen möchte; weitere Untersuchungen werden entscheiden. — Ich unterlasse ferner absichtlich, schon jetzt Folgerungen für obige Fragen aus den bisherigen Resultaten zu ziehen; ich habe einen Theil der letzteren nur veröffentlicht, um zu zeigen, dass ich mich schon längere Zeit damit beschäftigt habe und mich weiter beschäftigen werde.

Breslau, Ende März 1890. Chem. Pharm. Institut der Universität.

169. L. Balbiano: Synthese des Pyrazols.

(Eingegangen am 14. April.)

In meiner ersten Abhandlung¹⁾ über N-substituirte Pyrazole habe ich angedeutet, dass man das Pyrazol, die Grundsubstanz einer täglich wachsenden Körperklasse, vielleicht selber wird darstellen können; zu dieser Aeusserung veranlasste mich die Lectüre der kurzen Notiz über das Diamin von Curtius²⁾, welche einige Monate zuvor erschienen war. Man sollte nämlich, wenn Epichlorhydrin auf jene Verbindung in ähnlicher Weise einwirkte, wie es nach meinen Versuchen mit monosubstituirten aromatischen Hydrazinen sich umsetzt, zum Pyrazol selber gelangen. Im Januar vorigen Jahres hat nun Curtius³⁾ seine schönen Untersuchungen über das Hydrazin ausführlich mitgetheilt, und ich wollte mich nunmehr mit der Untersuchung der Einwirkung auf Epichlorhydrin beschäftigen, aber eine andere Reihe von eigenen Arbeiten in der Pyrazolgruppe zwang mich, die Untersuchung auf das gegenwärtige Studienjahr zu verschieben. Inzwischen hat Buchner⁴⁾ auf Veranlassung von Curtius das Verhalten des Diazoessigesters auf ungesättigte Fettsäureester und die Einwirkung des diazoessigsäuren Methyls auf Acetylendicarbonsäuremethylester, $CO_2CH_3 \cdot C : C \cdot CO_2CH_3$, geprüft und den Methylester der Acetylendicarbondiazoessigsäure, $C_3HN_2(COOCH_3)_3$, erhalten. Letztere zerfällt beim Erhitzen auf 230—240° in Kohlensäure und eine

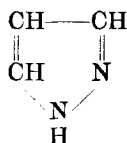
¹⁾ Rend. Acc. Lincei 1888 und Gazz. chem. Ital. 18, 356.

²⁾ Diese Berichte XX, 1632.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. 1889, 27.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 2637 und XXII, 842.

Substanz $C_3H_4N_2$, deren Moleculargrösse sich mittelst der kryoskopischen Methode nicht hinreichend genau bestimmen liess. Im verflossenen October¹⁾ hat Buchner die weitere Untersuchung der Substanz mitgetheilt, ihre Moleculargrösse durch Dampfdruckbestimmung festgestellt und nach einer Vergleichung mit Japp's Glyoxalin die Meinung ausgesprochen, dass jener Kern der dreibasischen Säure das Pyrazol



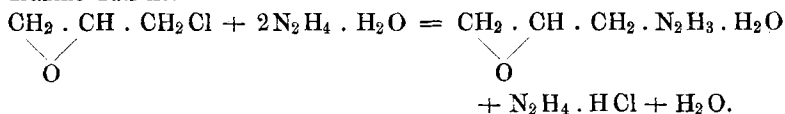
sein könnte.

Bei dieser Sachlage hielt ich es für angezeigt, die Einwirkung des Diamins auf Epichlorhydrin zu studiren und zwar um einerseits die Bildung von Pyrazolen aus Epichlorhydrin zu verallgemeinern und um andererseits zu entscheiden, ob Buchner's Verbindung wirklich Pyrazol wäre.

Die erhaltenen Resultate theile ich in vorliegender Notiz mit.

Vom Glycocoll ausgehend stellte ich mir Diazoessigester dar, und da mir nichts daran lag, letzteren in ganz reinem Zustande zur Verfügung zu haben, unterliess ich die Behandlung des rohen Esters in kleinen Portionen mit Barythydrat und die darauf folgende Destillation im Dampfströme. Der rohe Ester wurde direct in das Natriumsalz der Triazoessigsäure übergeführt, ohne dass die Ausbeute sich wesentlich von der von Curtius erhaltenen unterschied. Aus dem Natriumsalz wurde die Triazoessigsäure, aus dieser mittelst Schwefelsäure Hydrazinsulfat, aus letzterem mittelst Kali das Hydrazinhydrat vom Siedepunkt 119^0 bereitet, und dieses diente zu den Versuchen mit Epichlorhydrin.

Die Reaction zwischen Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat vollzieht sich, wenn man kein Lösungsmittel anwendet, unter starker Wärmeentwicklung und verläuft in erster Phase nach folgender Gleichung, welche auch für die übrigen bis jetzt untersuchten Hydrazine zutrifft:



Ich bin geneigt zu glauben, dass das Hydratwasser in das Molekül des Substitutionsproductes eingeht, da letzteres, wie aus dem Folgenden ersichtlich, nur sehr schwer Wasser abspaltet und in Pyrazol übergeht.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2165.

Die Reaction verläuft, wie folgender Versuch zeigt, quantitativ.

5 g Epichlorhydrin in 50 g absolutem Alkohol werden mit 5.4 g Hydrazinhydrat versetzt und 5 Stunden lang zum Sieden im Kolben am Rückflusskühler erhitzt. In dem Maasse, wie die Reaction fortschreitet, setzt sich am Boden des Kolbens eine Oelschicht von Hydrazinchlorhydrat ab, welche beim Abkühlen erstarrt. Aus dem Alkohol scheidet sich beim Erkalten noch etwas Hydrazinchlorhydrat ab; die Gesamtmenge dieses Salzes betrug 3.5 g, während sich nach obiger Reaktionsgleichung für die angewandten Mengen 3.7 g berechnen. Das Chlorhydrat wurde zur Controlle mittelst Benzaldehydes in Benzalazin verwandelt, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure 10.2 g wog, während theoretisch aus 3.5 g Hydrazinchlorhydrat 10.6 g Benzalazin entstehen sollen.

Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen gelben, an der Luft sich bräunenden, wasserlöslichen Syrup, aus welchem ich keine charakterisirte Verbindung isoliren konnte. Dass dieser Syrup jedoch die Verbindung $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ enthält, schliesse ich



überdies aus der Beobachtung, dass seine salzsaure Lösung Platinchlorid auch in der Kälte stark reducirt.

Ich habe vielfach versucht, aus der vorliegenden Verbindung Wasser abzuspalten und sie unter Wegnahme von Wasserstoff in einigermassen befriedigender Weise in Pyrazol überzuführen, habe aber keine guten Resultate erzielt: als Wasserentziehungsmittel kamen zur Verwendung Schwefelsäure, Chlorzink und Kaliumhydrosulfat; die erhaltenen Pyrazolmengen waren jedoch stets sehr geringe, da die Verbindung grösstentheils verharzte. Die relativ beste Ausbeute an Pyrazol erzielt man folgendermaassen.

Man versetzt 10.8 g Hydrazinhydrat mit 10 g Epichlorhydrin und verbindet den Kolben sofort mit einem Rückflusskühler; nach 3 bis 4 Minuten wird die Reaction — ohne Wärmezufuhr — heftig, und das Epichlorhydrin verschwindet völlig. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man das Ganze noch 25—30 Minuten in einem Wasserbade, lässt dann erkalten, versetzt die gelbe Flüssigkeit mit 10—12 g gepulvertem Zinkchlorid und erhitzt dann von Neuem 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Die gelbbraune, pechartige Masse wird mit 300—400 ccm Wasser versetzt und dann in starkem Dampfstrom destillirt. Mit dem Wasserdampf geht die geringe Menge des entstandenen Pyrazols und Ammoniaks über. Das Destillat wird mit Quecksilberchlorid behandelt, und unterbricht man die Destillation, wenn das Uebergehende durch jenes Reagens nicht mehr getrübt wird. Die flockige Fällung ist ein Gemisch der Quecksilberverbindung des Pyrazols und des Ammoniaks.

Auf diese Weise erhält man eine Fällung, deren Gewicht nach dem Trocknen über Schwefelsäure 4.4 g beträgt. Lässt man dagegen nach dem Zusatz des Chlorzinks über freiem Feuer am Rückflusskühler kochen, so ist die Ausbeute etwas kleiner: man erhält nur 4 g Fällung. Die Ausbeute wird noch geringer, wenn man, nachdem die Reaction in der Kälte vollendet ist, 4 Stunden lang über freiem Feuer am Rückflusskühler ohne Zusatz von Chlorzink erhitzt: das Gewicht des Niederschlags beträgt dann nur 1.9 g.

Die Quecksilberverbindungen werden in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung des salzsauren Pyrazols und Ammoniaks auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft, dann mit 40procentiger Kalilauge zerlegt und das Pyrazol mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein farbloser Rückstand, welcher bald zu einer aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt.

Die Analyse des Körpers gab folgendes Resultat:

	Ber. für C_3H_4N	Gefunden
C	52.94	52.65 pCt.
H	5.88	5.97 »
N	41.17	40.99 »

Das Pyrazol krystallisirt in schönen, farblosen, harten Nadeln und löst sich leicht in kaltem Wasser; diese Lösung ist neutral; es wird ferner von Alkohol und Aether aufgenommen, besitzt einen schwachen Pyridingeruch, schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit bei $69.5-70^{\circ}$ und kocht bei $186-188^{\circ}$ unter 757.9 mm Druck. Die Bestimmung des Siedepunktes wurde mit dem Apparat von Siwoloboff vorgenommen. Die wässrige, selbst stark verdünnte Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung und einen weissen, in warmem Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag mit ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Die Eigenschaften des Pyrazols aus Epichlorhydrin stimmen völlig mit denjenigen der Buchner'schen Verbindung überein, und die nachfolgende Untersuchung des Platinsalzes und Pikrates bestätigt lediglich die Identität beider Körper.

Pyrazolchloroplatinat, $(C_3H_4N_2HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$.

Wenn man eine salzsaure, concentrirte Lösung von Pyrazol mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Pyrazolplatinat in schönen, gelbrothen Nadeln aus. Das Salz löst sich in Wasser, besonders in warmem, ferner in Alkohol. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° und langsam beim Verweilen über Schwefelsäure entweichen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
2 H ₂ O	6.19	6.30 pCt.
Pt (im trocknen Salz)	35.64	35.67 »

Wenn man das trockene Platinsalz im dünnen Glasröhrchen auf 205° erhitzt, so wechselt es die Farbe; die gelbrothe Farbe geht in Strohgelb über und bleibt bis 250° unverändert. Bei wenig höherer Hitze zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. Gleichzeitig mit dem Farbenwechsel tritt Unlöslichkeit ein; ich habe diese Umwandlung quantitativ verfolgt und festgestellt, dass ähnlich wie bei dem Pyridinchloroplatinat Salzsäure austritt:

0.1926 g lufttrockenes Pyrazolchloroplatinat verloren bei 100° 0.0124 g Wasser; nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° blieb das Gewicht constant; beim allmählichen Erwärmen auf 200—210° verloren sie anfangs schnell, später langsam Salzsäure, im Ganzen 0.0485 g.

Hieraus berechnen sich folgende Procentzahlen:

	Gefunden	Ber. für (C ₃ H ₄ N ₂ HCl) ₂ PtCl ₄ · 2 H ₂ O
2 H ₂ O	6.43	6.19 pCt.
	Gefunden	Ber. für (C ₃ H ₄ N ₂ HCl) ₂ PtCl ₄ — 4 HCl
4 HCl	26.91	26.77 pCt.

Das so erhaltene Salz, $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2 \end{matrix} > \text{PtCl}_2$, ist ein hellgelbes Pulver, unlöslich selbst in warmem Wasser und zerfällt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für (C ₃ H ₃ N ₂) ₂ PtCl ₂
Cl	17.75	17.78 pCt.

Die Beobachtung, dass die ersten Antheile der Salzsäure leichter weggehen, lässt es zweifelhaft erscheinen, ob man durch geeignete Bemessung der Temperatur eine Verbindung, (C₃H₄N₂)₂PtCl₄, erhalten kann, welche dem von Anderson in der Pyridinreihe erhaltenen Salz analog wäre.

Pyrazolpikrat, C₃H₄N₂ · C₆H₂(NO₂)₃OH,

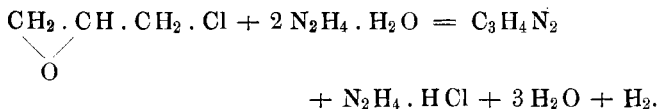
entsteht, wenn man in eine ätherische Pyrazollösung eine ätherische Pikrinsäurelösung giesst. Das Salz krystallisirt in schönen, gelben Nadelchen, welche bei 159—160° schmelzen und sich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser lösen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	23.57	23.56 pCt.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich Folgendes:

1. Die zweite Phase der Reaction zwischen Epichlorhydrin und Hydrazin, d. h. die Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, vollzieht sich, allerdings in beschränktem Maasse, und führt zum Pyrazol, gemäss folgender, bei den monosubstituirtten Hydrazinen allgemein gültigen Gleichung:



Der Wasserstoff tritt nicht im freien Zustande auf, sondern verwandelt eine entsprechende Menge Hydrazinchlorhydrat in Salmiak.

2. Das so erhaltene Pyrazol ist identisch mit dem Kern der Acetylendicarbon diazoessigsäure von Buchner.

Messina, Universitätslaboratorium, im April 1890.

170. Robert Otto: Aethoxyakrylsäure aus α -Dichlorpropionsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]
 (Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In seiner im Jahre 1889 erschienenen Inaugural-Dissertation, welche den Titel führt: »Studien über gebromte Propionsäuren und die daraus durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstehenden Reactionsproducte«¹⁾, hat Wilhelm Merz das Verhalten der zuerst von Friedel und Machuca²⁾ dargestellten, von Philippi und Tollens³⁾ näher untersuchten α -Dibrompropionsäure (Schmelzpunkt 60—61^o C.) gegen alkoholisches Kali eingehend besprochen. Wenn man 1 Molekül der Säure mit einer Lösung von 4 Molekülen Aetzkali in 93 procentigem Weingeist während 6 Stunden im Wasserbade erhitzt, die Lösung nach mechanischer Entfernung des entstandenen Bromkaliums und Verjagen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so entzieht ihr Aether ein Product, welches aus der ätherischen Lösung in Gestalt eines dicklichen Oeles zurückbleibt. Wird

¹⁾ München, Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 2, 72.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 315.