

Alkohol, so ist es ein Leichtes, das von Gattermann¹⁾ beschriebene, rothe, bei 129° schmelzende Dinitro-*p*-methyltoluidin in reinem Zustande abzuscheiden. Auch zeigte ich früher²⁾, dass man die hochnitrierten aromatischen secundären Amine nach Lösung in gewöhnlicher Salpetersäure von 1.34 spec. Gew. durch einen Strom Salpetrigsäuregas in die correspondirenden Nitrosamine überführen kann. Noch bequemer gelang mir die Darstellung des ebenfalls von Gattermann (loc. cit.) beschriebenen Dinitro-*p*-tolylmethylnitrosamins durch Eintragen von Natriumnitrit in die salpetersaure Lösung von Dinitromethyltoluidin.

Kocht man das Nitrosamin mit starker Salpetersäure (1.48 spec. Gew.), so wird die Nitrosogruppe durch die Nitrogruppe substituirt. Siedendes Phenol substituirt die Nitrosogruppe durch Wasserstoff. Wenn man bei der Darstellung der hoch nitrierten aromatischen Nitramine keine concentrirte Salpetersäure anwendet, oder wenn während der Reaction die Säure verdünnter geworden ist, kann man, wie ich dies in der von Hrn. Pinnow citirten Abhandlung schon betonte, Gemische von Nitraminen und Nitrosaminen bekommen.

Dadurch erklärt sich wahrscheinlich auch, warum es Hrn. Pinnow früher³⁾ nicht gelang, bei der Nitrirung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan das von mir beschriebene Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan in reinem Zustande zu bekommen. Bei dieser Reaction werden zwar auch, wie ich dies bei der Nitrirung von Tetramethyldiamidobenzophenon fand, Nitroderivate von Methylanilin gebildet, man kann diese aber ziemlich leicht entfernen.

Buitenzorg (Java); Agriculturchem. Laborat. des bot. Gartens.

183. S. Ruhemann: Einige Beobachtungen in der Pyrazolonreihe.

(Eingegangen am 2. April.)

Nachdem nunmehr durch die kürzlich erschienene Arbeit von Knorr⁴⁾ die durch die falschen Beobachtungen von Rothenburg's hervorgerufene Verwirrung in dem Pyrazolongebiete beseitigt worden ist, möchte ich im Anschluss an meine Untersuchungen über die Verbindungen jener Gruppe noch über einige Versuche berichten.

Zur Gewinnung des Pyrazolons und des 1-Phenyl-5-pyrazolons diene der aus Chloroform und Natriummalonsäureester entstehende Dicarboxyglutaconsäureester. Der Gedanke lag nahe, die Darstellung der Homologen des letzteren Esters aus den alkylirten Derivaten des

¹⁾ Diese Berichte 18, 1487.

³⁾ Diese Berichte 27, 3164.

²⁾ Compt. rend. 113, 508.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 249.

Chloroforms zu versuchen und jene in gleicher Richtung zu studiren. Versuche in diesem Sinne wurden hauptsächlich mit dem Methylchloroform angestellt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dasselbe auf den Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung weder bei mehrstündigem Digeriren auf dem Wasserbade, noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° einwirkt. Ein Theil des Methylchloroforms bleibt unverändert und geht bei der Destillation des Alkohols mit über, während der andere wahrscheinlich in Essigsäure umgewandelt wird. Aus dem nach Entfernung des Alkohols verbleibenden Rückstande konnte nur Aethylmalonat und Malonsäure isolirt werden. Das Ergebniss dieses Versuches führt zu der Aunahme, dass auch die Homologen des Methylchloroforms mit dem Natriummalonsäureester nicht reagiren werden.

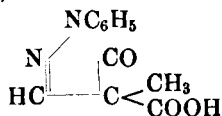
Um zu prüfen, ob Verbindungen, in welchen der Wasserstoff des Chloroforms durch Säuregruppen ersetzt ist, mit dem Natriummalonsäureester Glutaconsäurederivate bilden, wurde ein Versuch mit dem Trichloressigester angestellt. Derselbe wirkt auf die alkoholische Lösung der Mischung von Natriumäthylat und Malonsäureester ebenso lebhaft, wie Chloroform. Es tritt auch hier Gelbfärbung ein, und aus dem alkoholischen Filtrate scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab; allein dieselben sind nichts anderes, als der Natriumdicarboxylglutaconsäureester. Die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt ergab bei der Analyse:

Analyse: Berechnet für $C_{15}H_{21}NaO_8$.

Procenle: Na 6.50.

Gef. » » 6.29, 6.40.

Wie früher¹⁾ mitgetheilt wurde, unterscheidet sich die Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure,

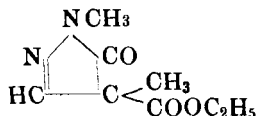


sowohl von der Pyrazolon-4-carbonsäure, als auch von dem entsprechenden phenylirten Derivate durch ihre weit grössere Beständigkeit. Während die letzteren bereits bei niedriger Temperatur Kohlensäure abspalten, zersetzt sich jene erst bei 189°. Ebenso stabil ist die 1.4-Dimethylpyrazolon-4-carbonsäure. Wie bereits erwähnt²⁾, wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der schwach ammoniakalischen Lösung des Pyrazolon-4-carbonsäureesters ein gelatinöses Silbersalz gefällt (Reduction tritt erst beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung ein), aus welchem durch Einwirkung von Methyljodid

¹⁾ Ruhemann und Morrell, Diese Berichte 28, 987.

²⁾ Ruhemann, Diese Berichte 27, 1658.

der bei 88—89° schmelzende Dimethylpyrazoloncarbonsäureester entsteht, dem die Constitution:



zuzuertheilen ist. Der Ester wird von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen, durch zweistündiges Erhitzen mit 50-procentiger Kalilauge wird er hydrolysirt. Beim Uebersättigen der erkalteten alkalischen Lösung mit Salzsäure wird die Dimethylpyrazoloncarbonsäure krystallinisch gefällt. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht jedoch in heissem und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 222° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

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

Procente: C 46.15, H 5.12, N 17.94.

Gef. » » 45.85, » 5.15, » 18.20, 17.97.

Die Säure wird ziemlich leicht von Alkohol aufgenommen; ihre mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Kupfersulfat einen weisslich-grünen Niederschlag und mit Silbernitrat ein in heissem Wasser lösliches und in Blättchen krystallisirendes Silbersalz. Mit Eisenchlorid gekocht wird die Lösung der Säure in Wasser roth gefärbt.

Hrn. A. F. Walden, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich für seine Hülfe meinen besten Dank.

Cambridge, Gonville u. Caius College.

Berichtigung.

Jahrgang 29, Heft 5, S. 690, Z. 13 v. o. muss die Gleichung lauten:

