

α -Thujaketonsäure mit δ -ständigem Carbonyl, von der mir eine reine Probe von Hrn. Geh.-Rat Wallach freundlichst überlassen wurde. Im Gegensatz zum Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin lieferte Methylphenylhydrazin mit Lävulinsäure momentan ein schwach gelb gefärbtes, öliges Hydrazon, welches sich, wie so viele Hydrazone des Methylphenylhydrazins, nicht in den krystallisierten Zustand überführen ließ.

372. Carl Bülow und Fritz Schaub: Über das Isonitrosoacetessigester-[benzoylhydrazon] und seine Spaltprodukte.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Im Jahre 1894 gewann Curtius¹⁾ durch Einleiten von salpetrigsauren Dämpfen in die wäßrige Lösung des 3-Methyl-pyrazolons²⁾ einen gelb gefärbten krystallinischen Körper, der, aus Wasser umkrystallisiert, bei 194° schmolz.

In seiner Dissertation wies dann Paul Gutmann³⁾ nach, daß das von Curtius als 4-Nitroso-3-methyl-pyrazolon beschriebene Präparat $C_4H_5O_2N_3$ in Wahrheit die Zusammensetzung $C_8H_{11}O_3N_5$ besitze, und als das Salz der Nitrosoverbindung mit Methylpyrazolon aufzufassen sei. Reines 4-Nitroso-3-methylpyrazolon schmelze bei 224° unter Zersetzung.

Dieselbe Substanz gewann Knorr⁴⁾, indem er Hydrazinhydrat auf Nitroso-antipyrin einwirken ließ.

Ein Jahr später stellte Betti⁵⁾ das 4-Nitroso-3-methyl-pyrazolon (Schmp. 230°) durch Hydrolyse seines sogenannten Bisdiazoessigesters dar, eine Reaktion, die Ludwig Wolff⁶⁾ aufklärte, indem er zeigte, daß der Bettische Ester gar nicht die von ihm formulierte Verbindung, sondern das Azin des Isonitrosoacetessigesters ist. Den Schmelzpunkt des Pyrazolon-Abkömmlings findet Wolff bei 232°.

Durch Kombination von Benzoylhydrazin mit Isonitrosoacetessigester haben wir neuerdings das Isonitrosoacetessigester-[benzoyl-

1) Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 512 [1894].

2) Curtius und Jay, Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 51 [1889].

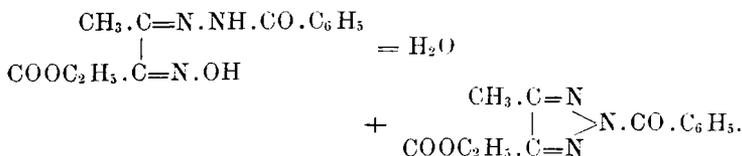
3) Paul Gutmann, Dissertation, Heidelberg 1903.

4) L. Knorr, Ann. d. Chem. **328**, 66 [1903].

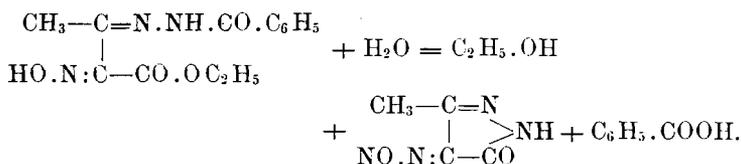
5) Mario Betti, Gazz. chim. Ital. **1904**, I 179.

6) Ludw. Wolff, diese Berichte **37**, 2832 [1904].

hydrazon] hergestellt, um aus ihm auf irgend einem Wege im Sinne der Gleichung:



zu einem Osotriazol (Pyrro- α , α_1 -diazol)-derivat zu gelangen. Das ist uns nicht geglückt. Da wir nur Benzoesäure und Isonitroso-methylpyrazolon zu isolieren vermochten, so verlief die Spaltung folgendermaßen:



Demgemäß überwiegt die Tendenz zur Pyrazolonbildung.

Isonitrosoacetessigester-[benzoylhydrazon].

1.6 g Isonitrosoacetessigester und 1 g Benzoylhydrazin wurden mit 15 ccm Wasser 15 Minuten lang auf 50° erwärmt. Währenddessen trübt sich die Flüssigkeit milchig, beim Erkaltenlassen aber scheidet sich das Kondensationsprodukt als dickes Öl ab, das nach und nach fest wird. Man krystallisiert den Rohkörper aus wenig siedendem Methyl- oder Äthylalkohol um.

Das reine Isonitrosoacetessigester-[benzoylhydrazon] ist in Sprit und Äther leicht löslich, etwas schwerer in Benzol und Ligroin, während es von Wasser nur sehr wenig aufgenommen wird. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, beginnt es bei 164.5° zu sintern und zersetzt sich vollends bei 173°. Ausbeute 72% der Theorie.

0.1254 g Stbst.: 0.2572 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1153 g Stbst.: 0.2374 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.0649 g Stbst.: 8.8 ccm N (15°, 734 mm). — 0.1099 g Stbst.: 14.8 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₃H₁₅O₄N₃. Ber. C 56.27, H 5.45, N 15.19.
Gef. » 55.93, 56.15, » 5.52, 5.39, » 15.52, 15.54.

4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon.

Zur Darstellung der Verbindung dampft man die Lösung von 1 Tl. Isonitrosoacetessigester-[benzoylhydrazon] in 10 Tln. 5-proz. Ammoniaks auf dem Wasserbade zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus wenig siedendem, schwach angesäuertem Wasser um.

Das reine Präparat zeigt die von Betti für das 4-Nitroso-3-methylpyrazolon angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 230—231°.

Eine ziemlich glatte, wenn auch umständlichere Zerlegung erreicht man, wenn man 1 g des Hydrazons in 10 g konzentrierter Schwefelsäure auflöst und die citronengelbe Lösung 8 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Dabei geht die Färbung langsam in orange über. Gießt man dann alles auf 100 g Eis, so scheiden sich nach und nach weiße Krystalle aus der klaren Lösung ab, die bei 120° schmelzen. Schüttelt man sie mehrmals mit Chloroform aus, so hinterläßt der Auszug nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen bei 117° schmelzenden Rückstand, den man durch Sublimation reinigt. Man gewinnt dadurch Benzoesäure vom Schmp. 121°.

Der gelbe, verdünnt, schwefelsaure Teil wird 30-mal mit Äther extrahiert. Verjagt man dann das getrocknete Solvens und kristallisiert den Rest aus Wasser um, so erhält man wiederum reines, bei 230—231° schmelzendes Nitrosomethylpyrazolon.

Selbst wenn man das Hydrazon lange genug (71 Stunden) mit Alkohol am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt, so zerlegt sich der größte Teil des Ausgangsmaterials (75 %) in die beiden leicht zu charakterisierenden Verbindungen.

0.1215 g Sbst.: 0.1690 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 0.0548 g Sbst.: 16.0 cem N (20°, 741 mm).

C₄H₅O₂N₃. Ber. C 37.75, H 3.97, N 33.12.

Gef. » 37.93, » 4.28, » 33.17.

373. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Feststellung der Konstitutionsformel des Elemicins und Iso-elemicins, C₁₂H₁₆O₃).

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Zwei Mitteilungen¹⁾ an diese Gesellschaft beschäftigten sich mit einem Bestandteil des Elemiöls, der sich durch hohes Molekulargewicht und hohen Siedepunkt auszeichnete. Derartig spezifisch schwere Verbindungen in ätherischen Ölen pflegen zu den Benzolderivaten zu gehören — es sei an das Anethol, Eugenol, Safrol, Asaron, Myristicin, Apiol usw. erinnert —; allen diesen Molekülen ist gemeinsam,

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1768, 1918 [1908].