

der von Jahns aufgestellten Formel $(C_7H_7NO_2)_4, 3 HCl, 3 AuCl_3$ entsprechen¹⁾, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Analyse: Ber. Proc.: C 21.53, H 1.98, N 3.58, Au 37.64,
Gef. » » 21.43, 21.54, » 2.14, 1.93, » 3.59, » 37.95, 37.97.

Da endlich auch das Aussehen des Chlorhydrats und seine Reactionen den von Jahns gemachten Angaben entsprachen, so kann die Identität unserer Base mit dem Trigonellin oder Methyl-betaïn der Nicotinsäure als zweifellos betrachtet werden.

Nur in einem Punkte differirten unsere Beobachtungen von den von Jahns gemachten Angaben; während nämlich das von Jahns untersuchte Chloroplatinat des Trigonellins wasserfrei war, enthielt das Chloroplatinat unserer Base vier Moleküle Krystallwasser (berechnet 9.5%, gef. 9.6%). Diese Differenz erklärt sich aber leicht. Denn nach Hantzsch (loc. cit.) liefert das Methylbetaïn der Nicotinsäure sowohl ein wasserfreies wie ein krystallwasserhaltiges Chloroplatinat.

Wir konnten das Trigonellin sowohl aus grünem wie aus gelbem (ausgereiften) Erbsensamen zur Abscheidung bringen. Wir fanden es aber auch neben Cholin in den Samen des Hanfs (*Cannabis sativa*). Die aus letzterem Material gewonnene Base wurde durch Untersuchung des Chlorhydrats sowie des aus heissem Wasser umkrystallisirten Chloraurats identificirt. Die Quantität, in welcher sie sich in den von uns untersuchten Samen vorfand, war nur sehr gering.

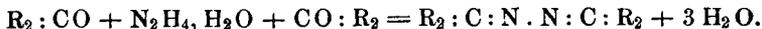
Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

135. Th. Curtius und H. A. Försterling²⁾: Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. März.)

Die Ketazine entstehen bekanntlich³⁾ durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2 Mol. eines Monoketons nach der allgemeinen Gleichung:



Aus Aceton und Hydrazinhydrat entsteht so Bisdimethylazimethylen (Dimethylketazin), $(CH_3)_2C : N . N : C(CH_3)_2$, eine unzersezt siedende

¹⁾ Die Ausführung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie der Stickstoff-Bestimmung verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Dr. E. Winterstein.

²⁾ H. A. Försterling: »Hydrazinhydrat und Anhydride zweibasischer Säuren.« Diss. Kiel 1894.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 44, 161.

Flüssigkeit, welche durch verdünnte Säuren sofort wieder in Aceton und Hydrazinsalz gespalten wird. Dimethylketazin lagert sich glatt

in (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin, $\text{HN} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, um, wenn

man das Ketazin mit Maleïnsäure zusammen bringt, oder maleïnsaures Hydrazin, $\text{C}_2\text{H}_2 < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}, \text{N}_2\text{H}_4$, mit Aceton behandelt. In letzterem

Falle bildet sich natürlich zunächst aus Hydrazin und Aceton Dimethylketazin, welches sich mit Maleïnsäure sofort zu maleïnsaurem

Trimethylpyrazolin, $\text{C}_2\text{H}_2 < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}, \text{HN} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, vereinigt.

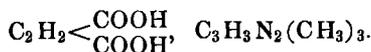
Maleïnsaures Hydrazin, $\text{C}_2\text{H}_2 < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}, \text{N}_2\text{H}_4$, krystallisirt mit ein oder zwei Molekülen Wasser in farblosen Nadelchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Analyse: Ber. auf $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4, \text{N}_2\text{H}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 26.1, H 6.51, N 18.42.

Gef. » » 26.42, » 6.59, » 18.25.

Maleïnsaures Trimethylpyrazolin,



1. Ueberschüssiges Aceton auf maleïnsaures Hydrazin gegossen, löst das Salz unter lebhafter Erwärmung auf. Aus der Lösung krystallisirt beim Verdunsten die Verbindung in farblosen Nadeln. Dieselbe wird in wenig warmem Alkohol gelöst und mit Aether wieder gefällt, abgepresst und getrocknet.

2. Aequimoleculare Mengen von Dimethylketazin und Maleïnsäure vereinigen sich unter Selbsterwärmung zu einem farblosen Krystallkuchen von maleïnsaurem Trimethylpyrazolin, der im Weiteren wie unter 1. angegeben behandelt wird.

Maleïnsaures Trimethylpyrazolin bildet farblose Krystallnadeln, welche bei 127° schmelzen und unter völliger Zersetzung destilliren. Das Salz dissociirt in wässriger oder alkoholischer Lösung beim Eindampfen. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien, auch kohlen saure Alkalien, wird es sofort zerlegt.

Analyse: Ber. auf $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 52.63, H 7.01, N 12.29.

Gef. » » 52.01, C 52.22, » 7.14, H 7.04, » 12.35.

Giesst man conc. Natronlauge auf maleïnsaures Trimethylpyrazolin, so scheidet sich die Base als Oel ab. Die verdünnte alkalische Flüssigkeit lässt alsdann beim Ansäuern Fumarsäure fallen. Trotzdem ist

das Salz eine Verbindung der Maleinsäure; denn, wenn man dasselbe mit verdünnter Potaschelösung in der Kälte zerlegt, so enthält die Flüssigkeit nach dem Ausschütteln des Trimethylpyrazolins nur maleinsaures Alkali.

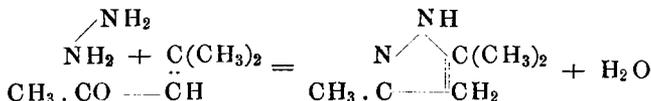
Die ätherische Lösung des (3)-Methyl-(5)-dimethylpyrazolins wird über Potasche getrocknet und durch Destillation im Vacuum gereinigt. In derselben ist kein unverändertes Ketazin mehr enthalten: durch Kochen mit verdünnten Säuren kann aus der Pyrazolinbase kein Hydrazinsalz mehr abgeschieden werden, eine Spaltung, welche bei den Ketazinen schon in der Kälte vor sich geht.

Analyse: Ber. auf $C_3H_3N_2(CH_3)_3$.

Procent: C 64.29, H 10.71, N 25.0.

Gef. » » 64.08, » 10.71, » 25.21.

Das erhaltene (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin erwies sich als vollkommen identisch mit dem vor Jahresfrist im hiesigen Laboratorium aus Mesityloxyd und Hydrazinhydrat nach der Gleichung:



dargestellten (3)-Methyl-(5)-dimethylpyrazolin¹⁾.

Zur Identificirung wurde das Chlorid (Schmp. 170°) und das Pikrat (Schmp. 138°) von dem aus Dimethylketazin erhaltenen Trimethylpyrazolin dargestellt und analysirt. Diese Derivate zeigten sich mit den von Wirsing dargestellten identisch.

Auch Fumarsäure vermag Dimethylketazin in Trimethylpyrazolin umzuwandeln. Jedoch geschieht dies nicht spontan unter Selbsterwärmung, sondern erst durch anhaltendes Erhitzen auf 100°. Das so entstehende fumarsaure Trimethylpyrazolin bildet eine zähe Masse, welche bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Löst man dieselbe in verdünnten Alkalien, so scheidet sich das beschriebene Trimethylpyrazolin ab.

Die Umwandlung von Dimethylketazin in (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin vollzieht sich nach dem Bilde:



unter Wanderung eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe des Ketazins an Stickstoff und unter Auflösung der doppelten Bindung zwischen diesem Stickstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom zu einer einfachen.

Ob auch andere Säuren Ketazine in Pyrazoline umwandeln können, oder ob dies etwa nur eine Eigenschaft ungesättigter Säuren ist, ist

¹⁾ F. Wirsing, Pyrazolin und Pyrazolinderivate. Diss. Kiel 1893.

noch nicht genauer untersucht worden. Glatt scheint die Umwandlung nur durch Maleinsäure in der Kälte bewirkt zu werden. Wir hatten anfangs vermuthet, dass Maleinsäure sich hierbei in Fumarsäure umwandle, und dadurch der Anstoss zu der Umlagerung des Ketazins gegeben werde. Dem ist aber, wie gezeigt worden ist, nicht so. Curtius und Thun¹⁾ haben bereits beobachtet, dass Ketazine mit complicirteren Alkoholradicalen keinen ganz constanten Siedepunkt mehr zeigen und beim Destilliren eine nicht unbeträchtliche Menge eines weit höher siedenden Oeles hinterlassen. Vielleicht entstehen schon hierbei durch Umlagerung Pyrazolinderivate.

Die Untersuchung über die Umlagerung der Ketazine in Pyrazoline wird fortgesetzt.

136. Th. Curtius und K. Heidenreich: Ueber Hydrazid- und Azocarbonester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. März.)

I. Hydrazicarbonensäureester, $(\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Hydrazinhydrat nach der Gleichung:



Die Körper wirken sehr energisch auf einander ein; man lässt daher die Reaction in alkoholischer Lösung vor sich gehen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der schwerlösliche, leicht krystallisirende, farblose Hydrazicarbonester fast in berechneter Menge ab. In der Lösung bleibt Diammoniumchlorid. Der Ester wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 40.91, H 6.71, N 15.91.

Gef. » » 40.69, » 6.91, » 16.23.

Moleculargewicht (kryoskopisch bestimmt in Eisessig);

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$: M 176.

Gef. » 188 u. 190.

Hydrazicarbonäthylester bildet grosse farblose Prismen, welche bei 130° schmelzen und gegen 250° unter Zersetzung destilliren. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem leichter, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht löslich.

Der Körper ist gegen Alkalien, namentlich aber gegen Säuren sehr beständig. Nur beim Kochen damit wird er in Hydrazin,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 44, 161.