

94. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

Vor einiger Zeit hat Hr. J. L. Heinke<sup>2)</sup> über eine auf meine Veranlassung ausgeführte Untersuchung berichtet, welche u. A. die Einwirkung von Diazomethan auf symmetrische Trinitroderivate des Benzols<sup>3)</sup> zum Gegenstand hatte. Heinke hat festgestellt, dass symmetrisches Trinitrobenzol mit 4 Mol. Diazomethan reagirt, von welchen ein Mol. vollkommen, die drei übrigen unter gleichzeitiger Abspaltung ihres Stickstoffgehaltes aufgenommen werden; er wies ferner nach, dass symmetrisches Trinitrotoluol, Pikrylchlorid und Pikrylacetat sich etwas anders verhalten, indem diese nur mit 3 Mol. Diazomethan reagiren, von denen wiederum ein Molekül vollkommen, die zwei andern Moleküle unter Stickstoffverlust addirt werden.

Es ist nun gelungen, die Reaction vorläufig wenigstens in einer Richtung, nämlich in Bezug auf das addirte Molekül Diazomethan aufzuklären, während über das Schicksal der addirten Methylengruppen noch nichts Sicheres festgestellt wurde.

Die Versuche wurden mit Pikrylacetat ausgeführt. Durch Einwirkung von Diazomethan entstehen daraus zwei Verbindungen, welche schon Heinke beobachtet hat. Sie sollen bis zu ihrer vollständigen Aufklärung als Pyrazolindimethylenpikrylacetat und Trimethylenpikrylacetat bezeichnet werden.

Erwärmt man Pyrazolindimethylenpikrylacetat mit verdünnter Salpetersäure, so wird der Benzolring aboxydirt und man erhält in quantitativer Ausbeute dieselbe



welche auch durch Oxydation der Additionsproducte von Diazomethan an Fumarsäureester und einige *p*-Chinone<sup>4)</sup> entsteht. Daraus folgt, dass obige Verbindung einen Pyrazolring enthalten und das addirte Molekül Diazomethan sich an eine Doppelbindung des Benzolrings des Pikrylacetats angelagert haben muss.

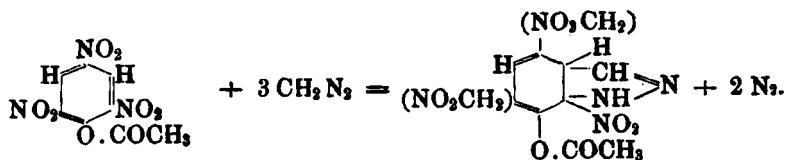
Die Verbindung scheint nur noch eine Nitrogruppe zu enthalten, die beiden anderen müssen daher mit Diazomethan reagirt haben. Da jene Nitrogruppe mit einem wahrscheinlich benachbarten Wasserstoffatom äusserst leicht als salpetrige Säure antritt, so ist zu vermuthen,

<sup>1)</sup> 17. Mittheilung über Diazomethan. <sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1395.

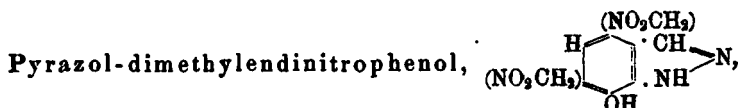
<sup>3)</sup> Vgl. dessen Dissertation: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf einige Nitroverbindungen. Tübingen 1898.

<sup>4)</sup> H. v. Pechmann und E. Seel, diese Berichte 32, 2292.

dass die Anlagerung des Diazomethans an einer der beiden, von der Acetylgruppe des Pikrylacetats entfernten Doppelbindungen stattgefunden hat und die Reaction zwischen Diazomethan und Pikrylacetat etwa durch folgende Gleichung veranschaulicht werden kann:



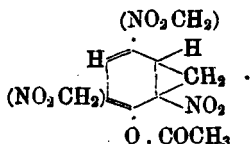
Die Verbindung theilt mit den von Heinke in dieser Hinsicht untersuchten Condensationsproducten des Diazomethans mit Trinitrobenzol u. s. w. die schon erwähnte Eigenschaft, leicht salpetrige Säure abzuspalten. Durch rauchende Salzsäure wird gleichzeitig die Acetylgruppe abgetrennt, und es entsteht



welches bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls 4.5-Pyrazoldicarbonsäure liefert.

**Trimethylen-pikrylacetat.** Diese Bezeichnung soll nichts Anderes andeuten, als dass die Verbindung 3 CH<sub>2</sub> mehr enthält als Pikrylacetat. Sie entsteht als Nebenproduct des Pyrazolinderivats und unterscheidet sich in der Zusammensetzung von ihm durch den Mindergehalt von 2 Stickstoffatomen.

E. Buchner hat gezeigt, dass Pyrazolinabkömmlinge unter Stickstoffabspaltung in Trimethylen-derivate übergehen können. Unter der Voraussetzung, dass hier ein analoger Vorgang stattgefunden hat, ist die neue Verbindung aus dem Pyrazolinderivat entstanden und enthält an Stelle des Pyrazolringes einen Trimethylenring:

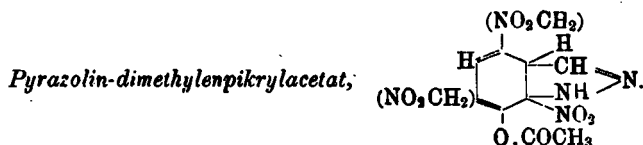


Wie die Pyrazolverbindung spaltet sie salpetrige Säure ab, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie aber nicht Pyrazoldicarbonsäure, sondern nur Oxalsäure.

Von Speculationen über die Constitution der Gruppe (NO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) soll abgesehen und einstweilen nur angeführt werden, dass sie beim Erwärmen der vorstehenden Verbindungen Hydroxylamin liefert.

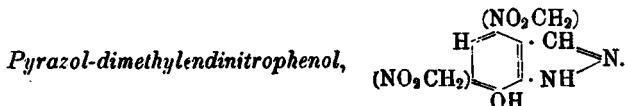
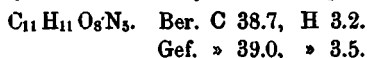
## Experimentelles.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat erhält man die grösste Menge krystallisirenden Reactionsproductes, wenn man je 4.4 g Pikrylacetat nicht in Lösung, sondern in fein gepulvertem Zustand in überschüssiges Diazomethan, d. h. in je 2 g Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan einträgt. Es findet dabei eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung statt. Nach Beendigung der Reaction vereinigt man mehrere Portionen in einer Schale, lässt den Aether bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten (auf dem Wasserbad tritt manchmal vollständige Zersetzung ein) und rührt den theils krystallinischen, theils syrupösen Rückstand mit wenig Eisessig an. Nach 24 Stunden saugt man die Krystalle ab. Aus 30 g Pikrylacetat werden 20 g krystallisirenden Rohproducts gewonnen, die Mutterlaugen konnten bis jetzt nicht verwerthet werden. Das Rohproduct besteht aus zwei Verbindungen, welche schon von Heinke erhalten worden sind: Pyrazolindimethylenpikrylacetat und Trimethylenpikrylacetat. Die Trennung kann folgendermaassen bewerkstelligt werden. Man rührt mit kaltem Aceton zu einem dünnen Brei an, wobei — wenn man 20 g des Gemenges in Arbeit nimmt — ca. 8 g der in gelben Prismen krystallisirenden Pyrazolverbindungen ungelöst bleiben/ Aus dem Filtrat wird durch sehr vorsichtigen, wiederholten Zusatz von Wasser alles Krystallisirende ausgespritzt. Der aus Prismen und Nadeln bestehende Niederschlag wird nun mit wenig Alkohol gekocht, bis die Nadeln in Lösung gehen, worauf man, ohne zu filtriren, ruhig stehen lässt. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle löst man zusammen mit den zuerst erhaltenen gelben Prismen in heissem Aceton, versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation und beobachtet nun aufmerksam, bis neben den zuerst ausfallenden Prismen Nadeln sichtbar werden. Wird in diesem Augenblick abgesaugt, so erhält man 12—13 g gelber Prismen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton bei 144° schmelzen. Aus der Mutterlauge können 5 g farbloser Nadeln, Trimethylenpikrylacetat, vom Schmp. 140—141° gewonnen werden. Die Mischung der beiden Substanzen zu ungefähr gleichen Theilen schmilzt bei 115—122°.

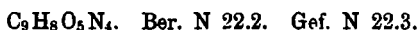


Hellgelbe, sechsseitige Prismen. Schmp. 144° u. Z. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton; sehr schwer in Aether, Benzol. Verpufft beim Erhitzen unter Verbreitung eines grauen

Ranches; ebenso beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Den von Heinke publicirten Analysen sei folgende hinzugefügt:



Lässt man vorstehende Verbindung längere Zeit mit rauchender Salzsäure stehen, so wird sie, ohne äusserlich verändert zu werden, in diesen neuen Körper verwandelt. Der nämliche Effect wird schneller durch Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure erreicht. Das Reactionsproduct wurde kurze Zeit mit Natriumacetatlösung erwärmt und dann aus Essigsäure umkrystallisirt. Farblose, durchsichtige Prismen, Schmp. 239.5°.



Die Verbindung giebt die Liebermann'sche Reaction nicht mehr, liefert aber bei der Oxydation Pyrazoldicarbonsäure. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten; die Lösung ist gelb und wird nach einiger Zeit farblos.

#### 4.5-Pyrazoldicarbonsäure<sup>1)</sup>.

Heinke hat durch Oxydation des Pyrazoldimethylenpikrylacetats mittels Permanganat kein greifbares Oxydationsproduct erhalten. Nachdem H. v. Pechmann und E. Seel<sup>2)</sup> gezeigt haben, dass das Reactionsproduct aus Naphtazarin und Diazomethan ein Pyrazolderivat ist, weil es durch Eindampfen mit Salpetersäure glatt zu 4.5-Pyrazoldicarbonsäure oxydirt werden kann, wurde das Hauptreactionsproduct aus Pikrylacetat und Diazomethan, sowie die durch Abspaltung von salpetriger Säure daraus entstehende Verbindung der analogen Behandlung unterworfen. Uebergiesst man diese Verbindungen — zu dem Versuch genügt 0.1 g — in einem Schälchen mit etwas Wasser, fügt das nämliche Volum gewöhnliche concentrirte Salpetersäure hinzu und dampft auf dem Wasserbad ein, so hinterbleibt ein Syrup, welcher in verdünnter Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbad bis zu einem gewissen Punkt eingedampft, bei langsamem Erkalten zu weissen Warzen erstarrt, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure in lange feine Nadeln übergehen, welche bei 259—260° schmelzen. Sie besitzen die charakteristische Eigenschaft

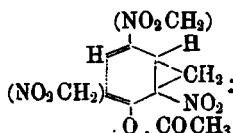
<sup>1)</sup> Die Säure ist jedenfalls identisch mit der in Brühl, Roscoe-Schormer's Lehrbuch der organischen Chemie 4, 203, als gallertartiger Niederschlag erwähnten 3.4-Pyrazoldicarbonsäure.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2292.

der 4.5-Pyrazoldicarbonsäure, dass die wässrige Lösung beim Abkühlen zu einer durchscheinenden Gallerte erstarrt. Die bei 105° getrocknete Substanz wurde analysirt.

$C_5H_4O_4N_2$ . Ber. C 38.4, H 2.6, N 18.0.  
Gef. » 38.0, » 3.1, » 18.4.

*Trimethylenpikrylacetat,*



Darstellung siehe oben. Feine weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 140—141°.

$C_{11}H_{11}O_8N_3$ . Ber. C 42.2, H 3.5, N 13.4.  
Gef. » 42.5, 42.3, » 3.2, 3.7, » 13.5.

In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Verpufft beim Erhitzen im Reagenrohr, aber weniger lebhaft als die Pyrazolverbindung; verhält sich ebenso gegen concentrirte Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Hydroxylamin, welches als Dibenzhydroxamsäure (Schmp. 161°), sowie durch Fehling's Lösung und die charakteristische, von E. Bamberger<sup>1)</sup> angegebene Reaction nachgewiesen wurde. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht keine Spur Pyrazoldicarbonsäure, sondern Oxalsäure.

Hrn. Dr. Andreas Jacobi habe ich für seine ausdauernde und werthvolle Unterstützung bei vorstehenden Versuchen bestens zu danken. —

### 95. Paul Jannasch und K. Biedermann: Ueber Fällung und Trennung des Kupfers in natronalkalischer Flüssigkeit durch Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorhydrat.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Schon seit geraumer Zeit hat den Einen von uns die quantitative Ausfällung des Kupfers bei Gegenwart reichlicherer Mengen überschüssiger Natronlauge resp. Kalilauge beschäftigt, um dieselbe zu einer Anzahl von Metalltrennungen benutzen zu können. Quantitative Trennungen in dieser Richtung gelangen bis jetzt nur bei denjenigen Metallen, deren Hyperoxyde (Wasserstoffsperoxydmethoden) oder Hydroxyde in überschüssiger Natronlauge so gut wie unlöslich sind, wie beispiels-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1805.