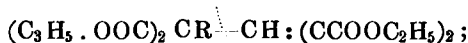


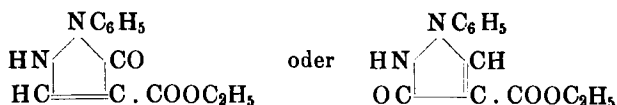
319. S. Ruhemann: Ueber die Isopyrazolone.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die Spaltung des Dicarboxylglutaconsäureesters und seiner Homologen, welche unter dem Einflusse von Ammoniak und Phenylhydrazin erfolgt¹⁾, tritt nicht, wie v. Rothenburg²⁾ annimmt, an der Stelle der Doppelbindung ein, sondern an dem in folgendem Schema ange deuteten Platze:



denn es wurde gezeigt, dass jene Ester durch Ammoniak unter Bildung von Amidoäthylendicarbonsäureester einerseits und andererseits in Malonamid, bezüglich dessen Homologe zerlegt werden. Phenylhydrazin bewirkt die Sprengung der Kette an der nämlichen Stelle, und es entstehen der Ester der Phenylisopyrazoloncarbonsäure³⁾ auf der einen Seite, auf der anderen Malonsäureester resp. dessen Alkylsubstitutionsproducte. In einer Notiz⁴⁾ haben wir, Hr. Morrell und ich, die beiden Möglichkeiten des Verlaufs der unter der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Dicarboxylglutaconsäureester und dessen Alkylderivate sich vollziehenden Reaction zusammengestellt, welche zu den Formeln für den Phenylisopyrazoloncarbonsäureester:



führen, aus denen sich die entsprechenden Symbole für das bei 118° schmelzende Phenylisopyrazolon ergeben⁵⁾.

Das Verhalten des Dicarboxylglutaconsäureesters und seiner Homologen gegen Phenylhydrazin liess erwarten, dass das Hydrazin selbst jene Ester in analoger Weise zerlegen und dass sich der Gleichung gemäss:

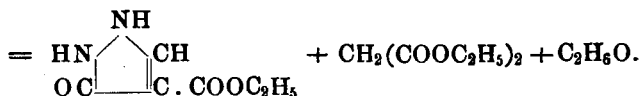
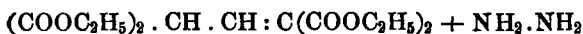
¹⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 1891, 743; 1892, 791. Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 1893, 874.

²⁾ Diese Berichte 27, 1099.

³⁾ Ich bezeichne die aus dem Dicarboxylglutaconsäureester entstehenden Verbindungen, dem Vorschlage v. Rothenburg's gemäss, als Isopyrazolon-derivate.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1090.

⁵⁾ Durch ein Versehen wurde gegen die von v. Rothenburg für das Phenylisopyrazolon aufgestellte Constitution Einspruch erhoben, während derselbe der Formel für den Carbonsäureester gelten sollte, die er seitdem (diese Berichte 27, 1099) richtig gestellt hat.



der Ester der Isopyrazoloncarbonsäure bilden würde. Diese Reaction geht in der That leicht von statten.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicarboxyglutaconsäureester.

Bringt man den Ester mit einem Ueberschuss von Hydrazinhydrat zusammen, so geht die Einwirkung alsbald unter starker Wärmeentwicklung vor sich und die Mischung geseht beim Erkalten zu einer nahezu festen Masse. Behufs Entfernung des ihr anhaftenden Oeles wird jene mit etwas Aether verrieben und an der Pumpe abgesaugt. Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Waschen mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und Abdunstung des Aethers eine Flüssigkeit, welche bei 192° siedet. Ihre Analyse gab Werthe, welche der Formel $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ für Malonsäureester entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 52.50, H 7.50.
Gef. » » 52.46, » 7.48.

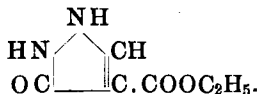
Das feste Product der Einwirkung von Hydrazin auf das Glutaconsäurederivat stellt ein Gemenge von drei Substanzen dar, nämlich von:

- a) Isopyrazoloncarbonsäureester, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$,
- b) seinem Hydrazinsalz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{H}_4$ und
- c) Malonylhydrazid, $\text{CH}_2(\text{CONH} \cdot \text{NH}_2)_2$.

Die Trennung erfolgt zweckmässig in der Weise, dass man die Reaktionsmasse zunächst mit Wasser wäscht, in welchem sich das Malonylhydrazid und das Hydrazinsalz des Isopyrazoloncarbonsäureesters ausserordentlich leicht lösen, während der Ester selbst nur wenig von dem kalten Lösungsmittel aufgenommen wird. Die von dem Ester der Isopyrazoloncarbonsäure abfiltrirte wässrige Lösung wird nunmehr auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse mit absolutem Alkohol gekocht; derselbe nimmt das Hydrazinsalz des Isopyrazolonderivates sehr leicht auf, während das Malonylhydrazid darin schwer löslich ist und sich alsbald aus der Lösung in glänzenden Blättchen abscheidet. Aus dem eingeeengten alkoholischen Filtrate schießt das Hydrazinsalz in farblosen Nadeln an, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel analysenrein sind.

a) Isopyrazoloncarbonsäureester.

Der Ester ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht jedoch in kochendem und scheidet sich daraus in flachen Prismen ab, welche bei 180—181° schmelzen. Die Analyse bestätigt die Formel:



Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 46.15, H 5.12, N 17.95.

Gef. » » 46.07, » 5.16, » 18.09.

Der Ester löst sich in Alkohol, besonders in der Hitze, und seine wässrige sowohl wie alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt, eine Reaction, welche der entsprechende phenylirte Ester gleichfalls zeigt.

b) Das Hydrazinsalz des Isopyrazoloncarbonsäureesters, welches neben dem Ester entsteht und in der oben angedeuteten Weise isolirt wird, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 140° erweichen und allmählich, augenscheinlich unter Verlust von Hydrazin, schmelzen. Wie zu erwarten, reducirt seine wässrige Lösung Fehling's Reagens.

Der Formel dieses Salzes, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{H}_4$, entspricht folgende Bestimmung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: N 29.78.

Gef. » » 29.84.

Diese Zusammensetzung wird überdies durch das Verhalten der Verbindung bestätigt: Auf Zusatz verdünnter Salzsäure zu ihrer wässrigen Lösung fällt der Isopyrazoloncarbonsäureester, welcher als solcher durch seinen Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaction erkannt wurde. Das saure Filtrat reducirt die alkalische Kupferoxydlösung, es enthält salzsaures Hydrazin.

c) Malonylhydrazid.

Wie erwähnt, wird ein Theil des Malonsäureesters, welcher als Spaltungsproduct des Dicarboxyglutaconsäureesters auftritt, durch das Hydrazin in Malonylhydrazid umgewandelt. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich, und diese Eigenschaft gestattet die leichte Trennung von den anderen Substanzen, welche in der Reaction entstehen. Das in farblosen glänzenden Blättchen krystallisirende Hydrazid schmilzt bei 154°, wird sehr leicht von Wasser aufgenommen und seine wässrige Lösung reducirt Fehling's Reagens.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 27.27, H 6.06, N 42.42.

Gef. » » 27.58, » 6.07, » 42.53.

Zum Vergleich wurde das Malonylhydrazid direct aus dem Malonsäureester durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Hydrazinhydrat dargestellt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich farblose Blättchen ab, welche die oben angeführten Eigenschaften des Malonylhydrazids zeigen.

Wie der Dicarboxylglutaconsäureester, so werden auch seine Homologen durch Hydrazinhydrat in analogem Sinne zersetzt. Das methylirte Derivat reagirt sehr leicht mit der Base; aus dem Reactionsproducte wurde nur die bei 180—181° schmelzende Verbindung isolirt und durch ihre Eigenschaften mit dem Isopyrazoloncarbonsäureester identificirt. Die anderen Producte der Reaction habe ich nicht weiter untersucht, da das Princip der Sprengung des Dicarboxylglutaconsäureesters und seiner alkylierten Derivate hinlänglich gekennzeichnet ist.

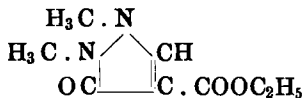
Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester.

Wie das phenylirte Derivat des Isopyrazoloncarbonsäureesters, so hat auch dieser selber saure Eigenschaften, er wird von Alkalien und Ammoniak leicht aufgenommen und seine wässrige Lösung röthet Lakmus. Auf Zusatz von Silbernitrat zu seiner schwach ammoniakalischen Lösung wird ein gelatinöses, schwer filtrirbares Silbersalz gefällt, welches bei der Analyse Werthe lieferte, die in Folge der Schwierigkeit, welche seine Reinigung bietet, nur annähernd auf die Formel $C_6H_6Ag_2N_2O_3$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente: Ag 58.38.

Gef. » » 57.57, 57.62.

Dass jedoch in diesem Salze zwei Wasserstoffatome des Isopyrazoloncarbonsäureesters durch Silber ersetzt sind, folgt aus dem Umstande, dass es durch Methyljodid in den Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester übergeführt wird, dem die Constitution:



zukommt. Derselbe bildet sich beim Erhitzen des trockenen Silbersalzes mit Methyljodid auf dem Wasserbade und lässt sich dem Reactionsproducte durch mehrmaliges Behandeln mit Aether entziehen. Aus dem concentrirten ätherischen Auszuge krystallisirt der Ester in farblosen, bei 88—89° schmelzenden Prismen, die in Aether, Alkohol und kochendem Wasser löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 52.17, H 6.52, N 15.21.

Gef. » » 52.12, » 6.51, » 15.19.

Die Lösung dieses Esters wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die charakteristische Farbreaction mit diesem Reagens zeigen nur diejenigen Isopyrazonderivate, in welchen, wie im Isopyrazolon-

carbonsäureester und dem unten beschriebenen Isopyrazolon, die Imidwasserstoffatome nicht vertreten sind, oder in denen nur eins derselben ersetzt ist, wie dies bei den entsprechenden phenylirten Derivaten des Isopyrazolons der Fall ist. Der Phenylmethyloisopyrazoloncarbonsäureester, über den vor einiger Zeit berichtet wurde¹⁾, giebt jedoch mit Eisenchlorid keine Färbung; in ihm sind, wie in dem Dimethyloisopyrazoloncarbonsäureester, beide Imidwasserstoffatome substituirt.

Isopyrazolon.

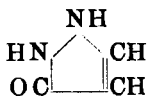
Der Isopyrazoloncarbonsäureester wird durch Erhitzen seiner Lösung in Kalilauge leicht hydrolysiert. Aus der abgekühlten alkalischen Flüssigkeit fällt beim Ansäuern mit Salzsäure die Isopyrazoloncarbonsäure als weisser Niederschlag. Die Säure ist ebenso wenig beständig, wie ihr Phenylsubstitutionsproduct; sie ist unlöslich in kaltem Wasser, von heissem jedoch wird sie zersetzt und es bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure das Isopyrazolon. In Folge der leichten Zersetzlichkeit der Säure wurde dieselbe für die Analyse mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Trübung mit Silbernitrat gab, und alsdann in vacuo getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_3$.

Procente: N 21.87.

Gef. » » 21.70.

Die Isopyrazoloncarbonsäure verliert Kohlensäure beim Erwärmen, besonders leicht, wenn man sie in kochendes Wasser einträgt; unter Aufperlen der Flüssigkeit erfolgt Lösung, aus der beim Concentriren und Stehen über Schwefelsäure farblose Nadelchen krystallisiren, welche bei 165° schmelzen. Die Verbindung ist das Isopyrazolon, dem die Constitutionsformel



zukommt.

Analyse: Ber. für $C_3H_4N_2O$.

Procente: C 42.85, H 4.76, N 33.33.

Gef. » » 43.04, » 4.85, » 33.27.

Das Isopyrazolon sublimirt unter theilweiser Zersetzung, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, wird besonders leicht von Alkohol aufgenommen und giebt mit Eisenchlorid die charakteristische Farbreaction. Es hat saure Eigenschaften, und seine schwach ammoniakalische Lösung liefert auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses Silbersalz.

¹⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 1892, 798.

Interessant ist die Thatsache, dass das von v. Rothenburg¹⁾ dargestellte Pyrazolon eine bei ca. 77° siedende Flüssigkeit ist, während ihr Isomeres ein fester, bei 165° schmelzender Körper ist. Ausserdem ist der Umstand bemerkenswerth, dass diejenigen Iso-pyrazolonverbindungen die höchsten Schmelzpunkte zeigen, in welchen die mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome nicht durch Alkylgruppen vertreten sind, und dass die Schmelzpunkte herabgedrückt werden, wenn Substitution der Wasserstoffatome stattfindet. Dies erhellt aus folgender Tabelle:

Isopyrazolon	Schmp.	165°
Isopyrazoloncarbonsäureester	>	180—181°
Phenylisopyrazolon	>	118°
Phenylisopyrazoloncarbonsäureester	>	116°
Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester	>	88—89°
Phenylmethylisopyrazoloncarbonsäureester	>	71—72°

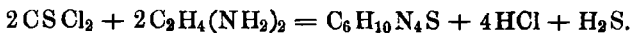
Cambridge. Gonville and Caius College.

320. M. Jaffé und B. Kühn:

Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin²⁾.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Nach Analogie aromatischer Diamine sollte man bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin die Bildung von Aethylen-disenfö! erwarten. Die Reaction verläuft jedoch nach der Gleichung:



Das Reactionsproduct besteht vorwiegend aus einem Gemenge von salzsaurem und schwefelwasserstoffsauerm Aethylendiamin und dem salzsaurem Salze einer basischen wohlkrystallisirten Verbindung von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$.

Dieselbe giebt äusserst leicht ihren Schwefel ab, z. B. schon durch längeres Kochen in wässriger Lösung. Glatt wird der Schwefel abgespalten unter dem Einfluss gelinder Oxydationsmittel, wie kalten Bromwassers und wässrigen Wasserstoffsperoxyds.

Der Verbindung gegenüber versagen die Reactionen primärer und secundärer Amine, wie die Isonitril-, Senfö!- und Salpetrigsäure-Reactionen, wie auch die Benzoylirungsversuche; sie bildet mit Mineralsäuren wohlcharakterisirte Salze, welche schon durch Ammoniak

¹⁾ Diese Berichte 25, 3444.

²⁾ Siehe Jaffé, Inaugural-Dissertation Basel, 1894.