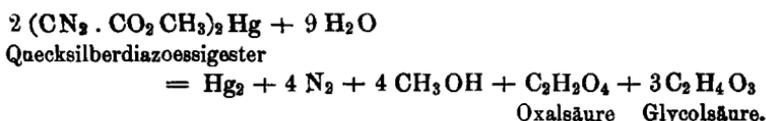


Der Zerfall des Quecksilberdiazooessigmethylesters durch Wasser verläuft also nach der Gleichung:



Nach dieser Gleichung muss aus 3.57 g Metallverbindung eine 224.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge äquivalente Menge Säure entstehen; beim Versuch waren zum Neutralisiren 180 ccm nöthig, also etwas über 80 pCt. der Theorie. Der Minderverbrauch wird durch Bildung von etwas Quecksilbersalz der organischen Säuren, das nachweislich vorhanden war, und vielleicht durch nicht ganz vollständige Verseifung der Ester zu erklären sein, wengleich Glycolsäureester und Oxalestersäure — Oxalester selbst kann nicht entstehen — sehr leicht hydrolysirt werden. Die obige Gleichung verlangt ferner eine Ausbeute von 0.65 g [ $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + 1 \text{ aq}$ ], während 0.5 g erhalten wurden.

Den Vorgang der Bildung von Glycol- und Oxalsäure kann man sich vielleicht in zwei Phasen verlaufend denken, in deren erster der Quecksilberdiazooessigester in Stickstoff, Glycolsäure, Quecksilberoxyd und Alkohol zerfällt, in deren zweiter ein Theil der Glycolsäure durch Quecksilberoxyd in statu nascendi in Oxalsäure übergeht, wobei das Oxyd zu Metall reducirt wird.

Die Zersetzung des Quecksilberdiazooessigesters durch Wasser bei  $125^\circ$  verläuft ebenso; das Metall scheidet sich in flüssiger Form aus.

### 53. E. Buchner und A. Papendieck: Einwirkung von Diazooessigester auf ungesättigte Säureester.

[VIII. Benzalacetessigester und Diazooessigester <sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

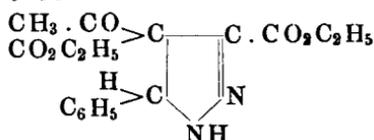
Die Untersuchung des Additionsproductes aus diesen beiden Componenten und seiner nächsten Derivate ist zwar noch keineswegs beendet, soll aber vorläufig nicht weiter verfolgt werden, was die Veröffentlichung rechtfertigen mag.

Fein gepulverter Benzalacetessigäthylester wird mit der molecularen Menge Diazooessigäthylester drei bis vier Tage am Rückflusskühler bei von  $50-75^\circ$  steigender Temperatur digerirt. Gasentwicklung ist dabei fast keine zu bemerken; das Ganze erstarrt schliesslich beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse, welche auf porösem Thon rein weiss wird. Die Ausbeute an Rohproduct ist nahezu

<sup>1)</sup> Vergl. A. Papendieck, Inaug.-Dissert. München 1892, S. 45.

quantitativ (aus 28.5 g Benzalacetessigester und 15 g Diazoverbindung z. B. 41 g). Entsprechend den sonst beobachteten Reactionen zwischen Diazoessigester und Körpern mit Aethylenbindung<sup>1)</sup> entsteht auch hier ein Pyrazolinderivat, das sich bei der Untersuchung auswies als der erwartete

Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureäthylester,



(Die Stellung der Substituenten ist nicht sicher ermittelt.)

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17} \text{H}_{20} \text{N}_2 \text{O}_5$ .

Procente: C 61.46                      H 6.02,                      N 8.44.

Gef.        »                      » 61.39, 61.27,        » 6.49, 6.15,        » 8.38.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser, und krystallisirt aus heissem Ligroïn in farblosen, oft mehrere Centimeter langen flachen Nadeln. Schmelzpunkt  $76^\circ$ . Entfärbt in Sodalösung suspendirt Permanganat augenblicklich; giebt mit Silbernitrat erst auf Ammoniakzusatz einen gelben, sehr unbeständigen Niederschlag. Das

Phenylhydrazon scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Esters in 50 procentigem Weingeist mit Phenylhydrazin als Oel ab, welches allmählich erstarrt. Der Körper wurde in zwei verschiedenen Modificationen erhalten. Aus Alkohol krystallisiren feine, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp.  $135-136^\circ$  (A); aus Aetherlösung werden dagegen durch Ligroïn glänzende, weisse Blättchen gefällt, die bei  $110-111^\circ$  schmelzen (B). Beide Modificationen besitzen gleiche Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23} \text{H}_{26} \text{N}_4 \text{O}_4$ .

Ber. Procente: C 65.41,    H 6.16,    N 13.27.

Gef. für A        »        » 65.17,    » 6.35,    » 13.51.

»    » B        »        » 65.28,    » 6.78,    » —

Die beiden Formen lassen sich ferner in einander überführen, indem man einfach das für die andere Modification charakteristische Lösungsmittel zum Umkrystallisiren verwendet. A wie B zeigen gegen eine Reihe von Reagentien gleiches Verhalten, so gegen conc. Schwefelsäure, conc. Salpetersäure, Kupferacetat (auf beide ohne Wirkung), Essigsäureanhydrid (löst beide). Wir glauben daher, beiden Körpern gleiche Constitution zuthellen zu müssen und betrachten das Hydrazon lediglich als dimorph, je nach dem Lösungsmittel. Stereoisomerie scheint uns wegen des ausserordentlich leichten Ueberganges beider Formen in die andere Modification wenig wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 222; diese Berichte 27, 868.

Die Verseifung des Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureesters mit wässriger Natronlauge führt unter Abspaltung der Acetylgruppe zu einer Phenylpyrazolindicarbonsäure. In der That konnte aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Wasserdampf Essigsäure übergetrieben werden (bestimmt als Silbersalz, gef. 64.21 pCt. Ag, statt ber. 64.67) und die resultirende Säure gab in Spritlösung mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern trat mit zwei Molekülen der Base unter Bildung eines gewöhnlichen Salzes zusammen, das Fehling'sche Lösung schon in der Kälte sofort reducirte.

Analyse des Phenylhydrazinsalzes. Ber. für  $(C_{11}H_{10}N_2O_4 \cdot 2 C_6H_5N_2)$ .  
 Procente: C 61.33, H 5.78, N 18.66.  
 Gef. » » 61.00, » 6.07, » 18.68.

Die so erhaltene Phenylpyrazolindicarbonsäure, leicht löslich in heissem Wasser, aber nur unter deutlicher Gelbfärbung und Zersetzung, wird durch Versetzen der Aetherlösung mit Ligroin in kleinen blaugelben Wärcchen erhalten, die bei längerem Liegen im Vacuum 2 Mol. Krystallwasser verlieren. Schmp. 159° unter völliger Zersetzung; die Säure verfärbt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 95°. Alkalische Permanganatlösung wird schon in der Kälte augenblicklich reducirt. Genau stimmende Analysenresultate konnten bisher nicht erzielt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_4 + 2aq$ .  
 Procente: aq 13.33.  
 Gef. » » 13.24, 13.31, 13.14.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_4$ .  
 Procente: C 56.41, H 4.28, N 11.97.  
 Gef. » » 55.79, » 4.76, » 12.02.

Das Kalksalz, aus der neutralen Ammonsalzlösung erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser mit 5 Mol. Krystallwasser, die jedoch nicht direct bestimmt werden konnten; vor Entweichen des Krystallwassers, schon bei 120°, tritt Bräunung der Substanz ein.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4Ca + 5aq$ .  
 Procente: Ca 11.05.  
 Gef. » » 11.04, 11.25.

Das neutrale Silbersalz wird aus dem Ammonsalz durch Silbernitrat weiss gefällt, bräunt sich beim Erwärmen und löst sich in Ammoniak.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4Ag_2$ .  
 Procente: Ag 48.21.  
 Gef. » » 48.05, 48.19.

Beim Erhitzen dieses Silbersalzes im Kohlensäurestrom destillirt ein Phenylpyrazol über, welches aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 228° krystallisirt.

Stickstoffbestimmung. Ber. für  $C_9H_8N_2$ .  
 Procente: N 19.45.  
 Gef. » » 19.54.

Dieses Phenylpyrazol ist also identisch mit der Base, welche der eine von uns gemeinschaftlich mit H. Dessauer<sup>1)</sup> aus dem Additionsproduct von Diazoessigester und Zimmtester erhalten hat. Auch in letzterem Falle resultirt die Base aus einer Phenylpyrazolindicarbonsäure, welche sich indess von der oben beschriebenen schon durch den Zersetzungspunkt 178° unterscheidet. Die beiden Dicarbonsäuren sind daher wahrscheinlich cistrans-isomer.

Wie alle nicht am Stickstoff phenylirten Pyrazolinderivate spaltet auch der beschriebene Phenylacetylpyrazolindicarbonester bei höheren Temperaturen den gesammten Stickstoff ab; von 230—242° (25 mm Quecksilberdruck destillirt ein hellgelbes, bald erstarrendes Oel über, das aus Aether in farblosen, stark glänzenden Tafeln vom Schmp. 101° krystallisirt. Der Körper war stickstofffrei; die Analyse ergab jedoch einen grösseren Kohlenstoff- und einen geringeren Wasserstoffgehalt, als dem erwarteten Phenylacetyltrimethyldicarbonsäureester zukommt. Ueber die Constitution dieser Substanz soll einstweilen keine Vermuthung geäußert werden.

Bemerkt sei noch, dass die vorstehend beschriebene Reaction des Benzalacetessigesters weniger mit der Anhydridformel von Claisen<sup>2)</sup>, sondern vielmehr wegen der völligen Analogie zu den ungesättigten Säureestern bestens mit der Constitution eines  $\alpha$ -Acetylzimmtsäureesters übereinstimmt.

---

#### 54. Ossian Aschan: Berichtigung.

(Eingegangen am 5. Februar.)

Durch eine unliebsame Verwechslung wurde neulich<sup>3)</sup> angegeben, dass das Baryumsalz der von mir dargestellten *i*-Camphoronsäure in Wasser leicht löslich wäre. Dies ist nicht der Fall; dieses Salz bildet nämlich die Baryumsalze der activen Camphoronsäuren, eine in heissem Wasser schwierig lösliche, pulverförmige Fällung. Die a. a. O. angegebenen Eigenschaften kommen nicht dem Baryumsalze, sondern dem Calciumsalze der *i*-Camphoronsäure zu, welches im Gegensatz zu den nämlichen Salzen der activen Componenten sowohl in kaltem wie heissem Wasser leicht löslich ist.

Aus dem Mitgetheilten geht zugleich ohne Weiteres hervor, dass die *i*-Camphoronsäure mit der Isocamphoronsäure von Thiel<sup>4)</sup>, welche ein lösliches Baryumsalz bildet, nicht identisch sein kann.

---

1) Diese Berichte 26, 260; 27, 3247.

2) Diese Berichte 20, 652 Anm.; 25, 1777.

3) Diese Berichte 28, 19.

4) Diese Berichte 26, 926.