

## 195. Thomas Gray: Synthesen mit Acetylaceton.

(1. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 21. April.)

## I. Acetylaceton-di-oxalester.

Oxalester condensirt sich leicht mit dem Acetylaceton bei Gegenwart von Natrium als Condensationsmittel. Die Anwendung von Natriumäthylat empfiehlt sich in diesem Falle nicht. Die beste Ausbeute lieferte mir folgendes Verfahren:

Zu 11.5 g Natrium-Draht unter 500 ccm trockenem Aether wird ein Gemisch von 73 g Oxalester und 28.5 g Acetylaceton unter guter Kühlung auf einmal zugegeben. Die Mischung bleibt zunächst in der Kälte, später bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und wird zuletzt unter lebhaftem Umschütteln noch eine Stunde zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt.

Das im Aether suspendirte Natriumsalz wird mit trockenem Aether ausgewaschen, in Eiswasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Das Condensationsproduct fällt dabei als schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus und wird durch Krystallisation aus Alkohol in Form von fast farblosen, atlasglänzenden, rhomboëdrischen Blättchen vom Schmp. 100—101° erhalten.

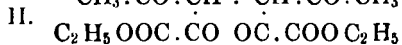
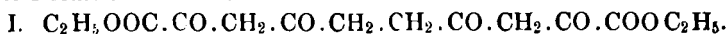
0.1534 g Sbst.: 0.3020 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O.C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 53.50, H 5.73.

Gef. » 53.69, » 5.62.

Das Condensationsproduct stellt also den Acetylaceton-di-oxalester dar. Es ist löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in Wasser und löst sich in kochendem Wasser mit gelber Farbe. Seine Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv kirschroth, weshalb die Substanz sehr wahrscheinlich als Enolform anzusprechen ist.

Sie löst sich leicht auch in Natronlauge und Kaliumcarbonat und fällt beim Neutralisiren dieser Lösungen wieder aus.

Für den Acetylaceton-di-oxalester kommen, wenn man zunächst von den Desmotropieverhältnissen absieht und zur Formulirung, der Einfachheit halber, vorläufig die Ketoformel benutzt, die folgenden zwei Formeln in Betracht:



Da zunächst nicht vorausgesehen werden kann, ob die Reste des Oxalesters bei der Condensation in die Methylen-Gruppen oder in die Methyl-Gruppen eintreten, suchte ich diese Frage durch Umwandlung des Condensationsproducts in ein Pyrazolderivat zu ent-



Der Acetylaceton-di-oxalester vom Schmp. 100—101° stellt demnach ein Oxydationsproduct des Dekans dar und könnte nach der neuen Nomenclatur als Ester der Dekan-2,4,7,9-tetrandisäure bezeichnet werden.

*3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäureester.*

Zu der heissen Lösung von 17 g Acetylaceton-di-oxalester in 100 ccm Alkohol wurden allmählich 6 g Hydrazinhydrat zugefügt. Nach einigen Minuten begann die Ausscheidung von Krystallen. Nach ½-stündigem Kochen war die Condensation beendet. Die Menge der ausgeschiedenen Krystalle betrug 14 g. Das Pyrazolderivat wurde beim Umkrystallisiren aus Alkohol in rhomboëdrischen Platten mit charakteristisch abgestumpften Ecken erhalten. Es schmilzt bei 198—199° und ist schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1440 g Sbst.: 0.2894 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O. — 0.1398 g Sbst.: 22.35 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 54.90, H 5.88, N 18.30.

Gef. » 54.81, » 6.06, » 18.19.

*3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäure.*

Durch Kochen mit wässriger Natronlauge lässt sich der Ester leicht verseifen. Die Säure fällt beim Neutralisiren der siedenden alkalischen Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Sie liess sich durch Umkrystallisiren aus 30-procentiger Salzsäure reinigen. In den meisten Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 309—310°.

0.1544 g Sbst.: 0.2710 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O. — 0.1476 g Sbst.: 29.3 ccm N (23°, 743 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 48.00, H 4.00, N 22.40.

Gef. » 47.87, » 4.11, » 22.03.

*3(5)-Dipyrazyläthan.*

10 g der oben beschriebenen Dicarbonsäure wurden erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte, und das 3(5)-Dipyrazyläthan der braun gefärbten Schmelze durch Kochen mit Alkohol entzogen. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle eingedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Substanz bildet spindelförmige Krystalle vom Schmp. 150—151°. Sie krystallisirt aus Wasser in büschelförmig angeordneten Prismen. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Aether und ist in Ligroin fast unlöslich.

0.1516 g Sbst.: 0.3282 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Sbst.: 44.1 ccm N (26°, 754 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 59.26, H 6.17, N 34.57.  
Gef. » 59.04, » 6.26, » 34.40.

*Oxydation der 3(5)-Dipyrazyläthan-3(5)-dicarbonsäure.*

3.37 g Dicarbonsäure wurden mit 140 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge unter Rückfluss gekocht und 8.52 g gepulvertes Kaliumpermanganat allmählich eingetragen. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wurde die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der krystallinische Niederschlag wurde aus 30-procentiger Salzsäure umkrystallisirt und bei 120° getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 3 g.

Die Substanz erwies sich als Pyrazol-3-5-dicarbonsäure (Zersetzungspunkt 289°, Knorr und Macdonald, Ann. d. Chem. 279, 218).

0.1504 g Sbst.: 0.2122 g CO<sub>2</sub>, 0.0366 g H<sub>2</sub>O. — 0.1420 g Sbst.: 22.9 ccm N (24°, 747 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 38.46, H 2.56, N 17.95.  
Gef. » 38.48, » 2.70, » 17.94.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das schwer lösliche Kaliumsalz dargestellt. Die Säure wurde in Kalilauge gelöst und die Lösung mit überschüssigem Eisessig versetzt.

0.2648 g Salz: 0.1164 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>K. Ber. K 20.10. Gef. K 19.74.

Durch Destillation der Säure wurde schliesslich Pyrazol gewonnen. Die Base krystallisirte aus Ligroin in dünnen Nadeln vom Schmp. 70°. Ihr Pikrat zeigte den Schmp. 159—160°.

**196. Br. Pawlewski: Ueber Dichte, Brechungsvermögen und Gehalt der Lösungen von Natriumwolframat.**

(Eingegangen am 24. April.)

Angesichts der in verschiedenen Richtungen verfolgten, ziemlich zahlreichen Untersuchungen der Wolframate will ich einen Theil der von mir für wolframsaures Natrium erhaltenen Resultate bezüglich des Gehaltes, der Dichte und des Brechungsvermögens der wässrigen Lösungen dieses Körpers bekannt geben.

Das wolframsaure Natrium krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welches bereits nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° leicht vollständig abgegeben wird. Die Formel WO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (M.-G. = 330.14) verlangt 10.91 pCt. Wasser, und einen solchen Verlust erhält man im Exsiccator