

o-Oxybenzyliden-*o*-amidobenzylanilin,

Prächtige, gelbe Nadeln. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 124°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 79.47, H 5.96.

Gef. » » 79.38, » 6.15.

o-Nitrobenzyliden-*o*-amidobenzylanilin,

Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 132—134°. Die Nitroverbindung zeigt dieselbe Löslichkeit wie das Oxyderivat, auch wird sie wie dieses durch verdünnte Mineralsäuren in Base und Aldehyd zerlegt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 12.67.

Gef. » » 12.99.

591. Eduard Buchner: Ueber am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. November.)

Gemeinschaftlich mit H. Dessauer¹⁾ und M. Fritsch²⁾ habe ich zwei am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole, Schmp. 228° und 78° beschrieben. Die Synthese ihrer Dicarbonsäureester aus Diazoessigester und Zimmtester oder α -Bromzimmtester oder Phenylpropiolester giebt keinen Aufschluss über die Stellung der Substituenten, vielmehr konnte später mein Mitarbeiter, Hr. W. Behaghel in München, sogar beobachten, dass mittels Phenylpropiolester beide Isomeren nebeneinander in wechselnden Mengen entstehen³⁾, ohne dass es gelungen wäre,

¹⁾ Diese Berichte 26, 258.

²⁾ Diese Berichte 26, 256.

³⁾ Diese anfangs übersehene Thatsache hat eine unrichtige Schmelzpunktsangabe für die Dicarbonsäure veranlasst, welche Phenylpyrazol Schmp. 78° liefert. Sie schmilzt bei 235° unter Zersetzung, wie Knorr und Sjollema, Ann. d. Chem. 279, 253, angeben und wie auch wir anfänglich fanden, (s. M. Fritsch, Dissertation, München 1892, S. 36). Bei späteren Darstellungen stieg der Schmelzpunkt bei öfterem Umkrystallisiren auf 243°; wir hielten diesen für den richtigen, hatten aber offenbar die andere Säure, welche Phenylpyrazol, Schmp. 228°, liefert und die den Zersetzungspunkt 243° besitzt, isolirt.

die Bedingungen dafür zu ermitteln. Die Basen wurden als 5- bzw. 4-Phenylpyrazol bezeichnet; da im Verhalten ihrer Dicarbonsäuren beim Erhitzen mit Resorcin, 20 Minuten auf 150° ¹⁾, ein deutlicher Unterschied hervortrat, liess sich im einen Falle benachbarte, im andern getrennte Stellung der beiden Carboxylgruppen vermuthen.

Die gleichen Substanzen sind auf synthetischem Wege mittels Hydrazinhydrat zugänglich. L. Knorr und Sjollem²⁾ haben so die Base vom Schmp. 78° erhalten, welche sie als 3- oder 5-Phenylpyrazol betrachten, auf Grund der Synthese und da die zugehörige Dicarbonsäure deutliche Fluoresceinreaction gab.

Letztere Bemerkung steht nun mit unserem Befund im Widerspruch, der aber leicht zu lösen ist. Knorr hat bei höherer Temperatur gearbeitet, wir bei 150° . Die Phenylpyrazoldicarbonsäure, Schmelzpunkt 235° , giebt in der That mit Resorcin bis zu dessen Siedepunkt (276°) erhitzt, ja schon bei halbstündigem Erhitzen im Oelbad auf 200° , eine Schmelze, die zu stark fluorescirenden ammoniakalischen Lösungen führt, nicht aber bei 150° . Aus guten Gründen wurde die Probe von uns bei niedriger Temperatur angestellt, denn es war damals bereits bekannt, dass bei 250° auch 3.5-Pyrazoldicarbonsäure Fluoresceinreaction liefert³⁾.

Diese Farbstoffbildung kann nur bei Orthodicarbonsäuren erfolgen. Unter dem Einfluss des Resorcins müssen also die Carboxyle, welche an Kohlenstoffstickstoffringe in nicht benachbarter Stellung befestigt und nach alter Erfahrung leicht abzuspalten sind, bei relativ niedriger Temperatur eine Wanderung in die Orthostellung vollziehen. Der Güte der Herren Professoren L. Rügheimer und C. Stöhr verdanke ich die Möglichkeit, diese Vermuthung noch an einigen anderen Beispielen prüfen zu können.

In der That liefern Chinolinsäure⁴⁾, α - β - γ -Pyridintricarbonsäure und 1.2.3-Pyrazoltricarbonsäure schon bei 150° stark fluorescirende Schmelzen; Lutidinsäure, Dinicotinsäure, Pyrazin-2.5-dicarbonsäure und 3.5-Pyrazoldicarbonsäure dagegen, eine halbe Stunde auf 150° erhitzt, nicht fluorescirende, bei 250° jedoch ebenfalls äusserst stark fluorescirende Producte.

¹⁾ A. a. O. S. 260 steht irrthümlich infolge eines Schreib- oder Druckfehlers 110° . Seite 261 Zeile 12 von unten lies: 5-Phenylpyrazol statt 3-Phenylpyrazol. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 278, 249. Diese Notiz scheint Knorr entgangen zu sein. Bezüglich derselben Säure hat Knorr, loc. cit. S. 218 Anm., übersehen, dass der Widerspruch zwischen Marchetti's und meinen Angaben bereits durch ersteren gelöst war (Diese Berichte 26, R. 603).

⁴⁾ Vgl. Noelting und Collin, diese Berichte 17, 258; Bernthsen und Mettegang, diese Berichte 20, 1208.

Knorr's positives Resultat bei der Resorcinschmelze der Phenylpyrazoldicarbonsäure, Schmp. 235°, ist also ohne Bedeutung für die Stellung der Substituenten. Anders steht es jedoch mit den aus den Synthesen ableitbaren Schlüssen. Aus Hydrazinhydrat und Benzoylacetone oder Benzoylacetessigester oder Benzoylbrenztraubensäure oder Benzoylaldehyd ist diese Dicarbonsäure oder das zugehörige Phenylpyrazol, Schmp. 78°, erhalten worden; letzteres kann daher nur 3- oder 5-Phenylpyrazol sein; meine frühere Annahme, der Körper sei 4-Phenylpyrazol, ist als irrig erwiesen.

Wie verhält es sich aber mit dem zweiten Phenylpyrazol, Schmp. 228°, welches ausser durch Diazoessigestersynthese von von Rothenburg auch aus Hydrazinhydrat und Benzoylaldehyd erhalten wurde¹⁾? Knorr möchte die Base als 4-Phenylpyrazol registriert sehen²⁾; dem steht jedoch das positive Ergebniss der Resorcinschmelze bei 150°, angestellt mit der zugehörigen Dicarbonsäure³⁾, und ferner die Synthese mittels Hydrazinhydrat gebieterisch entgegen; auch diese Base kann nur 3- oder 5-Phenylpyrazol sein.

Für beide Isomeren ist also nur die 3- oder die 5-Stellung des Phenylrestes möglich. Die Carboxyle der zugehörigen Dicarbonsäuren werden daher in beiden Fällen benachbart stehen. Der Unterschied im Verhalten beider Säuren gegenüber Resorcin wird vielleicht dadurch zu erklären sein, dass die 5-Phenylpyrazol-3.4-dicarbonsäure zwei freie Carboxyle besitzt, während das eine Carboxyl der 3-Phenylpyrazol-4.5-dicarbonsäure sich mit der benachbarten Imidogruppe in tañartiger Bindung befindet⁴⁾. In der That liefert das neutrale Natronsalz der Säure vom Schmp. 235° schon bei 150° mit Resorcin eine schwach fluorescirende Schmelze.

Eine definitive Entscheidung zwischen 3- und 5-Phenylpyrazol ist vorläufig nicht möglich. Die Ueberführung der Phenylgruppe der Base Schmp. 228° in Carboxyl hat die Pyrazolmonocarbonsäure, Zersetzungspunkt 275°⁵⁾, geliefert; die Base vom Schmp. 78° soll derselben Behandlung unterzogen werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 789. Auf demselben Wege haben, wie oben bemerkt, Knorr und Wenglein auch die Base vom Schmp. 78° erhalten; beide Reihen von Isomeren entstehen also hier ebenso wie mittels Phenylpropionester neben einander. ²⁾ loc. cit. 254.

³⁾ Diese Berichte 26, 260. Knorr hat diese Angabe nicht beachtet.

⁴⁾ Die gleiche Differenz im Verhalten bei der Resorcinschmelze zeigen auch, wie ich in einer demnächst (Ann. d. Chem.) erscheinenden Arbeit nachgewiesen habe, cis-trans-isomere Dicarbonsäuren, z. B. Fumar- und Maleinsäure, trans- und cis-1.2-Trimethyldicarbonsäure. Im vorliegenden Fall ist Stereoisomerie ausgeschlossen.

⁵⁾ Buchner und Fritsch, Ann. d. Chem. 273, 253, haben diese Säure aus der 1.2.3-Tricarbonsäure durch Kohlendioxydabspaltung dargestellt

Knorr hält es für überaus wahrscheinlich, dass keine isomeren 3- und 5-Phenylpyrazole existiren¹⁾. Diese Annahme ist unvereinbar mit den sonstigen theoretischen Anschauungen, da zwischen dem sauren Phenyl und der basischen Imidogruppe Anziehung bestehen muss, und sie steht im Widerspruch zu obigen Ausführungen.

592. Eduard Buchner: Diazoessigester und Pikrinsäure.

[Notiz aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. November.)

Die Identificirung von Diazoverbindungen der Fettreihe hat neuestens infolge der schönen Entdeckung des gasförmigen Diazomethans durch von Pechmann an praktischem Interesse gewonnen. Es sei daher jetzt gestattet, mit ein paar Worten auf eine schon vor längerer Zeit aufgefundene Reaction hinzuweisen, welche wenigstens bei Diazoessigester die Gewinnung eines gut krystallisirenden Derivates in einfachster Weise ermöglicht.

Trägt man Pikrinsäure in Diazoessigäthylester ein, so geht sie unter Stickstoffentwicklung in Lösung. Erst wird mit Wasser gekühlt; nachdem etwa ein halbes Molekül auf ein Molekül Diazo Verbindung eingetragen ist, kann das Reactionsproduct am Rückflusskühler erwärmt und gleichzeitig Alkohol zugesetzt werden, da sonst vorzeitiges Auskrystallisiren der neuen Verbindung eintritt. Man setzt nicht ganz ein Molekül Pikrinsäure zu. Das Product erstarrt nach dem Erkalten; die Krystalle, in befriedigender Ausbeute gewonnen, werden abgesaugt und zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt oder aus Alkohol durch Wasser gefällt.

Es resultiren gelbliche Nadelchen, Schmp. 102^o, die bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung des Trinitrophenylglycolsäureäthylesters aufweisen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_9$.

Procente: C 38.1, H 2.9, N 13.3

Gef. » » 37.8, » 3.0, » 13.5.

Aus der Verbindung wird durch wässrige Kalilauge bei längerem Stehen un in der Kälte pikrinsaures Kalium gebildet. Hydrazin-

und vermuthungsweise als 4-Carbonsäure angesprochen, da bei Pyridin- und *n*-Phenylpyrazolcarbonsäuren das vom Stickstoff entfernteste Carboxyl am festesten gebunden ist. Dieser Analogieschluss ist wegen Anwesenheit der Imidogruppe im Pyrazolringe ein unsicherer. Ebensogut lässt sich annehmen, dass das der basischen Imidogruppe benachbarte Carboxyl besonders fest fixirt sei, allenfalls in Folge tainartiger Bindung.

¹⁾ loc. cit. 254.