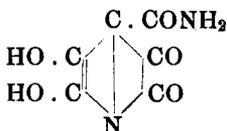


108. S. Ruhemann und F. E. Allhusen: Umwandlung des Citrazinamids in Phenylpyrazoloncarbonsäure.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Wie aus den früheren Mittheilungen ¹⁾ des Einen von uns hervorgeht, wird das Citrazinamid durch Behandeln mit Brom oder Chlor in Trihalogensubstitutionsproducte übergeführt, welche durch Anilin in einen rothen Körper umgewandelt werden, der die Formel $C_{18}H_{14}N_4O_3$ besitzt und als Dianilidocitrazinamid zu betrachten ist. Dasselbe lässt sich zweckmässig durch Erwärmen einer Lösung des beständigeren Trichlorcitrazinamids in absolutem Alkohol (von welchem es zwar schwer in der Hitze aufgenommen wird) mit der berechneten Menge Anilin darstellen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet sich aus dem Dianilidocitrazinamid Anilin ab und es entsteht eine Verbindung, welche nach der Formel



zusammengesetzt und als Diketodihydroxyisonicotinamid zu bezeichnen ist.

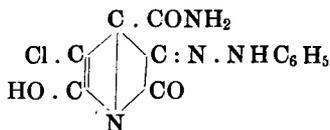
Versuche, aus diesem Amid die entsprechende Säure darzustellen, schlugen fehl. Beim Erhitzen mit Alkali entwickelt sich in der That alsbald Ammoniak, allein dabei tritt zugleich Spaltung des Ringes ein und es bilden sich neben Ammoniak Oxalsäure und Essigsäure. Diese Zersetzung verläuft im Sinne der Gleichung:



Die Reactionsfähigkeit, welche das Trichlorcitrazinamid zeigt, veranlasste uns, ihr Verhalten auch anderen Reagentien gegenüber zu untersuchen. Wir haben zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin studirt.

Dasselbe wirkt ebenso leicht auf das gechlorte Pyridinderivat in alkoholischer Lösung ein, wie Anilin. Aus der Flüssigkeit krystallisirt direct beim Erkalten oder nach vorheriger Concentration eine Verbindung in gelbrothen glänzenden Blättchen, welche von Alkohol schwer aufgenommen werden, sich jedoch erst nach längerem Stehen aus der Lösung abscheiden. Diese Substanz ist das Phenylhydrazon des Monochlorcitrazinamids und besitzt die Formel:

¹⁾ Ruhemann, diese Berichte 20, 3366; 21, 1247.



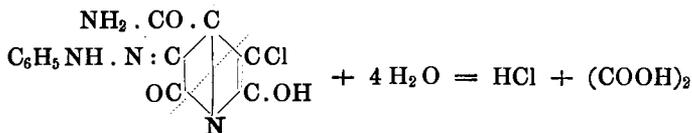
Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_3$.

Procente: Cl 12.13, N 19.11.

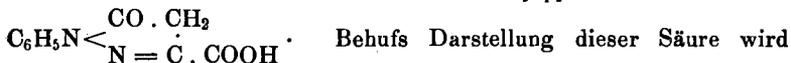
Gef. » » 12.21, » 19.16.

Während Salzsäure aus der vorher erwähnten Anilinverbindung Anilin löst, tritt beim Erhitzen des Hydrazons mit der Säure nicht Phenylhydrazin aus, vielmehr wird der Pyridinring gespalten und es bildet sich neben Oxalsäure und Ammoniak Phenylpyrazoloncarbonsäure. Dieselbe ist mit der früher beschriebenen ¹⁾ Phenylpyrazoloncarbonsäure isomer, jedoch identisch mit der von W. Wislicenus ²⁾ aus Oxalessigester und Phenylhydrazin erhaltenen Säure.

Die Umwandlung des Pyridinderivates in das des Pyrazolons lässt sich in folgender Weise deuten. Der Pyridinring wird unter Bildung von Salzsäure, Oxalsäure und Ammoniak im Sinne der Gleichung gespalten:



Die letzte in der Gleichung fungirende Verbindung erscheint als das Monamid der Phenylhydrazonoxalessigsäure. Unter Abspaltung von Ammoniak bildet sich daraus die Phenylpyrazoloncarbonsäure:



das Hydrazon mit conc. Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde ist das rothe Pyridinderivat in Lösung gegangen, und auf Zusatz von Wasser zu der eingedampften Flüssigkeit fällt das Pyrazolonderivat aus, welches aus kochendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle¹⁾ in farblosen Nadeln erhalten wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 58.81, H 3.92, N 13.72.

Gef. » » 58.77, » 4.25, » 13.80,

Das Silbersalz fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Phenylpyrazoloncarbonsäure gelatinös, beim Erhitzen jedoch wird

¹⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. chem. Soc. 1892, 799.

²⁾ W. Wislicenus, Lieb. Ann. 246, 320.

der Niederschlag körnig. Eine Silberbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes bestätigte die Zusammensetzung $C_{10}H_6Ag_2N_2O_3$ (Gef. Ag 51.88, ber. 51.67).

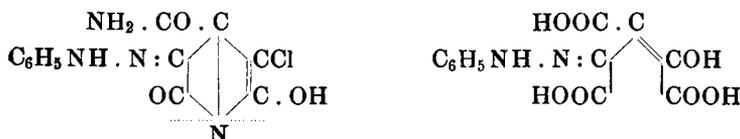
Ein besonderes Interesse beansprucht das Verhalten des Phenylhydrazons des Monchlorcitrazinamids Alkalien gegenüber. Dieselben nehmen es in der Kälte mit dunkelrother Farbe auf, und auf Zusatz von Salzsäure fällt das Hydrazon unverändert wieder aus. Erhitzt man jedoch die Lösung desselben in conc. Kalilauge am Rückflusskühler auf dem Sandbade, so stellt sich nach kurzer Zeit Ammoniakentwicklung ein, welche nach 3- bis 4-stündigem Kochen beendigt ist. Wird die hellroth gewordene alkalische Flüssigkeit nunmehr abgekühlt und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein gelber Körper ab, welcher sich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten der Lösung in gelben Krystallaggregaten krystallisirt. Diese Verbindung ist das Kaliumsalz einer Säure von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O_7$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9KN_2O_7$.

Procente: K 11.74, N 8.43.

Gef. » » 11.51, » 8.80.

Während bei der durch Salzsäure erfolgenden Spaltung des Phenylhydrazons neben Ammoniak Oxalsäure und die Phenylpyrazoloncarbonsäure gebildet werden, wird unter dem Einfluss von Alkali der Pyridinring in der durch die folgenden Symbole angedeuteten Weise gespalten:



Diese Säure, welche als saures Kaliumsalz unter den oben angegebenen Bedingungen entsteht (seine wässrige Lösung reagirt stark sauer) ist als Phenylhydrazonoxaloxymar-(malein)-säure zu betrachten.

Das Kaliumsalz, $C_{12}H_9KN_2O_7$, ist wenig beständig; seine wässrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen in saures Kaliumoxalat und 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure:



Ueber die hier angeführten Versuche, sowie über das Ergebniss des weiteren Studiums des Citrazinamids werden wir demnächst im »Journal of the Chemical Society« berichten.

Cambridge, Gonville und Caius College.