

unter den Oxydationsproducten die geringste Spur von Essigsäure zu constatiren und auch die als Hauptproduct der Oxydation entstehende Säure $C_3H_3N_3O_3$, wie sich schon aus der Thatsache, dass ihre sehr beständigen Salze nach der Formel $C_3H_2N_3O_3M$ zusammengesetzt sind, ergibt, kein Methyl enthalten kann.

Auch die des weiteren von uns gemachten Beobachtungen, dass auch das durch Einleiten von salpetriger Säure in Aceton entstehende Oel, in welchem nach Sandmeyer hauptsächlich eine Verbindung des Isonitrosoacetons angenommen werden muss, mit Ammoniak das gleiche Condensationsproduct $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$, wenn auch in erheblich geringerer Menge liefert, dass aber wenn dieses Salpetrigsäureproduct an Stelle des reinen Acetons mit Salpetersäure behandelt wird, ein Oel entsteht, das beim Zusammentreffen mit Ammoniak unverhältnissmässig mehr von dem Ammoniakderivat liefert, als wenn die Salpetersäure und Aceton allein zur Einwirkung gelangten, verdienen für die Beurtheilung des Vorganges bei der Bildung unseres Condensationsproductes ganz besondere Beachtung. Es wird auf diesem Wege wahrscheinlich möglich sein, das Zwischenproduct der Condensation in solcher Menge zu erhalten, dass an die Isolirung desselben mit Erfolg herangetreten werden kann.

Wir beabsichtigen unsere Versuche in dieser Richtung weiter auszudehnen und namentlich auch das Oxydationsproduct, die Säure $C_3H_3N_3O_3$, eingehender zu studiren.

Stuttgart, technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie, März 1894.

179. R. v. Rothenburg: Ueber isomere (*n*)-Phenylpyrazolone.

(Eingegangen am 21. März.)

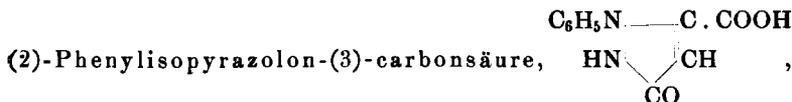
Bekanntlich sind zwei isomere (*n*)-Phenylpyrazolone dargestellt worden vom Schmelzpunkt 118 resp. 154°, über deren Constitution die Meinungen auseinander gehen.

Das Phenylpyrazolon vom Schmelzpunkt 118° wird erhalten:

1. Aus Dicarboxylglutaconsäureester und Phenylhydrazin¹⁾; intermediär tritt eine Phenylpyrazoloncarbonsäure auf, die isomer, aber nicht identisch mit der von Wislicenus aus Oxalessigester ist²⁾. Sie kann also nur

¹⁾ S. Ruhemann und Morell, Journ. chem. soc. 1892, 791.

²⁾ S. Ruhemann und F. Allhusen, diese Berichte 27, 569.



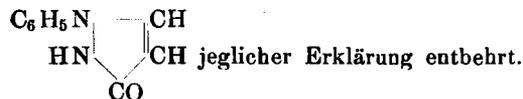
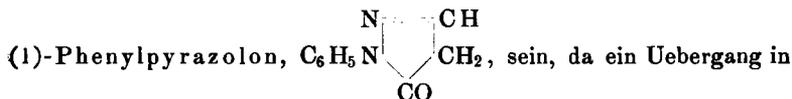
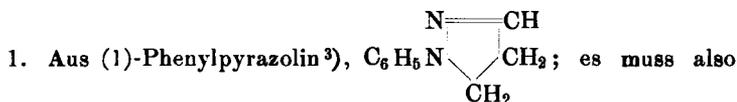
sein, und folglich das von ihr derivirende Pyrazolon



Diese Constitution kann dem von mir aus Propiolsäureester¹⁾ resp. durch Oxydation von (1)-Phenylpyrazolidon erhaltenen (1)-Phenylpyrazolon folglich nicht zukommen.

2. Aus Oxalessigesterhydrazid²⁾ auf einem complicirten Wege, welcher keinen Schluss mehr auf die Constitution gestattet.

Das Phenylpyrazolon vom Schmelzpunkt 154^o entsteht:



2. Durch Oxydation aus (1)-Phenylpyrazolidon⁴⁾. Böhlinger giebt ihm zwar die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CH}$

$$\begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$$

welche mit meiner jedoch identisch ist, denn:

Pyrazolone und Isopyrazolone sind tautomer und erst in Derivaten isomer.

3. Aus β -Chlormilchsäureester und Phenylhydrazin⁵⁾ nach Pflieger und Krauth. Es giebt eine gelbe, alkalilösliche Nitrosoverbindung und Eisenchloridreaction.

Wie obige Auseinandersetzungen zeigen, sind für die von mir aus Acrylsäure und Phenylhydrazin resp. mittels Propiolsäureester erhaltenen Verbindungen die Constitution als

¹⁾ Diese Berichte 26, 2974.

²⁾ Walker, Am. Chem. Journ. 15, 576.

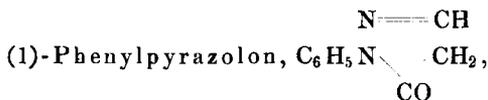
³⁾ E. Fischer und Knoevenagel, Ann. d. Chem. 239, 194.

⁴⁾ D. R.-P. 53834.

⁵⁾ D. R.-P. 71253.



und



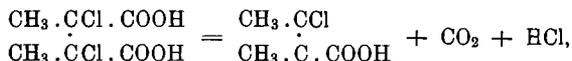
beizubehalten und meine Mittheilungen stimmen also durchaus mit den Angaben anderer Forscher überein, wodurch die Einwürfe von F. Stolz¹⁾, der meine Versuche selbst nicht wiederholte, als widerlegt und hinfällig zu betrachten sind.

180. Robert Otto: Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren α -Methyl- β -chlorcrotonsäuren aus der α -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure.

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

[(Eingegangen am 19. März.)]

In einer Abhandlung, die ich gemeinschaftlich mit G. Holst in dem Journal für praktische Chemie unter dem Titel »Zur Kenntniss des α -Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure« vor einigen Jahren veröffentlichte²⁾, habe ich u. A. gezeigt, dass die α -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure, wenn man ihre wässrige Lösung oder die ihres Natriumsalzes erhitzt, nach Gleichung:



unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure in α -Methyl- β -chlorcrotonsäure übergeht³⁾. Es wurde ferner angegeben, dass aus der freien Säure nur eine einzige, bei 73° schmelzende Säure entstehe, und der Nachweis dafür erbracht, dass diese identisch ist mit der bei 69.5° schmelzenden Chlortiglinsäure, die von Demarcay⁴⁾ und dann von Rücker⁵⁾ beim Behandeln von Methylacetessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, mit Phosphorchlorid und Zerlegung des gebildeten Chlorids durch Wasser erhalten wurde, wogegen aus dem Natriumsalze der Dichlordimethylbernsteinsäure, ausser jener bei 73° schmelzenden Chlortiglinsäure, eine in Wasser weit schwieriger lösliche und bei niedrigerer Temperatur, etwa bei 55° schmelzende, stereoisomere

¹⁾ Diese Berichte 27, 407.

²⁾ 1890. Bd. 41, S. 460—483. I. A. Diese Berichte 23, 454c.

³⁾ Ein Theil der Dichlordimethylbernsteinsäure bildet Methyläthylketon.

⁴⁾ Diese Berichte 10, 1177. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 201, 54.