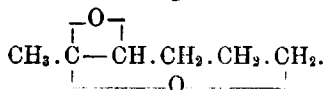


setzungspunkt (177°) ließen zweifellos erkennen, daß Melibiosazon vorlag. Der Versuch wird wiederholt werden, wenn uns etwas größere Mengen des gegenwärtig schwer zu beschaffenden Zuckers zur Verfügung stehen.

In anderer Beziehung zur Chemie der Fructose als das hier besprochene Äthyl-glykosid steht das von uns neuerdings erhaltene Anhydrid einer Ketose von folgender Formel:



Es hat nicht nur im Kohlenstoffgerüst und der Stellung der ketonenartigen Gruppen die größte Ähnlichkeit mit dem Fruchtzucker, sondern enthält auch wieder die vielen Fructose-Derivaten eigentümliche Äthylenoxyd-Brücke. Farblose Flüssigkeit, die unter 16 mm bei 60° siedet und Fehlingsche Lösung leicht reduziert.

243. Erich Benary und Max Schmidt: Über Oxalsäure-Derivate des »Diacetonitrils«¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Juli 1921.)

Frühere mit dem β -Amino-crotonsäure-ester ausgeführte Untersuchungen²⁾ haben ergeben, daß dieser bei der Behandlung mit Säurechloriden in Gegenwart von Pyridin je nach Art des Säurechlorids bald am Kohlenstoff, bald am Stickstoff angegriffen wird. Dagegen führte die Kondensation der Natriumverbindung des Esters mit Säure-estern bisher stets zu Stickstoffderivaten. So verband sich der β -Amino-crotonsäure-ester nach dem Pyridin-Verfahren z. B. mit Oxal-esterchlorid zu einem Kohlenstoffderivat: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, während seine Natriumverbindung bei der Einwirkung von Oxalester ein Stickstoffderivat lieferte. Wir haben weiterhin auch die Dinitrile, deren einfachstes nach E. v. Meyers eingehenden Untersuchungen das β -Amino-crotonsäurenitril ist, in den Bereich unserer Versuche gezogen, um zu ermitteln, welchen Einfluß eine Cyan- an Stelle der Estergruppe im β -Amino-crotonester bei der Einführung von Säure-Resten ausübt. Einige Beobachtungen über das Verhalten von Dinitrilen gegenüber Säure-Resten seitens E. v. Meyers und seiner Schüler liegen bereits vor; z. B. liefert Benzoylchlorid mit

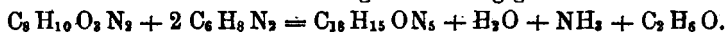
¹⁾ Der Name »Diacetonitril« ist hier und im Folgenden für die in der Literatur so bezeichnete Verbindung (und ihre Derivate) der Kürze halber beibehalten; im Text haben wir die Anführungszeichen weggelassen.

²⁾ B. 50, 68 [1917].

Diacetonitril ein Dibenzoylderivat bei Abwesenheit eines Zusatzmittels¹⁾. Diese Arbeitsweise zeitigt jedoch häufig Mißerfolge wegen des störenden Einflusses des abgespaltenen Chlorwasserstoffs, der bekanntlich ammoniak-entziehend auf die Dinitrile einwirkt, wobei diese sich zu Pyridinderivaten kondensieren können²⁾. Wir haben uns hier mit Erfolg des Pyridin-Verfahrens bedient. Andererseits liegen auch bereits Versuche E. v. Meyers bezw. seiner Schüler vor, Dinitrile mit Estern bei Gegenwart von Natrium- oder Kaliumäthylat zu kondensieren. In einer seiner letzten Arbeiten³⁾ faßt E. v. Meyer die so erhaltenen Kondensationsprodukte sämtlich als Kohlenstoffderivate auf. Da dies im Widerspruch zu unseren Beobachtungen beim β -Amino-crotonsäure-ester stand, haben wir uns veranlaßt gesehen, seine Versuche nachzuprüfen.

Wir beschränken uns in vorliegender Mitteilung auf die Wiedergabe unserer Resultate, die wir bei der Einführung des Oxalester-Restes in das Diacetonitril erzielt haben⁴⁾. Die Kondensation dieses Nitrils mit Oxalester mit Hilfe von Natriumäthylat ist schon vor Jahren von Fleischhauer⁵⁾ ausgeführt worden. Für das von ihm erhaltene Äthoxalyl-diacetonitril hielt er die Stickstoffstruktur: $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}.\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5):\text{CH}.\text{CN}$ für wahrscheinlicher, während E. v. Meyer, wie oben erwähnt, das Gegenteil annimmt. In Beilsteins Handbuch ist die Verbindung entsprechend der älteren Publikation als Stickstoffderivat verzeichnet. Uns ist der Nachweis gelungen, daß die Substanz tatsächlich ein Stickstoffderivat ist. Sie reagiert nämlich mit Phenyl-hydrazin unter Bildung eines Phenyl-hydrazids: $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}.\text{CN}$, dessen Struktur sich aus der Tatsache ergibt, daß es mit Säure Oxalsäureamid-phenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}_2$, als Spaltstück liefert. Demzufolge ist die dem Ester entsprechende Säure ein Stickstoffderivat: $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}.\text{CO}.\text{COOH}):\text{CH}.\text{CN}$, sowie das von Fleischhauer bereits hergestellte Amid⁵⁾.

Hingegen gelangten wir bei der Einwirkung von Oxalesterchlorid auf Diacetonitril nach der Pyridin-Methode zu einem isomeren Äthoxalyl-diacetonitril, das sich als Kohlenstoffderivat: $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{CN}).\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5$ erwiesen hat. Auch dieser Ester reagiert mit Phenyl-hydrazin, aber in ganz anderer Weise wie das isomere Stickstoffderivat. Es erfolgt Umsetzung gemäß der Gleichung:



Dabei wird jedenfalls die Amino-Gruppe durch einen Phenyl-hydrazin-

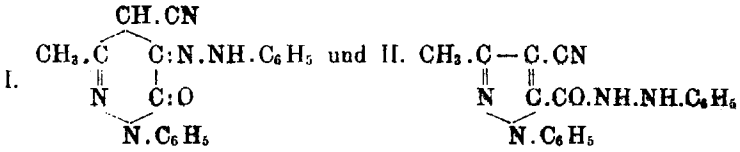
¹⁾ Burns, J. pr. [2] 47, 120 [1893].

²⁾ J. pr. [2] 78, 516 [1908]. ³⁾ J. pr. [2] 90, 10 [1914].

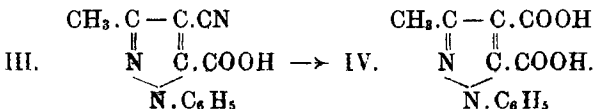
⁴⁾ Vergl. Max Schmidt, Inaug.-Dissert., Berlin 1921.

⁵⁾ J. pr. [2] 47, 391 [1893].

Rest verdrängt. Was die Struktur des Reaktionsproduktes anlangt, so kamen hauptsächlich zwei Formeln in Frage:



ohne andere Möglichkeiten diskutieren zu wollen. Es handelte sich also im wesentlichen um die Frage, ob ein Pyridazin- oder Pyrazol-Ring gebildet war. Die Frage wurde auf verschiedene Weise zu entscheiden versucht; z. B. wurde auch das aus dem Äthoxalyl-diacetonitril leicht erhältliche Amid: $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{CN}).\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}_2$, bezw. Anilid mit Phenyl-hydrazin umgesetzt, ohne so das gewünschte Resultat zu erzielen¹⁾. Für die Hydrazid-Formel II. sprach die Beobachtung, daß die Substanz Fehlingsche Lösung reduziert, was im allgemeinen Hydrazide im Gegensatz zu Hydrazonen tun²⁾, andererseits ließ sich aber auf dem üblichen Wege kein Phenyl-hydrazin abspalten. Mit Alkalien ließ sich die Cyan- zur Carboxyl-Gruppe verseifen; dabei resultierte eine Carbonsäure, die uns schon bekannt war. Sie erwies sich nämlich als identisch mit der Säure, die früher bei der Verseifung des Reaktionsproduktes aus Phenyl-hydrazin mit dem oben bereits erwähnten C-Äthoxalyl-β-amino-crotonsäure-ester in alkoholischer Lösung erhalten worden, deren Konstitution aber noch nicht ermittelt war³⁾. Aus der hier beobachteten Bildungsweise ergab sich, daß die früher für die Säure diskutierten Formeln nicht in Betracht kommen; auch sie gab bei Spaltungsversuchen, wie früher schon festgestellt war, kein Phenyl-hydrazin ab. Zum Ziel gelangten wir endlich, als wir das fragliche Nitril mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung oxydierten. Dabei wurde in sehr glatter Weise eine Säure gewonnen, die sich als 1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-5-carbonsäure (III.) herausstellte, indem sie beim Verseifen die bereits bekannte 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbon-säure (IV.)⁴⁾ lieferte:



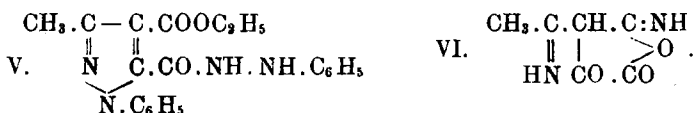
¹⁾ Wegen der Einzelheiten siehe den Versuchs-Teil.

²⁾ Strache, M. 14, 35 [1893].

³⁾ B. 50, 68 [1917].

⁴⁾ Bülow und Schlesinger, B. 32, 2889 [1899].

Damit ist die Konstitution des Phenyl-hydrazin-Produktes aus dem *C*-Äthoxalyl-diacetonitril zugunsten der Formel II. entschieden. Für das in alkoholischer Lösung aus dem *C*-Äthoxalyl β -amino-crotonsäure-ester mittels Phenyl-hydrazin früher erhaltene Produkt vom Schmp. 147° ergibt sich danach die Konstitution als 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4-[carbonsäure-äthylester]-5-[carbonsäure-phenyl-hydrazid] (V.), das bei der Verseifung, wie das entsprechende Nitril, die zugehörige Säure liefert.



Das *C*-Äthoxalyl-diacetonitril haben wir etwas näher zu untersuchen begonnen. Beim Verseifen stießen wir auf Schwierigkeiten, indem wir mittels Alkalien nicht die gewünschte Säure erhielten, vielmehr in erheblichem Maße Spaltung unter Bildung von Ammoniak und Oxalsäure beobachteten. Hingegen wandelte sich der Ester in Berührung mit konz. Salzsäure in eine Substanz um, die zwar die Zusammensetzung der gewünschten Säure, aber keine Säure-Eigenschaften aufwies. Da es wahrscheinlich war, daß die primär gebildete Säure sich unter dem Einfluß der Mineralsäure isomerisierte, haben wir die Isolierung der Carbonsäure auf anderem Wege bewerkstelligt. Kocht man das oben erwähnte Amid $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ mit Wasser, so wird es allmählich in das Ammoniumsalz der Carbonsäure verwandelt. Kupferacetat fällt aus dieser Lösung das grüne Kupfersalz der Carbonsäure, das sich mit Schwefelwasserstoff zerlegen ließ. Beim Verdampfen dieser Lösung im Vakuum hinterblieb die sehr hygroskopische Carbonsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$; sie ist ein Enol, da ihre Lösungen Eisenchlorid intensiv röten. Sie wandelt sich nun äußerst leicht, schon beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösung, in das nicht saure Isomere (VI.) um. Dieser Isomerisierungs-Prozeß erklärt sich so, daß die Cyan- mit der Carboxyl-Gruppe in Reaktion tritt.

Umgekehrt ist das neutrale Produkt in die Säure überführbar, wenn man es mit verd. Ammoniak einige Zeit stehen läßt, während Natronlauge Spaltung unter Ammoniak- und Oxalsäure-Bildung bewirkt.

Mit Anilin läßt sich in dem neutralen Produkt die eine Imid-Gruppe durch den Anilin-Rest ersetzen. Die Frage, ob analoge Substanzen sich ähnlich isomerisieren, wie die eben erwähnte Säure, bedarf noch der Prüfung.

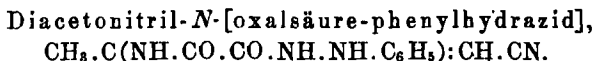
Ergibt sich aus dem Vorhergehenden, daß sich Diacetonitril und β -Amino-crotonsäure-ester bei der Reaktion mit Oxalesterchlorid einer-

seits, mit Oxalester andererseits analog verhalten, so ist dies nicht immer der Fall. Hierauf wird später zurückzukommen sein, sowie auf die anderen von E. v. Meyer aus Dinitrilen und Estern gewonnenen Kondensationsprodukte.

Versuche.

N-Äthoxalyl-diacetonitril.

Bei der Kondensation von Diacetonitril mit Oxalester bietet die Verwendung von Kalium- anstatt Natriumäthylat keinen Vorteil, weil Kaliumäthylat den größten Teil des gebildeten Esters sofort zur entsprechenden Carbonsäure verseift. Bei der Kondensation mit Natriumäthylat nach Fleischhauer¹⁾ empfiehlt es sich, das bei der Reaktion gebildete Natriumsalz vom Äther abzusaugen, mit Äther zu waschen, dann in Äther suspendiert mit verd. Schwefelsäure zu zerlegen und die ätherische Lösung zu verdunsten. Die reine Substanz schmilzt in Übereinstimmung mit Fleischhauer¹⁾ bei 93°.



3.6 g *N*-Äthoxalyl-diacetonitril wurden mit 2.2 g Phenyl-hydrazin 1 Stde. in alkoholischer Lösung unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich gelblich gefärbte Nadeln aus, die mit Äther gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 192° unter Gasentwicklung.

0.1404 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1364 g Sbst.: 26.6 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₂H₁₂O₂N₄. Ber. C 58.88, H 4.96, N 22.95.

Gef. » 59.13, » 5.14, » 22.82.

Das Phenyl-hydrazid ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig, nicht in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther. In konz. Schwefelsäure erzeugt Eisenchlorid eine violette Färbung. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert.

Als 2 g Phenyl-hydrazid mit 25 ccm verd. Schwefelsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurden, trat allmählich fast völlige Lösung ein. Nach dem Filtrieren schied sich beim Erkalten eine feste Substanz ab; sie erwies sich als identisch mit dem bei 235° schmelzenden Oxalsäure-amid-phenylhydrazid.

C-Äthoxalyl-diacetonitril.

8.2 g Diacetonitril und 8.2 g Pyridin wurden in absolutem Äther gelöst und 13.7 g Oxalesterchlorid (1 Mol.), mit dem gleichen

¹⁾ J. pr. [2] 47, 391 [1893].

Volumen Äther verdünnt, unter Eiskühlung und starkem Turbinieren langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurden sofort 300 ccm Eiswasser zugegeben und das sich abscheidende hellgelbe krystallinische Produkt abgesaugt; ein Teil der Substanz schied sich beim Eindunsten der abgesaugten Ätherlösung noch aus. Nach dem Waschen mit Äther wurde sie in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit etwa der vierfachen Menge Wasser zur Krystallisation gebracht. Man erhält so lange, farblose Nadeln, die bei 114—115° schmelzen. Rein ist die Substanz unverändert haltbar; ist sie jedoch durch anhaftendes Pyridin verunreinigt, so zersetzt sie sich rasch unter Dunkelfärbung. Die Ausbeute betrug ca. 66 % der theoretischen.

0.1180 g Sbst.: 0.2282 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1163 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 767 mm).

C₉H₁₀O₂N₂. Ber. C 52.73, H 5.53, N 15.38.

Gef. » 52.76, » 5.69, » 15.38.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, nicht merklich in Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Diacetonitril-*C*-[oxalsäure-amid].

Übergießt man den eben beschriebenen Ester mit alkoholischem Ammoniak, so geht unter vorübergehender Rotfärbung alles in Lösung. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Amid als farbloser krystallinischer Niederschlag aus. Das Amid krystallisiert aus heißem Wasser, wobei längeres Erhitzen zu vermeiden ist, in farblosen spitzen Nadeln, die im Capillarrohr bei 195° beginnend allmählich verkohlen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1544 g Sbst.: 0.2668 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 27.05 ccm N (14°, 752 mm).

C₈H₇O₂N₃. Ber. C 47.04, H 4.61, N 27.45.

Gef. » 47.14, » 4.54, » 27.26.

Das Amid ist schwer löslich in heißem Wasser, sowie in organischen Solvenzien. Beim Stehen mit *n*-Alkalilauge erfolgt Spaltung unter Ammoniak- und Oxalsäure-Bildung.

Diacetonitril-*C*-[oxalsäure-anilid].

Das entsprechende Anilid gewinnt man beim Stehen von *C*-Äthoxalyl-diacetonitril mit Anilin in alkoholischer Lösung. Nach 5 Tagen schied es sich in gelben Flocken ab, die mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Aus Eisessig krystallisierte es in glänzenden, gelben Blättchen, die im Capillarrohr zwischen 203° und 207° verkohlten.

0.1487 g Sbst.: 0.3427 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.0948 g Sbst.: 15.3 ccm N (23°, 749 mm).

C₁₉H₁₁O₂N₃. Ber. C 62.86, H 4.83, N 18.34.

Gef. » 62.87, » 4.93, » 18.34.

Das Anilid ist schwer- bzw. unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat gibt es eine intensive Violettfärbung. Bei 1/2-stündigem Kochen mit konz. Salzsäure blieb es unverändert.

[Diacetonitril-*C*-oxalsäure]-imidolacton (VI.).

Beim Verseifen des *C*-Äthoxalyl-diacetonitrils mit berechneten Mengen *n*-Natronlauge, Barytwasser oder Sodalösung unter Schütteln bildet sich unter vorübergehender Blutrotfärbung eine klare gelbe Lösung. Hierbei wurde immer ein Teil des Esters unter Ammoniak- und Oxalsäure-Bildung gespalten. Beim Ansäuern mit Essigsäure oder verd. Mineralsäure schied sich bei längerem Stehen das Imidolacton als fein krystallinischer, gelb gefärbter Körper ab. Besser gewinnt man die Substanz beim Schütteln des Esters mit etwa der 3-fachen Menge konz. Salzsäure. Nach wenigen Minuten tritt dabei klare Lösung ein. Allmählich scheidet sich dann das Imidolacton als farbloser Niederschlag ab, nach einigen Stunden ist die Krystallisation beendet. Nach dem Waschen mit Wasser, dann Alkohol und Äther ist es so gut wie rein. Zur Analyse wurde es aus viel mit Essigsäure versetztem Wasser umkrystallisiert; dabei fiel es in kleinen, farblosen, hexagonalen Pyramiden aus. Im Capillarrohr verkohlt die Substanz allmählich, bei 230° beginnend.

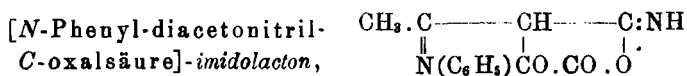
0.1226 g Sbst.: 0.2095 g CO₂, 0.0455 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 21.5 ccm N (21°, 749 mm).

C₆H₆O₂N₂. Ber. C 46.74, H 3.93, N 18.18.

Gef. » 46.62, » 4.15, » 18.22.

Bei dieser Darstellungsmethode ist keine Oxalsäure-Abspaltung zu beobachten, die Ausbeute betrug über 60 %. Die Substanz war sehr schwer oder unlöslich in den geprüften organischen Lösungsmitteln. Von Sodalösung wird sie nicht aufgenommen; in normaler Natronlauge löst sie sich unter Ammoniak- und Oxalsäure-Abspaltung; bei sofortigem Ansäuern fällt ein Teil unverändert wieder aus. Bei mehrtägigem Stehen mit wässrigem Ammoniak löst sich die Substanz gleichfalls, aber ohne Abspaltung von Oxalsäure. Salzsäure fällt sie daraus unverändert. In der Ammoniaklösung ist sie als Ammoniumsalz der isomeren Säureform enthalten, wie sich beim Ansäuern mit Essigsäure und Zugabe von Kupferacetat nachweisen läßt, wobei das grüne Kupfersalz der Diacetonitril-*C*-oxalsäure ausfällt.

Das Imidolacton entsteht analog aus dem oben beschriebenen Amid beim Stehen mit konz. Salzsäure.



Als 1 g Imidolacton mit 1 g Anilin in 40 ccm verd. Essigsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht wurde, trat vollständige Lösung ein. Beim Abkühlen schied sich eine gelbe krystallinische Substanz aus, die mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und Äther gewaschen wurde. Aus Eisessig krystallisierte sie in goldgelben, glänzenden Blättchen, die bei 236° schmolzen.

0.1240 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 13.15 ccm N (24°, 738 mm).

C₁₃H₁₀O₃N₂. Ber. C 62.59, H 4.83, N 12.15.
Gef. » 62.70, » 4.52, » 12.19.

Die Substanz war gut löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, nicht in Benzol, Chloroform, sowie Wasser. Von Sodalösung wird sie nicht aufgenommen. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Der Versuch, die Substanz auf anderem Wege aus *N*-Phenyl-diacetonitril¹⁾, Oxalsterchlorid und Pyridin in Äther herzustellen, mißlang, weil keine Kupplung mit dem Säurechlorid eintrat.

Diacetonitril-*C*-oxalsäure, CH₂.C(:NH).CH(CN).CO.CO₂H.

3 g Diacetonitril-*C*-oxalsäure-amid wurden mit 100 ccm Wasser 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit hatte sich eine klare, schwach gelbe Lösung gebildet, die im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt wurde. Im Laufe einiger Tage schieden sich schwach gelb gefärbte Krystalle aus, die durch Absaugen von der anhaftenden Mutterlauge befreit wurden. Das so gewonnene Ammoniumsalz krystallisierte aus mit wenig Wasser versetztem Alkohol in farblosen, vierkantigen Prismen, die bei der Schmelzpunkts-Bestimmung zwischen 180° und 220° verkohlten. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure enthielt es der Analyse zufolge 1 Mol. Krystallwasser.

0.1516 g Sbst.: 0.2120 g CO₂, 0.796 g H₂O. — 0.1264 g Sbst.: 23.6 ccm N (16°, 760 mm).

C₆H₈O₃N₂ + H₂O. Ber. C 38.08, H 5.86, N 22.22.
Gef. » 38.15, » 5.88, » 22.05.

¹⁾ E. v. Meyer, J. pr. [2] 78, 499 [1908].

Beim Fällen der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat scheidet sich sofort das Silbersalz der Säure als farbloser Niederschlag aus, der bei Lichtabschluß im Vakuum getrocknet wurde.

0.1748 g Sbst.: 16.1 ccm N (17°, 760 mm). — 0.2170 g Sbst.: 0.1621 g Ag.
 $C_8H_5O_2N_2Ag$. Ber. N 10.74, Ag 41.34.
 Gef. » 10.84, » 41.27.

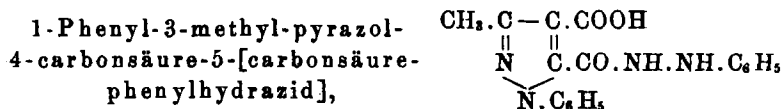
Aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt Kupferacetat ein grünes Kupfersalz. Dieses wurde nach dem Absaugen in wenig Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und dann die wäßrige Lösung im Vakuum eingedampft. Dabei hinterblieb ein gelblich gefärbter Rückstand, der auf Zusatz von absolutem Alkohol oder absolutem Äther krystallinisch wurde. Die Säure bildete, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, kleine, gelblich gefärbte Krystalle. Sie ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft nach kurzer Zeit. Analyse und Schmelzpunkts-Bestimmung waren aus diesem Grunde nicht möglich. Die Säure ist ein Enol, da ihre alkoholische Lösung ebenso wie die des Ammoniumsalzes von Eisenchlorid rot gefärbt wird. Sie wandelt sich sehr leicht, schon beim Erhitzen mit Wasser, besonders aber in Berührung mit Mineralsäure in das isomere Imidolacton um.

1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-5-[carbonsäure-
 N^{β} -phenyl-hydrazid] (II).

9.1 g *C*-Äthoxalyl-diacetonitril wurden in 60 ccm 50 proz. Essigsäure mit 10.8 g Phenyl-hydrazin versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 10 Min. begann die Abscheidung des Phenyl-hydrazids; nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen, dann abgesaugt und mit verd. Essigsäure und Äther gewaschen. Aus Alkohol gewinnt man farblose, glänzende, rechteckige Blättchen, die bei 207° schmelzen. Die Ausbeute betrug etwa 72 %.

0.1116 g Sbst.: 0.2785 g CO_2 , 0.0487 g H_2O . — 0.1499 g Sbst.: 28.4 ccm N (15°, 746 mm).
 $C_{18}H_{15}ON_5$. Ber. C 68.11, H 4.77, N 22.08.
 Gef. » 68.06, » 4.88, » 22.04.

Das Hydrazid ist mäßig löslich in Alkohol, Holzgeist, Essigäther, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Petroläther. In konz. Schwefelsäure gelöst, gibt es mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Fehlingsche Lösung reduziert es beim Erwärmen. In gleicher Weise entsteht das Hydrazid aus Diacetonitril-*C*-oxalsäure-amid oder -anilid beim Erwärmen mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung.



Kocht man das eben beschriebene Hydrazid mit der 10-fachen Menge 10-proz. Natronlauge 5 Stdn. unter Rückfluß, so bildet sich

unter Ammoniak-Entwicklung eine klare, schwach gelbe Lösung. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fiel eine farblose, krystallinische Substanz aus, die in Sodalösung aufgenommen wurde. Nach dem Filtrieren wurde wieder angesäuert und die so erhaltene Säure aus verd. Alkohol umkrystallisiert; daraus scheidet sie sich in spitzen Nadeln ab, die bei 253° schmelzen.

0.1497 g Sbst.: 0.3524 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 24.65 ccm N (16°, 755 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₄. Ber. C 64.26, H 4.80, N 16.67.
Gef. » 64.22, » 4.79, » 16.59.

Die Säure reduzierte Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. Sie erwies sich als identisch mit der Säure, die beim Verseifen des aus β-Amino-crotonsäure-ester mit Phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung erhaltenen Esters vom Schmp. 147° früher gewonnen war¹⁾.

1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-5-carbonsäure (III).

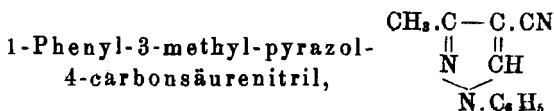
6.3 g 1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-5-[carbonsäure-phenyl-hydrazid] wurden in 50 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton gelöst und 2 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Aceton hinzugefügt. Es trat Entfärbung und Abscheidung eines braunen voluminösen Niederschlages ein. Da sich dieser schlecht filtrieren ließ, wurde vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser ausgelaugt. Aus der wäßrigen Lösung fällte verd. Schwefelsäure einen farblosen, krystallinischen Niederschlag, der in Sodalösung aufgenommen wurde; aus dieser fiel beim Ansäuern eine Säure aus, die aus stark verdünntem Alkohol in farblosen, vierkantigen Prismen sich abschied. Sie schmolz bei 211—212° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1272 g Sbst.: 0.2953 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₂H₉O₂N₃. Ber. C 63.42, H 3.99, N 18.51.
Gef. » 63.33, » 4.04, » 18.47.

0.2196 g Sbst. verbrauchten beim Titrieren 9.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (ber. 9.67 ccm), mit Phenol-phthalein als Indicator.

Die Säure war leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, sehr schwer in Wasser, nicht in Benzol, Chloroform, Petroläther.



Die Gasentwicklung beim Schmelzen der eben beschriebenen Säure beruht auf Kohlendioxid-Abspaltung, die erfahrungsgemäß bei

¹⁾ B. 50, 68 [1917].

den Phenyl-pyrazol-5-carbonsäuren besonders leicht erfolgt. Erhitzt man die Säure kurze Zeit bis zum Schmelzen und läßt nach Beendigung der Gasentwicklung erkalten, so gewinnt man ein braunes Öl, das rasch erstarrt. Aus Holzgeist erhält man vierseitige Prismen, die bei 93—94° schmelzen.

0.1180 g Sbst.: 23.4 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{11}H_9N_3$. Ber. N 22.95. Gef. N 22.92.

Das Nitril ist mäßig löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbonensäure (IV.).

Kocht man die Cyan-carbonsäure mit der 15-fachen Menge 10-proz. Natronlauge 4 Stdn. unter Rückfluß, so erfolgt unter Ammoniak-Entwicklung Verseifung der Cyan-Gruppe. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung mit verd. Schwefelsäure fiel eine farblose krystallinische Substanz aus, die aus heißem Wasser weiche Nadeln vom Schmp. 198—199° bildete. Beim Titrieren erwies sie sich als zweibasisch, und es ergab sich Identität¹⁾ mit der bereits bekannten Säure vom Schmp. 202—203°.

Gelegentlich der Umsetzung des Diacetonitril-C-oxalsäure-amids und -anilids wurden noch die beiden folgenden Substanzen gewonnen.

Di-phenylhydrazon des β -Keto-butyronitril- α -[oxalsäure-amids], $CH_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH(CN).C(:N.NH.C_6H_5).CO.NH_2$.

Während das Amid, wie erwähnt, mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung das gleiche Produkt, wie das C Äthoxalyl-diacetonitril liefert, reagiert es anders, wenn man es mit Phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung kocht. Dabei geht es allmählich klar in Lösung. Beim Abkühlen bildeten sich gelblich gefärbte Nadeln, die mit wenig Alkohol gewaschen wurden. Aus Alkohol krystallisierte die Substanz in farblosen, langen, spitzen Nadeln, die bei 232° schmolzen.

0.1123 g Sbst.: 0.2658 g CO_2 , 0.0531 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 33.2 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{18}H_{18}ON_6$. Ber. C 64.64, H 5.43, N 25.14.

Gef. » 64.57, » 5.29, » 25.01.

Die Substanz war leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton, schwer in Chloroform, nicht in Benzol, Äther, sowie Wasser. Fehlingsche Lösung reduzierte sie nicht. Bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen mit 50-proz. Essigsäure oder mit konz. Salzsäure trat keine Veränderung ein.

¹⁾ Knorr und Laubmann, B. 22, 177 [1889]; Bülow, B. 32, 2880 [1899].

1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-5-[carbonsäure-anilid].

Auch das Diacetonitril-*O*-oxalsäure-anilid verhält sich beim Kochen mit Phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung anders, als in essigsaurer Lösung, wobei es das gleiche Phenyl hydrazid, wie der entsprechende Ester liefert. Als es 2 Stdn. in Alkohol mit der Base gekocht wurde, entstand eine klare, rotbraune Lösung. Nach dem Einengen schied sich auf Zugabe von Äther eine gelb gefärbte krystallinische Substanz ab. Aus verd. Alkohol krystallisierte sie in farblosen, spitzen Nadeln, die bei 167—168° schmolzen.

0.1537 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1222 g Sbst.: 19.1 cem N (16°, 761 mm).

C₁₈H₁₄ON₄. Ber. C 71.50, H 4.67, N 18.55.

Gef. » 71.53, » 4.64, » 18.49.

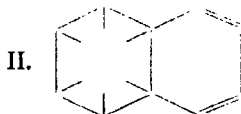
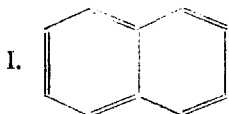
Die Substanz war löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther und Chloroform, nicht in Äther und Wasser. In ihrer Lösung in konz. Schwefelsäure erzeugt Kaliumbichromat eine intensive violette Färbung. Es gelang nicht, den Anilin- gegen den Phenyl-hydrazin-Rest auszutauschen. Mit Phenyl-hydrazin trat beim Kochen in essigsaurer Lösung keine Veränderung ein.

244. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem, IV.: Die Naphthalin Formel.

(Eingegangen am 18. Juli 1921.)

I.

Wenn auch die 1866 von Erlenmeyer aufgestellte symmetrische Naphthalin-Formel seitdem als Ausdruck der herrschenden Anschauung gelten kann, so treten doch immer wieder Verteidiger einer unsymmetrischen Formel auf. Vor kurzem haben v. Auwers und Frühling¹⁾ die Formel I, Fr. Mayer und Bansa²⁾ die Formel II. neuerdings befürwortet.



Da die von mir aus der Theorie intramolekularer Bewegungen abgeleitete Formel³⁾ symmetrisch ist, möchte ich im Folgenden einige neue Gesichtspunkte erörtern, die mir die Asymmetrie zu widerlegen scheinen.

¹⁾ A. 422, 211 [1921]. ²⁾ B. 54, 19 [1921]. ³⁾ B. 52, 1506 [1919].