

gewann ich quantitativ wieder als Sulfat durch Eindampfen des mit Schwefelsäure angesäuerten Destillationsvorlaufs. Hierbei umgeht man eine Silberretorte und das sonst leicht mögliche Auftreten von Schwefelammonium und wahrscheinlich auch Hydrazinsulfid.

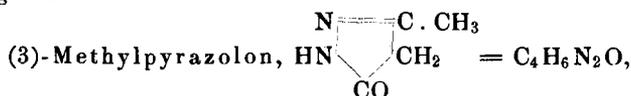
Berlin, im März 1894.

142. R. v. Rothenburg: Pyrazolonderivate aus Dehydracetsäure und Cumalinsäure.

(Eingegangen am 7. März.)

Da die Dehydracetsäure und Dehydrobenzoylessigsäure durch Condensation von je 2 Molekülen Acetessigester resp. Benzoylessigester entstehen, so lag der Gedanke nahe, dass sie, wenn auch nicht in jene selbst, so doch in Derivate derselben überführbar sein würden. Dieses ist, wie ich unten zeige, nun in der That der Fall bei der Einwirkung von Hydrazin und sprechen diese Reactionen durchaus für Feist's ¹⁾ Auffassung der Constitution beider Säuren.

Lässt man Hydrazinhydrat (2 Mol.) energisch auf Dehydracetsäure (1 Mol.) einwirken, und zwar erhitzt man hierbei am besten mit wenig Alkohol im Druckrohr einige Stunden auf 120°, so erfolgt quantitative Bildung von



welches Curtius und Jay aus Acetessigester und Hydrazinhydrat erhielten²⁾. Schmp. 215°.

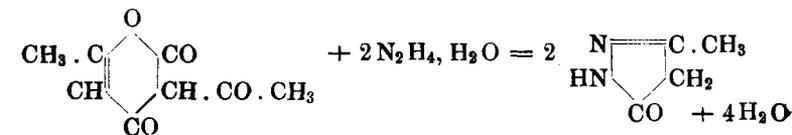
Analyse: Ber. für C₄H₆N₂O.

Procente: N 28.6.
Gef. » » 28.7.

Dasselbe wurde noch identificirt durch Ueberführung in (3)-Methyl-(4)-isonitrosopyrazolon, seideglänzende, gelbe Nadeln.

(3)-Methylpyrazolon-(4)-azobenzol, rothe, flache Nadeln mit metallischem Glanz. Schmp. 197°.

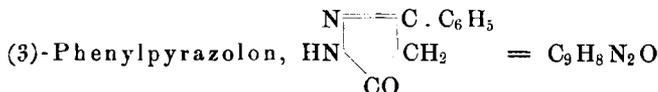
Reactionsverlauf:



¹⁾ Ann. d. Chem. 257, 253, diese Berichte 25, 340.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 121.

Ganz ebenso liefert Dehydrobenzoylessigsäure mit Hydrazinhydrat unter denselben Bedingungen



vom Schmp. 236°. Dehydrobenzoylessigsäure war in den letzten Antheilen der Benzoylessigesterdarstellung¹⁾ offenbar enthalten und doch lieferten dieselben nur (3)-Phenylpyrazolon wie der reine Benzoylessigester, weshalb ich gelegentlich jener Arbeit²⁾ bereits auf diese Umsetzungsmöglichkeit der Dehydracetsäure und Dehydrobenzoylessigsäure aufmerksam wurde.

Analyse: Ber. für C₉H₈N₂O.

Procente: N 17.5.

Gef. » » 17.5.

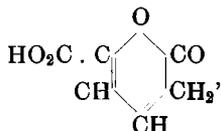
Zur Identificirung wurden noch dargestellt:

(3)-Phenyl-(4)-isonitrosopyrazolon, feuerrothe Nadeln vom Schmp. 185°.

(3)-Phenyl-(4)-isonitrosopyrazolon-Silbersalz, purpurrothe Nadelchen;

(3)-Phenylpyrazolon-(4)azobenzol. Purpurrothe körnige Krystalle. Schmp. 208°.

Es lag nun der Gedanke nahe, auf ähnlichem Wege zum freien Pyrazolon zu gelangen und habe ich mich hier der Cumalinsäure³⁾:



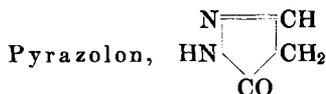
des Kondensationsproductes der Formylessigsäure, bedient, welche auch von Hydroxylamin unter Bildung von β-Aldoximessigsäure⁴⁾ gespalten wird, weshalb diese Spaltung von dem stärkeren Hydrazinhydrat erst recht zu erwarten war. Der Unterschied in den Ringen der Dehydracetsäure und Cumalinsäure zeigt sich sehr charakteristisch, indem erstere verhältnissmässig schwer angegriffen wird, letztere dagegen sehr leicht, weshalb besondere Vorsichtsmaassregeln nöthig sind, da sonst unter sehr beftiger Reaction wie beim Formylessigester selbst kein Pyrazolon, sondern neben Schmierem nur Trimesinsäurehydrazid entsteht.

1) A. v. Bayer und W. Perkin, Diese Berichte 17, 64.

2) Dissertation, Kiel 1892.

3) H. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 269, 272.

4) H. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 269, 286.



gewinnt man aus Cumalinsäure praktisch so, dass man ein Gemisch derselben mit der berechneten Menge Soda in Wasser löst und Hydrazinacetat zugiebt, oder indem man Cumalinsäure in sehr verdünntem alkoholischem Hydrazinhydrat löst. Tropft man absolutes Diammoniumhydrat auf Cumalinsäure, so tritt zusehend heftige Reaction ein, deren Producte nichts als Schmierensind, die keine Spur von Pyrazolon enthalten, dessen Entstehung überhaupt, falls nicht sehr gut gekühlt resp. vorsichtig verfahren wird, ausbleibt, indem die intermediär freie Formylessigsäure wohl sehr leicht sich zu Trimesinsäure resp. deren Hydrazid condensirt. Diese Peinlichkeit des Arbeitens macht diese sonst verhältnissmässig billige und bequeme Darstellungsweise des Pyrazolons nicht gerade zu einer leicht durchführbaren.

Zur Identificirung wurden dargestellt:

Pyrazolon-(4)-Isonitrososilbersalz, $C_3H_2N_6O_2Ag$.

Analyse: Ber. Procente; Ag 49.1.

Gef. » » 47.8.

Pyrazolon-(4)-p-Azotoluol, Purpurne Blättchen. Schmp. 219^o.

143. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Kohlenstoffkette des Oxalessigesters kann, wie ich früher nachgewiesen habe, an zwei verschiedenen Stellen gesprengt werden¹⁾:



Neben Alkohol treten im ersten Falle Oxalsäure und Essigsäure, im andern Kohlensäure und Brenztraubensäure als Bruchstücke des Oxalessigester-moleküls auf. Diese beiden Reactionen *entsprechen vollkommen den bekannten Spaltungen des Acetessigesters, die man als »Säure-« und »Ketonspaltung« unterscheidet und die für alle β-Ketonsäureester charakteristisch sind.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 326.