





trachten ist. Ebenso verhält sich die zugehörige Carbonsäure. Von hier aus unter Abspaltung der Isonitrosogruppe zu der Diketoverbindung zu gelangen, glückte bisher nicht. Mit Phenylhydrazin liefert der Isonitroso-ester ein Hydrazoxim (VI). Dieses erfährt beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure eine eigentümliche Verwandlung. Dabei erfolgt eine Reaktion, bei der die Substanz ihren Schwefel und Wasser verliert. Man gewinnt eine neue der Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}O_2N_3$ , die sich als Pyrazol-Derivat der Konstitution (VII.) erwies.

Denn während der so entstandene Ester bei gelinder Verseifung die entsprechende Monocarbonsäure lieferte, ging er bei energischer Verseifung unter Ammoniak-Entwicklung in eine Dicarbonsäure über, die sich als identisch mit der bekannten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbonsäure (VIII.)<sup>1)</sup> herausstellte.

Was den Reaktionsverlauf bei der Zersetzung des Hydrazoxims anlangt, so erfolgt zunächst jedenfalls Aufspaltung des Ringes, vielleicht unter intermediärer Bildung eines Nitrils von der Form IX. Danach sollte man bei Schließung des Pyrazolringes die Entstehung eines Pyrazolderivates der Konstitution X erwarten. Der tatsächlich erhaltene Ester unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß sich hier die Phenylgruppe an einem anderen Stickstoffatom befindet, wie dort, bezw. Methyl- und Cyangruppe vertauscht sind. Zur Erklärung erscheint die Annahme am plausibelsten, daß unter dem Einfluß der Salzsäure bei der Reaktion vorübergehend auch Phenylhydrazin abgespalten wird; dabei könnte aus dem zunächst gebildeten, oben formulierten, schwefelhaltigen Nitril eine Diketoverbindung (XI.) intermediär entstehen, welche letztere das gewonnene Pyrazolderivat unter Mitwirkung des gebildeten salzsauren Phenylhydrazins leicht liefern könnte.

Behandelt man das oben genannte Hydrazoxim mit Natriumnitrit in Eisessiglösung, so bildet sich keine nitrimin-artige Verbindung, die möglicherweise hätte entstehen können, sondern ein Isomeres des Hydrazoxims, dem die Isonitrosogruppe aber fehlen muß, da die Substanz keine sauren Eigenschaften mehr zeigt.

Eigentümlich verhält sich das oben erwähnte Nitrimin aus dem Oxy-thiotolen-ester gegenüber Phenylhydrazin. In Berührung damit erfolgt weitgehende Veränderung unter Aufspaltung des Ringes; denn die neu entstandene Verbindung enthält keinen Schwefel mehr<sup>2)</sup>. Wie sie konstituiert ist, bedarf noch der Aufklärung.

<sup>1)</sup> Bälou, B. 32, 2880 [1899].

<sup>2)</sup> L. Silberstrom, l. c.

## Versuche.

 $\alpha$ -Acetyl-thiotetronsäure-amid (Form. I.).

Als 100 g  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-crotonsäureester mit 250 ccm Alkohol übergossen und dazu 300 ccm 33-proz. Kahlbaumscher käuflicher Kaliumsulfhydrat-Lösung zugegeben wurden, trat unter Erwärmung Reaktion ein, die durch zeitweiliges Kühlen mit Eiswasser gemäßigt wurde. Dabei wandelte sich die Halogenverbindung in eine bräunliche, krystallinische Masse um, die zur vollständigen Umsetzung während der Reaktion öfters zerdrückt wurde. Das Ausgeschiedene bestand aus dem Amid, während in der alkoholischen Mutterlauge etwas Thiotolen-ester<sup>1)</sup> enthalten war, der auf Wasserzusatz ausfiel. Das Amid krystallisierte aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln, die bei 233° schmolzen.

0.1475 g Sbst.: 0.2479 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. — 0.2049 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 762 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 45.86, H 4.45, N 8.91.

Gef. » 45.84, » 4.59, » 8.77.

Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton mäßig löslich, nicht in Petroläther. Von Säuren wird sie in der Kälte aufgenommen. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine rotbraune Fällung. Kocht man das Amid mit überschüssiger *n*-Natronlauge 1 Stunde unter Rückfluß, so fällt aus der erkalteten Lösung beim Ansäuern eine gelbliche Krystallmasse aus, die aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 88—89° anschießt. Die so erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit der  $\alpha$ -Acetyl-thiotetronsäure (II.)<sup>2)</sup>.

Zur Darstellung des 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureesters empfiehlt es sich, abweichend von der früher angegebenen Vorschrift<sup>3)</sup>, 50 g  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-crotonsäureester in 150 ccm absolutem Alkohol zu suspendieren und sodann 25 g festes Kaliumsulfhydrat hinzuzufügen. Die Reaktion verläuft dann regelmäßig, wie früher angegeben, mit ca. 75 % Ausbeute.

## 2-Nitrimino-3-keto-5-methyl-[dihydro-2.3-thiophen]-4-carbonsäureester (III.).

10 g 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und portionsweise unter Eiskühlung pulverisiertes Natriumnitrit eingetragen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Nitrimin als gelbgrüne Masse in langen Nadeln oder auch als Krystallpulver am Boden des Gefäßes aus. Zur Analyse wurde es in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser zur Abscheidung gebracht.

<sup>1)</sup> B. 48, 593 [1915].    <sup>2)</sup> E. Benary, B. 46, 2105 [1913].    <sup>3)</sup> l. c.

0.1780 g Sbst.: 0.2574 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O. — 0.1748 g Sbst.: 17.2 ccm. N (17°, 760 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. C 39.34, H 3.28, N 11.47.  
Gef. > 39.44, > 3.19, > 11.52.

Das Nitrimin zersetzt sich im Capillarrohr unter vorhergehender Braunfärbung lebhaft bei 211°. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, ebenso in Wasser. Von Sodalösung wird es leicht aufgenommen und beim Ansäuern unverändert ausgefällt. Die Substanz rötet Lackmus, sie zeigt die Thiele-Lachmannsche Reaktion. Leitet man trocknes Ammoniak(-Gas) in die alkoholische Lösung, so fällt ein orangefarbenes Additionsprodukt von 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Nitrimin aus. Es wurde zur Analyse abgesaugt und über Kali getrocknet.

0.1576 g Sbst.: 0.2121 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O. — 0.2182 g Sbst.: 30.1 ccm N (19°, 763 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S, NH<sub>3</sub>. Ber. C 36.78, H 4.21, N 16.00.  
Gef. > 36.70, > 4.08, > 16.05.

Das Additionsprodukt löst sich leicht in Wasser. In dieser Lösung erzeugt Bleiacetat einen roten, Silbernitrat einen braunroten, Kupferacetat einen grünen Niederschlag. Blei- und Silbersalz gaben exsiccator trocken bei der Analyse Zahlen, die zu einer zweibasischen Nitriminsäure passen.

0.1722 g Sbst.: 0.7799 g Ag.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>SAg<sub>2</sub>. Ber. Ag 45.33. Gef. Ag 45.29.

0.1788 g Sbst.: 0.1147 g PbSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>SPb. Ber. Pb 44.49. Gef. Pb 43.86.

Analog zusammengesetzt ist das Kaliumsalz, das mit rotbrauner Farbe ausfällt, wenn man die alkoholische Lösung des Nitrimins mit alkoholischem Kali versetzt, absaugt, mit Alkohol gut auswäscht und über Stangenkali das sehr hygroskopische Salz trocknet.

0.1927 g Sbst.: 0.1003 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ber. K 23.14. Gef. K 23.36.

Der Salzbildung entsprechend, liefert das Nitrimin mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Reaktion gebracht, ein Derivat, das sich von 1 Mol. Nitriminsäure durch Eintritt von 2 Mol. Acylrest ableitet; ausgeschlossen ist aber hier nicht, daß bei der Reaktion Ringöffnung erfolgt, so daß die Bis-nitrobenzoyl-Verbindung auch die Formel XII. haben könnte. Sie fällt als graugrüne Krystallmasse aus, wenn man 1 Mol. Nitrimin mit 3 Mol. in etwas Äther gelöstem *p*-Nitrobenzoylchlorid in konzentrierter Sodalösung einige Zeit kräftig schüttelt. Sie bildet tafelförmige Krystalle, die bei 162° schmelzen.

0.1582 g Sbst.: 0.2742 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O. — 0.169 g Sbst.: 14.9 ccm. N (20°, 759 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 47.16, H 2.86, N 10.00.  
Gef. > 47.27, > 2.79, > 10.22.

Sie ist in Chloroform leicht, dagegen nicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

2-Nitrimino-3-keto-5-methyl-[dihydro-2.3-thiophen]  
4-carbonsäure.

5 g 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäure<sup>1)</sup> wurden in 25 ccm Eisessig allmählich mit 5 g Natriumnitrit unter Kühlung in Reaktion gebracht. Mit der Zeit fällt das Nitrimin als brauner Niederschlag aus. Es wurde mit wenig Wasser und viel Äther gewaschen. Zur Analyse wurde es mit wenig Aceton verrieben und das Ungelöste mit viel Äther gewaschen. Im Capillarrohr zersetzt es sich oberhalb 100° allmählich, ohne zu schmelzen. Die Analyse erfordert Vorsicht, da die Substanz leicht verpufft.

0.1825 g Sbst.: 0.2232 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O. — 0.1466 g Sbst.: 12.87 ccm N (17°, 763 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 33.33, H 1.85, N 12.96.

Gef. » 33.35, » 1.83, » 12.87.

Das Nitrimin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer in Aceton, nicht in Äther.

Alkoholisches Kali fällt aus der alkoholischen Lösung ein von der Nitriminsäure sich ableitendes dreibasisches Salz.

0.1698 g Sbst.: 1.1279 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>SK. Ber. K 33.62. Gef. K 33.80.

Blei- und Silbersalz des Nitrimins werden erhalten, wenn man seine wäßrige Lösung genau mit Ammoniak neutralisiert und Bleiacetat bzw. Silbernitrat zufügt. Die Salze explodieren beim Erwärmen oder in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Analyse des Bleisalzes gelang beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und nachfolgenden Veraschen.

0.1388 g Sbst.: 0.1170 g PbSO<sub>4</sub>.

(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>. Ber. Pb 57.34. Gef. Pb 57.45.

2-Isonitroso-3-keto-5-methyl-[dihydro-2.3-thiophen]-  
4-carbonsäureester (V.)

6 g 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureester wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der lauwarmen Lösung 10 ccm Amylnitrit gegeben. Unter Aufschäumen tritt Reaktion ein; beim Abkühlen mit Eis erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kystallbrei von langen Nadeln. Man muß die Substanz sofort scharf absaugen, da sonst allmähliche Zersetzung unter Braunfärbung der Masse erfolgt, und wäscht mit wenig Alkohol nach. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet

<sup>1)</sup> B. 48, 693 [1915].

die Isonitrosoverbindung gelblich gefärbte Nadeln, die sich im Capillarrohr zwischen 110—130° allmählich unter Verkohlung zersetzen.

0.1861 g Sbst.: 0.3039 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O. — 0.1714 g Sbst.: 9.7 ccm N (21°, 764 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 44.65, H 4.18, N 6.51.

Gef. » 44.53, » 4.26, » 6.56.

Die Substanz löst sich in organischen Solvenzien, ausgenommen Petroläther, leicht. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine rotbraune Fällung. Mit Natriumnitrit in Eisessiglösung gewinnt man das oben beschriebene Nitrimin. Alkoholisches Kali fällt aus der alkoholischen Lösung der Isonitrosoverbindung ein dunkelbraunrotes Kaliumsalz, das sich mit intensiver Farbe, ähnlich der von Kaliumpermanganat in Wasser auflöst. Säure fällt aus der Lösung eine hellrote Substanz; die Reaktion bedarf noch der Aufklärung.

#### 2-Isonitroso-3-keto-5-methyl-[dihydro-2.3-thiophen]-4-carbonsäure.

Die dem Isonitroso-ester entsprechende Carbonsäure gewinnt man aus der 5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäure. 5 g davon wurden in methylalkoholischer Lösung vorsichtig mit 5—6 g Amylnitrit zusammengebracht. Unter Erwärmung erfolgt Reaktion, bei Eiskühlung fällt die Isonitrosoverbindung in grünen Krystallen aus, sie wurden filtriert und mit Äther gewaschen.

0.1521 g Sbst.: 0.2143 g CO<sub>2</sub>, 0.0373 g H<sub>2</sub>O. — 0.1672 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 747 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 38.50, H 2.67, N 7.48.

Gef. » 38.43, » 2.74, » 7.53.

Die Substanz zersetzt sich im Capillarrohr bei 120—130°. In Alkohol ist sie leicht, in Äther nicht löslich. Alkoholisches Kali fällt ein graugrünes Kaliumsalz.

#### [2-Isonitroso-3-keto-5-methyl-[dihydro-2.3-thiophen]-4-carbonsäureester]-3-phenylhydrazon (VI.)

Gibt man zu der Auflösung von 2-Isonitroso-3-keto-5-methyl-dihydrothiophen-4-carbonsäureester in lauwarmem Eisessig die gleiche Menge Phenylhydrazin, so fällt nach kurzem Stehen auf Zusatz von Wasser eine weiße Substanz aus, die aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 152—153° sich abscheidet.

0.1632 g Sbst.: 0.3292 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O. — 0.1561 g Sbst. 18.7 ccm N (21°, 760 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 55.08, H 4.92, N 13.77.

Gef. » 55.01, » 4.84, » 13.82.

Das Phenylhydrazon ist mäßig löslich in Äther und Alkohol, leicht in Chloroform. Von Sodalösung oder Ammoniak wird es leicht aufgenommen. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine olivgrüne Färbung.

Es geht, wenn man es in Eisessiglösung mit Natriumnitrit zusammenbringt, in einen isomeren Körper über, der auf Zusatz von viel Wasser als hellrosa gefärbtes, feinkrystallinisches Pulver ausfällt. Er wurde mit Sodalösung gewaschen und wiederholt aus Äther und etwas Petroläther umkrystallisiert. So gereinigt, ist die Substanz farblos; sie schmolz bei 201°.

0.1497 g Sbst.: 0.3028 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O. — 0.1687 g Sbst.: 29.2 ccm N (18°, 759 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 55.08, H 4.92, N 13.77.  
Gef. » 55.15, » 4.87, » 13.81.

Die Substanz ist in Äther, Alkohol und Chloroform leicht löslich, nicht in Sodalösung, wohl aber in wäßrigem Ammoniak oder Alkalien. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung keine Färbung.

#### 1-Phenyl-3-methyl-5-cyan-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (VII.)

Kocht man das oben beschriebene Phenylhydrazon in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure 1 Stunde unter Rückfluß, so erstarrt die Lösung nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser zu einem Brei weißer Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 88—89° schmelzen. Die Substanz erwies sich als frei von Schwefel.

0.1825 g Sbst.: 0.4414 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.1668 g Sbst.: 23.6 ccm N (17°, 763 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.88, H 5.10, N 16.47.  
Gef. » 65.96, » 5.07, » 16.41.

Der Ester ist in den üblichen organischen Solvenzien ziemlich leicht löslich.

#### 1-Phenyl-3-methyl-5-cyan-pyrazol-4-carbonsäure.

Kocht man den eben beschriebenen Ester mit alkoholischem Kali 1½ Stdn. unter Rückfluß, so tritt Verseifung ein, manchmal unter Abscheidung des Kaliumsalzes der Säure. Dampft man zur Trockne, so löst sich der bräunliche Rückstand klar in Wasser. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus der Lösung die Carbonsäure als voluminösen Niederschlag. Aus Eisessig gewinnt man weiche, verfilzte Nadeln, die bei 250—251° schmelzen.



0.1723 g Sbst.: 0.4005 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. — 0.1583 g Sbst.: 25,4 cem N (21°, 758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 63.44, H 3.96, N 18.50.

Gef. » 63.39, » 3.93, » 18.50.

Das Silbersalz der Säure fällt als weiße Fällung nieder, wenn man die Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak mit Silbernitrat versetzt.

0.1487 g Sbst.: 0.0479 g Ag.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ag. Ber. Ag 32.33. Gef. Ag 32.21.

Kocht man die Säure mit 6-proz. Natronlauge 1 Std. unter Rückfluß, so erfolgt Verseifung der Cyangruppe, und beim Ansäuern fallen weiße Nadeln einer Säure aus, die bei 199—200° schmolz. Sie war identisch mit der bekannten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbonensäure<sup>1)</sup>. Bei der Destillation lieferte sie die bei 193° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4-monocarbonensäure.

### 178. J. Houben: Schwefeleisen als Indicator in der Acidimetrie und ein neues maßanalytisches Verfahren zur Zinkbestimmung.

[Aus dem Laboratorium der Kriegsschule in Brüssel.]

(Eingegangen am 2. Mai 1919.)

Die in der Technik der europäischen Länder seit über 60 Jahren gebräuchliche Schaffnersche Methode der Zinkbestimmung läßt an Eleganz und Genauigkeit soviel zu wünschen übrig, daß bis in die letzte Zeit immer wieder neue Vorschläge zur Maßanalyse von Zinklösungen auftauchen. Über die wesentliche Wichtigkeit, die einem raschen und genauen volumetrischen Verfahren zukommen würde, kann angesichts der ausgedehnten Zinkverbüttung in Deutschland und anderen Ländern und des großen, mit Zinkbestimmungen andauernd beschäftigten Stabes von Analytikern ein Zweifel nicht bestehen.

Die Hauptnachteile des Schaffner-Verfahrens sind die Veränderlichkeit des Titors der als Maßflüssigkeit dienenden Schwefelnatrium-Lösung, die Ungleichmäßigkeit des benutzten Polkapapiers, die sehr subjektive Art der Feststellung des Endpunkts, nicht zuletzt der Umstand, daß die zur Einstellung der Titrierflüssigkeit benutzte Zinklösung annähernd die gleiche Konzentration wie die zu bestimmende haben muß. Auch noch andere Punkte kommen in Betracht: Ammoniumsalze beeinträchtigen z. B. die Endreaktion, nach

<sup>1)</sup> Bülow, B. 32, 2880 [1899].