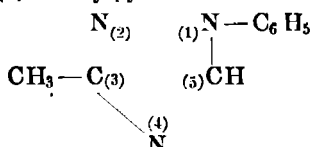


**30. Americo Andreocci: Synthese der (1)-Phenyl-(3)-pyrro-
diazolcarbonsäure, des (3)-Methyl-pyrro-diazols, der (3)-Pyrro-
diazolcarbonsäure und des freien Pyrro-diazols.**

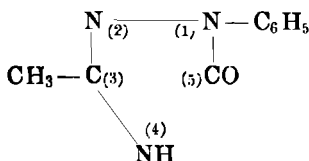
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Januar.)

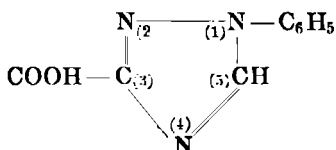
Das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrrodiazol



wurde von mir gewonnen¹⁾ durch Einwirkung von Fünffach-Schwefel-
phosphor auf das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrrodiazolon²⁾, welches
folgende Formel hat:

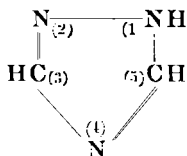


Wenn man es durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung
oxydirt, so verwandelt es sich in die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazol-
carbonsäure:



Diese ist identisch mit der Phenyltriazolcarbonsäure, welche von
Bladin durch Austreiben eines Carboxyls aus der Dicarbonsäure und
später durch Verseifung des Phenyleyantriazols gewonnen wurde.

Die Uebereinstimmung der beiden Substanzen zeigt deutlich, dass
meine Pyrrodiazolverbindungen und die Triazole von Bladin abge-
leitet werden können von demselben kohlenstoff- und stickstoffhaltigen
Kerne der Structur



welcher Pyrrodiazol oder Triazol genannt werden kann.

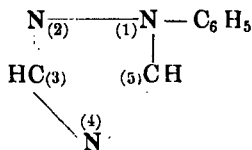
¹⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. VI, 2^o sem., p. 212.

²⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. V, 2^o sem., p. 115.

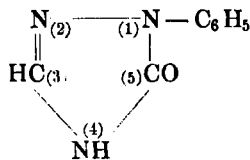
In der Zusammensetzung der oben genannten Säure bleibt noch übrig, die Stellung des Carboxyls zu bestimmen, denn Bladin gab ihm die Stellung 5, während ich über genügende Gründe und Thatsachen verfüge, um ihm die Stellung 3 anzuweisen.

Ich glaube nicht, dass es thunlich sei, hier die Erörterung dieser Dinge zu wiederholen, die ich schon in meiner Abhandlung über die Pyrrodiazolderivate angestellt habe. Diese Abhandlung wird baldigst in den Annalen des chemischen Institutes in Rom erscheinen (Band I).

Die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure verliert durch Erhitzung das Carboxyl und verwandelt sich in das (1)-Phenylpyrrodiazol, welches der Formel:



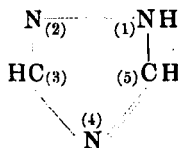
entspricht. Es stimmt überein mit dem Phenylpyrrodiazol, welches ich schon durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf das (1)-Phenyl-(5)-pyrrodiazol erhalten hatte:



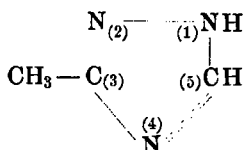
Ohne Zweifel stimmt das Phenylpyrrodiazol mit dem Phenyltriazol überein, welches von Bladin durch Erhitzen seiner Phenyltriazolcarbonsäure gewonnen wurde; denn, wie erwähnt, ist diese und meine Phenylpyrrodiazolcarbonsäure derselbe Körper. Ich kann keine anderen Thatsachen anführen, um diese Uebereinstimmung zu beweisen, denn Bladin hat wegen Mangel an Material das Phenyltriazol weder untersucht noch gereinigt.

Er hat diesen Stoff als ein Oel beschrieben, während er, wenn er rein ist, Festigkeit und eine gute Krystallisation zeigt, bei 47° schmilzt und unter dem Drucke von 760 mm bei 266° siedet.

Ich habe das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrrodiazol energisch oxydiren wollen, um das Phenyl und das Methyl zu zerstören und so zu dem freien Pyrrodiazol zu gelangen:



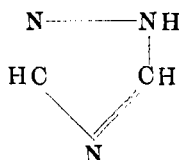
Wenn man nun das erwähnte Phenylmethylpyrrodiazol mit übermangansaurem Kali in einer sauren Lösung oxydirt, so erhält sich das Methyl unverändert, während das Phenyl unter Umwandlung in Kohlensäure und Wasser vollständig verbrennt und das Methylpyrrodiazol übrig bleibt:



Diese Oxydation ist sehr eigenthümlich, denn es giebt keine anderen Beispiele, dass das Phenyl in den von kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Kernen ableitbaren Phenylderivaten vollständig verbrennt. Nur Pechmann¹⁾ konnte, um das freie Osotriazol zu erhalten, das Phenyl der Phenylsotriazolcarbonsäure mittelst übermangansaurem Kali in einer alkalischen Lösung zerstören. Er machte jedoch das Phenyl minder widerstandsfähig, indem er ein Atom Wasserstoff durch eine Gruppe NH₂ ersetzte.

Die Bildung des Methylpyrrodiazols ist wichtig, weil es zum ersten Male gelungen ist, ein Pyrrodiazol- oder Triazolderivat zu gewinnen, welches weder Phenyl noch ein anderes Radical der aromatischen Reihe enthält.

Nach diesen Resultaten hoffte ich, zum reinen Pyrrodiazol zu gelangen:



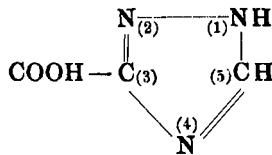
auf die drei folgenden Weisen:

- Oxydirung des (3)-Methylpyrrodiazols mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung;
- Oxydirung der (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure durch übermangansaures Kali in saurer Lösung;
- Oxydirung des (1)-Phenylpyrrodiazols mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung.

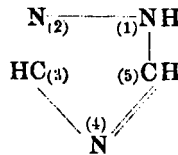
Durch die beiden ersten Verfahren würde ich die Pyrrodiazolcarbonsäure und aus dieser durch Vertreibung des Carboxyles das freie Pyrrodiazol gewinnen; durch das letztere unmittelbar das Pyrrodiazol.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 262, 317.

Indessen habe ich schon das (3)-Methylpyrrodiazol oxydirt und Pyrrodiazolcarbonsäure erhalten:



welche leicht das Carboxyl verliert und das freie Pyrrodiazol ergibt:



Ich habe auch das Pyrrodiazol durch Oxydierung des (1)-Phenylpyrrodiazols gewonnen.

Die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazolcarbonsäure, $C_8H_6N_3-COOH$, welche man durch Oxydation des (1)-Phenyl-(3)-methyl-pyrrodiazols mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung gewonnen hat, ist identisch mit der (1)-Phenyl-(5)-triazol-carbonsäure von Bladin. Sie hat mit derselben folgende Eigenschaften gemein:

1. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 183—184° schmelzen;
2. beim Schmelzpunkt verliert sie die Kohlensäure;
3. sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem, gut in Alkohol;
4. sie liefert ein Nitrat;
5. ihr Methyläther, $C_8H_6N_3-COO \cdot CH_3$, schmilzt zwischen 116.5° und 117°;
6. ihr Amid, $C_8H_6N_3-CO \cdot NH_2$, sieht aus wie Asbest und schmilzt bei 194°.

Betreffs des Stickstoffs, welchen die (1)-Phenyl-(3)-pyrrodiazol-carbonsäure enthält, sind die Ergebnisse der Analyse folgende:

0.1450 g lieferten 27.7 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 18° und unter einem Drucke von 745.5 mm.

Theoretisch würde der Formel $C_8H_7N_3O_2$ 22.22 pCt. entsprechen.

Der Versuch hat 22.09 pCt. ergeben.

Das durch Oxydation des (1)-Phenyl-(3)-methyl-pyrrodiazols mittelst übermangansaurem Kali in saurer Lösung gewonnene (3)-Methylpyrrodiazol, $C_3H_5N_3$, ist farblos, krystallisirt, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, weniger in Ligroin. Es nimmt gierig die atmosphärische Feuchtigkeit auf und zerfließt.

Es schmilzt bei ca. 93—94°, siedet bei 265° unter 760 mm Druck und destillirt unverändert.

Mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt es eine amorphe und voluminöse Silberverbindung.

Seine Platinchloridverbindung krystallisirt in Prismen, welche in Wasser löslich sind.

Dampfdichte:

0.0672 g wurden in den Meyer'schen Apparat gebracht und mit Diphenylamin gewärmt. Es wurden 19.4 ccm Luft bei 14° Temperatur und 758 mm Druck verdrängt.

	Theorie	Versuch
Dichte verglichen mit H = 1	41.5	41.42
Dichte verglichen mit Luft = 1	2.87	2.87

Die Analyse ergab folgendes:

- I. 0.1925 g Substanz lieferten 0.3032 g Kohlensäure und 0.1088 g Wasser.
- II. 0.1709 g Substanz lieferten 73 ccm Stickstoff bei 10.8° Temperatur und 755.6 mm Druck.
- III. 0.0980 g Substanz lieferten 42.3 ccm Stickstoff bei 12.2° Temperatur und 753.3 mm Druck.

Ber. für C ₃ H ₅ N ₃		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	43.37	42.96	—	—
H	6.03	6.28	—	—
N	50.60	—	50.68	50.74

Die Pyrrodiazolcarbonsäure, C₂H₂N₃—COOH, durch Oxydation des (3)-Methyl-pyrrodiazols mittelst übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung gewonnen, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser, Aether und Alkohol beinahe unlösliches Pulver.

Sie löst sich in den alkalischen Kohlensäure-Salzen auch ohne Temperaturerhöhung. Eine Mineralsäure fällt sie wieder aus der Lösung. Kochendes Wasser zersetzt sie in Kohlensäure und in freies Pyrrodiazol, welches aufgelöst bleibt. Trocken erwärmt, verliert sie die Kohlensäure schon gegen 80°; bei 120° verwandelt sie sich vollständig in Pyrrodiazol.

Das freie Pyrrodiazol, C₂H₃N₃, welches auf diese Weise erhalten wird, destillirt bei 260° über, schmilzt zwischen 120—121°, sublimirt in Nadeln noch vor dem Schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es sehr löslich, ohne aber, wie das (3)-Methyl-pyrrodiazol, zu zerfliessen; wasserfreier Aether löst es nicht sehr; aus der Lösung krystallisirt es in langen Nadeln. Es hat einen pyrrazolartigen Geruch, welcher etwas an denjenigen des Diphenylamins erinnert. Es liefert Verbindungen mit Kupfer, Quecksilber und Silber.

Durch Einwirkung von trockener gasförmiger Salzsäure auf die ätherische Lösung bildet sich ein krystallisirtes Chlorid.

Dampfdichte:

0.0627 g (Meyer'scher Apparat mit Diphenylamin gewärmt) verdrängten 21.3 ccm Luft bei 11.6° Temperatur und 755.2 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Dichte verglichen mit H = 1	34.50	35.94 pCt.
» » » Luft = 1	2.39	2.49 »

Die bis heute von mir ausgeführten Analysen haben folgendes ergeben:

0.1020 g ergaben 0.1311 g Kohlensäure und 0.0429 g Wasser.

0.0789 g ergaben 40.1 ccm Stickstoff bei 10.2° Temperatur und 758.5 mm Druck.

	Ber. für C ₂ H ₃ N ₃	Gefunden
C	34.78	35.05 pCt.
H	4.35	4.67 »
N	60.87	60.70 »
	100.00	100.42 pCt.

Ich behalte mir vor, bald einen ausführlicheren Bericht über das Methyl-pyrrodiazol abzustatten.

Rom, 23. December 1891. Chemisches Laboratorium des Professor Cannizzaro.

31. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Frage der Tautomerie bei den Sulfinsäuren.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Unter dem Titel: »Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester« hat vor einiger Zeit E. Baumann einen Aufsatz in diesen Berichten¹⁾ veröffentlicht, worin u. A. die Frage nach der Existenz der den Sulfonen isomeren Sulfinsäureester einer Kritik unterzogen worden ist. Unter Hinweis namentlich auf die von ihm und seinen Mitarbeitern nachgewiesene Existenz von Sulfonen, welche, wie z. B. das Aethylsulfonsulfonal:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \text{ > C < } \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{ C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$

beim schwachen Erwärmen mit wässerigen Alkalien glatt und vollständig

¹⁾ Band XXIV, S. 2272.