

der Faser sinnfällig wird, ist die »örtliche Festlegung« nur noch dadurch gekennzeichnet, daß die Krystalliten im Verbands der Faser bleiben⁹⁾.

4. Die topochemischen Substitutionen sind an den krystallisierten Zustand geknüpft; sie lassen sich definieren als chemische Vorgänge in Krystallen und Krystallitgefügen, bei denen im größten Fall nur die äußere Form, evtl. der Zusammenhang der Krystalliten, im idealen die ganze Feinstruktur mit Ausnahme der Struktur des Moleküls gewahrt bleibt.

Der im Vorstehenden als Beispiel gewählten Cellulose sind in der mikrokristallinen Feinstruktur die Fibrillen im tierischen Organismus ähnlich, die Bindegewebe, Muskel, Sehne, Nerv aufbauen¹⁰⁾. In ihnen vollziehen sich topochemische Vorgänge wie unter 2. und 3. beschrieben, besonders bei der Entwicklung¹¹⁾.

Der Krystallit-Aufbau der faserigen Strukturelemente hat für den Organismus eine dreifache Bedeutung: Zu den Oberflächenkräften, die der flüssigen Zelle die Form vorschreiben, tritt Krystallisation des festen Körpers und damit ein zweites formbildendes Prinzip. An die Faserstruktur ist die Festigkeit, der Widerstand gegen Zug und Druck geknüpft. Zum dritten ermöglicht der Aufbau aus Krystalliten die Pseudomorphose im Organismus, die chemische Umwandlung unter Erhaltung der Struktur.

62. Erich Benary und Günther Schwoch¹⁾: Über Oxy-pyrrol-Derivate (IV) und einige Reaktionen von Chloracetyl-dinitrilen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1923.)

Wie früher erwähnt²⁾, läßt sich aus Chloracetyl-diacetonitril das Pyrrol gewinnen. Seine Bildung verläuft bei Anwendung von alkohol. Ammoniak fast quantitativ, trotzdem ist es nicht gelungen, das Pyrrol, offenbar wegen seiner Veränderlichkeit, in fester Form zu isolieren. Zum Nachweis diente das Benzolazoderivat bzw. das Formaldehyd-Kondensationsprodukt. — Um zu prüfen, ob die merkwürdige Farbstoffbildung aus Chloracetyl-benzoacetodinitril allgemein bei Halogenacylverbindungen aromatisch substituierter Dinitrile erfolgt, wurden *p*-Toluacetodinitril und das noch unbekanntes *p*-Anisylacetodinitril in

⁹⁾ Es ist naheliegend, daß auch an ultra- oder mikroskopischen Kolloidteilchen sich die chemischen Umsetzungen in derselben Weise als mikroheterogene oder als quasihomogene Reaktionen, jenes im allgemeinen bei lyophoben, dieses bei lyophilen Kolloiden, abspielen. Dabei kommen dieselben Momente, die oben (Anm. 3) angedeutet wurden, in Betracht, nur werden sich ihnen Einflüsse der größeren Oberflächen-Entwicklung oftmals überlagern können. Wie Hr. Prof. H. Freundlich dem einen von uns mitgeteilt hat, ist Hr. Dipl.-Ing. H. Szegvari kürzlich zu einer ähnlichen Auffassung gelangt.

¹⁰⁾ Festschr. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 1921, 62. Aus noch nicht veröffentlichten Versuchen von Hrn. W. Jancke geht hervor, daß sich die oben genannten Gewebe im magnetischen und elektrischen Felde den Cellulosefasern qualitativ und quantitativ durchaus ähnlich verhalten.

¹¹⁾ Im embryonalen Zustand schafft der Organismus mit einem Minimum von chemischer Differenzierung die Form, bei der weiteren Entwicklung setzt die feinere chemische Differenzierung ein.

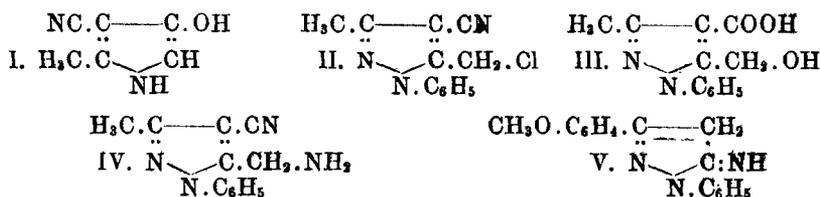
¹⁾ Günther Schwoch, Inaug.-Dissertat., Berlin 1923.

²⁾ B. 56, 591 [1923].

analoger Weise untersucht. Auch ihre Chloracetyl-derivate gaben bei Behandlung mit alkoholischem, auch flüssigem Ammoniak analog zusammengesetzte Farbstoffe, aus 2 Mol. Pyrrol unter Verlust von 1 Mol. Wasser entstanden (vergl. Formel IV der III. Mitteilung); auch sonst war das Verhalten der Halogenverbindungen ähnlich dem beim Benzoacetodinitril beschriebenen. Die leichte Farbstoff-Bildung ist offenbar auf Pyrrole mit freier Imidogruppe beschränkt; denn aus dem *N*-Phenyl-²⁾ bzw. *N*-*p*-Methoxyphenyl-diacetonitril ließen sich die Oxy-pyrrole in normaler Weise herstellen.

Als beim Versuch zur Darstellung eines in α - und *N*-Stellung phenylierten Pyrrols Chloracetyl-benzoacetodinitril mit Anilinacetat erhitzt wurde (die Chloracetylierung von *N*-Phenyl-benzoacetodinitril versagte), entstand kein Pyrrol, sondern das Acetat einer Base $C_{23}H_{19}ON_3$, dessen Bildung sich durch Austausch von Chlor sowie Ersatz der Aminogruppe gegen je einen Anilin-Rest, Aufnahme eines Acetyl-Restes und Umwandlung der Cyan- in die Carbamidogruppe erklärt. Dafür spricht, daß die Base $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, die man bei Einwirkung von Anilin auf das Chlorid erhält, beim Erhitzen mit Eisessig das gleiche Acetat liefert, dem darnach die Formel $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ zukommt. Ähnlich gibt Chloracetyl-diacetonitril, sowie auch sein *N*-Phenylderivat mit Anilin die Base $CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. In dem Zusammenhang sei erwähnt, daß Chloracetyl-amino-crotonsäure-äthylester beim Erhitzen mit Anilin keine derartige Base liefert, sondern lediglich das schon beschriebene α -Acetyl-tetronsäure-anilid³⁾.

Bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Chloracetyl-diacetonitril ergab sich auffallenderweise, daß dabei Pyrazol-Bildung vorwiegend ohne Angriff des Cl-Atoms unter Austritt von Ammoniak erfolgt. Das entstehende Chlorid II ist auch aus Cyanaceton-phenylhydrazon⁴⁾ und Chloracetylchlorid erhältlich, es liefert bei der Verseifung die schon bekannte 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-4-carbonsäure (III)⁵⁾. Einwirkung von alkohol. Kali führte nicht zum entsprechenden Alkohol, sondern zu dessen Äthyläther. Der Alkohol selbst ließ sich mittels wäßriger Natronlauge aus dem Chlorid nicht rein erhalten. Dies gelang erst auf dem Umwege über das Amin IV.



Beschreibung der Versuche.

3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäurenitril (I).

Läßt man Chloracetyl-diacetonitril⁶⁾ mit der 20-fachen Menge methyl-alkoholischen Ammoniaks in möglichst gefüllter Stöpselflasche 1 Tag stehen,

³⁾ Benary, B. 42, 3919 [1909].

⁴⁾ Burns, J. pr. [2] 47, 131 [1893].

⁵⁾ Benary, B. 43, 1066 [1910].

⁶⁾ B. 56, 591 [1923].

so gewinnt man eine gold-gelbe Lösung des Pyrrols. Gegenwart von Luft bei der Reaktion ist nachteilig, weil dann eine dunkle unreinere Lösung entsteht. Beim Eindunsten im Vakuum bei 30—35° hinterbleibt ein citronen-bis braungelber Rückstand, der sich leicht in Wasser löst. Die Flüssigkeit zeigt eine intensive, kirschrote Fichtenspan-Reaktion; sie enthält das Pyrrol vermutlich als Ammoniumsalz. Diazobenzolchlorid-Lösung erzeugt rasch die Fällung des Benzolazoderivates (s. u.). Versucht man aber, aus der Lösung das Pyrrol mit verd. Salzsäure zu fällen, so erhält man zwar einen geringen orange-gelben Niederschlag; dieser stellt jedoch nicht das Pyrrol vor, da er nicht mehr die Fichtenspan-Reaktion zeigt. Die Analysen der Substanz gaben keine brauchbaren Werte; sie zersetzte sich gegen 200° im Capillarrohr und war nicht löslich in Äther und Petroläther, schwer in Essigester und Chloroform, dagegen löslich in Wasser, Aceton und Alkohol. Im sauren Filtrat war noch unverändertes Pyrrol enthalten. Aus der Lösung das Pyrrol zu isolieren glückte nicht, auch nicht z. B. durch Fällung mit Cu-Acetat, das einen braungelben Niederschlag in der Ammoniumsalz-Lösung erzeugt. Dieses Kupfersalz gab bei der Analyse wechselnde Werte und erwies sich als ziemlich unbeständig, da es beim Stehen in der Flüssigkeit schwarz wird. Zerlegt man es rasch in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff, so erhält man zwar eine Lösung, die stark den Fichtenspan rötet, sich aber rasch dunkel färbt und nach kurzer Zeit nicht mehr den Span färbt. Bei Verwendung von flüssigem Ammoniak statt alkoholischem bei der Reaktion des Chlorids wurde ein braun-gelber Rückstand erhalten, der sich an der Luft zusehends dunkel färbte und auch das Pyrrol enthielt. Die Anwendung von flüssigem Ammoniak bietet also hier keine Vorteile. Es sei erwähnt, daß auch Chloracetyl-benzoacetodinitril mit flüssigem Ammoniak umgesetzt wurde. Bei der Reaktion resultierte derselbe Farbstoff, wie mit alkoholischem, nur weniger rein.

2-Benzolazo-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäurenitril (vergl. oben) gewinnt man am einfachsten aus der Lösung des Pyrrols nach Vertreiben der Hauptmenge des Ammoniaks beim Zulaufen der äquivalenten Menge Diazolösung. Die Substanz bildet aus Alkohol orangefarbene, weiche Nadeln, die sich im Capillarrohr bei 240° zersetzen. Ausbeute ca. 60%, bezogen auf Chlorid.

0.114 g Subst.: 0.2610 g CO₂, 0.0461 g H₂O. — 0.1099 g Subst.: 23.5 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₂H₁₀ON₂. Ber. C 63.69, H 4.46, N 24.78. Gef. C 63.89, H 4.63, N 24.45.

Sie ist schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, etwas leichter in Aceton und Alkohol, nicht in Sodalösung, dagegen in verd. Natronlauge. Eisenchlorid erzeugt in der alkohol. Lösung keine Färbung.

Methylen-bis-[3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäurenitril].

Das Kondensationsprodukt gewinnt man aus der oben erwähnten wäßrigen Ammoniumsalz-Lösung des Pyrrols auf Zusatz von Formaldehyd-Lösung und darnach einiger Tropfen verd. Salzsäure. Es fällt dann innerhalb mehrerer Stunden als orange gefärbter Niederschlag aus, der mit Wasser und Äther gewaschen wurde. Die im Vakuum über P₂O₅ bei 100° getrocknete Substanz zersetzte sich gegen 250° im Capillarrohr.

0.1555 g Subst. 0.3486 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1825 g Subst.: 32.9 ccm N (22°, 743 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. C 60.91, H 4.72, N 21.87. Gef. C 61.16, H 4.60, N 20.41.

Ein Krystallisationsmittel war nicht zu finden. Die Substanz ist nicht löslich in Äther und Petroläther, wenig in Chloroform und Benzol, mehr in Aceton und Alkohol, ziemlich erheblich in Wasser, leicht in Alkalien.

C-Chloracetyl-*p*-toluacetodinitril.

Entsteht in der üblichen Weise aus 8 g *p*-Toluacetodinitril, 6 g Pyridin und 6 g Chloracetylchlorid in Äther bei guter Kühlung. Auf Zugabe von Wasser nach kurzem Stehen bleibt sie im wesentlichen ungelöst. Aus Alkohol erhält man weiche, verfilzte Nadeln vom Schmp. 166—168°.

0.1919 g Sbst.: 0.1170 g Ag Cl. — $C_{12}H_{11}ON_2Cl$. Ber. Cl 15.11. Gef. 15.01.

Sie sind mäßig löslich in Alkohol, schwer in Äther, leicht in Essigester, Chloroform und Aceton, kaum in Wasser.

Anhydro-2,3'-bis-[3-keto-5-*p*-tolyl-pyrrolin-4-carbonsäurenitril]-Hydrat.

Beim 48-stdg. Stehen des Chlorids mit etwa dem 10-fachen an methylalkoholischem Ammoniak in verschlossener Flasche färbt sich die Flüssigkeit allmählich intensiv rotviolett. Nach Entfernen der Hauptmenge überschüssigen Ammoniaks wird die Lösung eisgekühlt mit verd. Salzsäure angesäuert. Dabei fällt der Farbstoff in dunkelroten Flocken aus. In Ermangelung eines Krystallisationsmittels wurde er aus etwas Holzgeist enthaltendem Ammoniak nochmals gefällt, dann mit Benzol ausgekocht und über P_2O_5 bei ca. 120° getrocknet. Das dunkel-violettrote Pulver zersetzt sich im Capillarrohr gegen 200°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, ziemlich in Chloroform, wenig in Äther, Petroläther und Benzol, nicht in Wasser, dagegen löslich in verd. Natronlauge.

0.1653 g Sbst.: 0.4431 g CO_2 , 0.0695 g H_2O . — 0.0478 g Sbst.: 0.54 ccm N (14°, 755 mm). $C_{24}H_{20}O_2N_4$. Ber. C 72.70, H 5.09, N 14.14. Gef. C 73.13, H 4.70, N 13.35.

 β' -Thio-bis-[α -acetyl-*p*-toluacetodinitril],
[$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO \cdot CH_2$] $_2S$.

Entsteht bei Zugabe einer alkohol. Lösung von KSH zu dem Chlorid in Alkohol. Das allmählich ausgeschiedene Sulfid wird abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen. Aus heißem Alkohol gewinnt man weiße Prismen, die bei 218.5—220° sich zersetzen.

0.1154 g Sbst.: 0.2831 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.1257 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 734 mm). $C_{24}H_{22}O_2N_4S$. Ber. C 66.94, H 5.15, N 13.02. Gef. C 66.93, H 5.57, N 12.91.

Das Sulfid ist kaum löslich in Wasser und Äther, wenig in Chloroform, Benzol, Petroläther und kaltem Alkohol, leichter in heißem.

p-Methoxy-benzoacetodinitril wurde ähnlich dem Benzoacetodinitril aus 12 g Na-Draht, 26 g Anissäurenitril und 24 g Acetonitril in Benzol auf dem Wasserbade (3—4 Stdn.) erhalten. Die braune Salzmasse wird rasch abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit Wasser zerlegt. Das Dinitril bildet aus Alkohol blendend weiße, derbe Prismen vom Schmp. 118°, die mäßig in Alkohol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Wasser sind.

0.1778 g Sbst.: 0.4481 g CO_2 , 0.0943 g H_2O . — 0.1230 g Sbst.: 17.01 ccm N (20°, 743.5 mm). $C_{10}H_{10}ON_2$. Ber. C 86.93, H 5.79, N 16.09. Gef. C 68.75, H 5.94, N 15.76.

Versetzt man die warme alkohol. Lösung mit etwas verd. Salzsäure, so fällt nach kurzem Erwärmen beim Erkalten das *p*-Methoxyphenylcyanmethylketon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, in Prismen vom Schmp. 130.5° aus.

0.1344 g Sbst.: 0.3371 g CO_2 , 0.0649 g H_2O . — 0.1684 g Sbst.: 11.65 ccm N (18.5°, 736 mm). $C_{10}H_9O_2N$. Ber. C 68.55, H 5.18, N 8.00. Gef. C 68.41, H 5.41, N 7.85

Das Keton ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, mäßig in Alkohol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser.

Sein Phenyl-hydrason scheidet sich allmählich aus, wenn man 2 g Dinitril in Alkohol unter Kühlung mit 2 g Phenyl-hydrazin und 1.6 g Eisessig versetzt und mehrere Stunden kalt stehen läßt. Es bildet weiche Nadeln vom Schmp. 135—136°.

0.0903 g Subst.: 12.38 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{16}H_{15}ON_3$ Ber. N 15.84. Gef. N 15.85.

Das Phenyl-hydrason ist bei Zimmertemperatur beständig, Wärme verändert, Krystallisation aus warmen Alkohol zum Teil schon unter Isomerisierung zum

1-Phenyl-3-*p*-methoxyphenyl-5-iminopyrazolon (V).

Vollständige Umwandlung bewirkt Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Einwirkung von heißer verd. Essigsäure. Es entsteht daher direkt aus dem Dinitril beim Erwärmen mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung. Aus Alkohol bildet es glänzende Blättchen vom Schmp. 188°.

0.0831 g Subst.: 11.4 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{16}H_{15}ON_3$ Ber. N 15.84. Gef. N 15.85.

Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, Benzol und Äther, leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

3-*p*-Methoxyphenyl-5-imino-isoxazolon liefert das Dinitril mit wäßrig-alkoholischer Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat auf dem Wasserbade. Beim Erkalten gewinnt man Prismen vom Schmp. 136—137°. Sie sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

0.1229 g Subst.: 15.4 ccm N (12°, 750 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 14.74. Gef. N 14.57.

C-Chloracetyl-*p*-anisylacetodinitril.

Aus 5.8 g feingepulvertem Dinitril, 4 g Pyridin und 4 g Chloracetylchlorid in Äther. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt und mit Wasser und dann Äther gewaschen. Aus Alkohol erhält man weiche Nadeln vom Schmp. 164°.

0.0463 g Subst.: 0.0269 g AgCl. — $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$ Ber. Cl 14.16. Gef. Cl 14.14.

Das Chlorid ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich wenig in Alkohol, kaum in Äther, Petroläther und Wasser.

Anhydro-2,3'-bis-[3-keto-5-*p*-methoxyphenyl-pyrrolin-4-carbonsäurenitril].

Der Farbstoff wird aus vorstehendem Chlorid wie derjenige aus *p*-Toluacetodinitril gewonnen. Er ist dunkel-violettrot. Trocknen bis zur Konstanz bei 110° erforderte 3 Wochen.

0.0741 g Subst.: 0.1888 g CO_2 , 0.0312 g H_2O . — 0.1234 g Subst.: 13.3 ccm N (18.5°, 753 mm).

$C_{24}H_{18}O_3N_4$ Ber. C 70.22, H 4.42, N 13.66. Gef. C 69.51, H 4.71, N 12.50.

Die Substanz färbt sich im Capillarrohr bei 185° dunkel und ist bei 200° zersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer in Benzol, mäßig in Alkohol, Chloroform und Essigester, leicht in Aceton. Verdünnte Natronlauge löst mit rot-violetter Farbe.

β' -Thio-bis-[α -acetyl-*p*-anisylacetodinitril].

Darstellung wie die der Tolyilverbindung. Aus Alkohol gewinnt man beim Verdunsten ein klein-krystallinisches Pulver vom Schmp. 196—197° (unter Zersetzung), von ca. 190° ab Braunfärbung und Erweichen.

0.6751 g Subst.: 7.71 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{24}H_{29}O_4N_4S$. Ber. N 12.12. Gef. N 11.93.

Das Sulfid ist wenig löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Wasser, mäßig in Alkohol, Aceton und Essigester.

C-Chloracetyl-N-p-methoxyphenyl-diacetonitril.

Entsteht in der üblichen Weise aus N-p-Methoxyphenyl-diacetonitril⁷⁾. In der alkohol. Lösung des Dinitrils erzeugt Eisenchlorid eine weinrote Färbung, die allmählich tief-violett wird. Die Färbung beruht offenbar auf Spaltung⁸⁾ unter dem Einfluß der Salzsäure des Eisenchlorids; denn bei Gegenwart von Natriumacetat bleibt die Färbung aus. Das Chlorid kristallisiert aus Alkohol in weichen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 80—81.5°.

0.1105 g Subst.: 0.0599 g Cl. — $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 13.40. Gef. Cl 13.41.

Es ist außer in Petroläther in den üblichen organischen Mitteln leicht löslich, nicht in Wasser.

1-p-Methoxyphenyl-3-oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäurenitril.

Verreibt man 1.2 g Chlorid mit 4 ccm Holzgeist und dann 0.4 g KOH in 4 ccm Methylalkohol unter Eiskühlung, so erstarrt das Gemisch bald zu einem dicken Krystalldrei. Auf Zugabe von Wasser und verd. Salzsäure bis zur neutralen Reaktion fällt das Pyrrol völlig aus. Es bildet aus Alkohol filzige Nadeln, die bei 190—192° (unter Zersetzung) schmelzen.

0.1719 g Subst.: 0.4296 g CO_2 , 0.0846 g H_2O . — 0.1249 g Subst.: 13.5 ccm N (25°, 742 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 68.39, H 5.30, N 12.28. Gef. C 68.18, H 5.51, N 12.09.

Die Fichtenspan-Reaktion ist blutrot. Eisenchlorid erzeugt in der alkohol. Lösung eine rote Färbung. Das Pyrrol löst sich schwer in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht in Chloroform und Aceton, sowie verd. Natronlauge, nicht in Wasser.

N-Phenyl- α -anilinoacetyl-benzoacetodinitril.

Erwärmt man 3.3 g Chloracetyl-benzoacetodinitril mit 4 g Anilin ca. 10 Min. auf dem Wasserbade und versetzt dann mit Alkohol, so fällt die Base aus, die sich aus Pyridin oder Nitro-benzol umkristallisieren läßt, sonst ist sie kaum löslich in organischen Mitteln, dagegen in verd. Säuren, auch Essigsäure. Im Capillarrohr zersetzt sich die Substanz bei nicht zu langsamer Temperatursteigerung gegen 258—260°.

0.1528 g Subst.: 0.4353 g CO_2 , 0.0767 g H_2O . — 0.1671 g Subst.: 17.35 ccm N (15°, 739 mm).

$C_{23}H_{19}ON_3$. Ber. C 78.16, H 5.42, N 11.90. Gef. C 77.72, H 5.62, N 11.97.

Das Quecksilber-Doppelsalz fällt aus verd. Salzsäure mit überschüssiger Sublimatlösung aus. Es bildet aus Alkohol gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 172° und hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{19}ON_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$.

Beim mehrstündigen Kochen der Base mit überschüssigem Eisessig (nicht Essigsäure-anhydrid) geht sie in das β -Phenyl- β -anilino- α -acetanilinoacetyl-acrylsäure-amid über. Dieselbe Acetylverbindung entsteht auch beim 8-stdg. Erhitzen von Chloracetyl-benzoacetodinitril mit Anilin und Eisessig im Rohr auf 115—120°. Sie ist unlöslich in Wasser, kaum in organischen Solvenzien. Aus Nitro-benzol, Eisessig, Anilin oder Pyridin kristallisiert sie in weißen Prismen, die im Capillarrohr sich bei 296—298° zersetzen (unter Erweichen und Braunfärbung). Das

⁷⁾ E. v. Meyer und Spreckels, J. pr. [2] 92, 192 [1915].

⁸⁾ Benary, B. 56, 54 [1923].

Acetat ist unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, wenig oder nicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1130 g Sbst.: 0.3006 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 752.5 mm).
C₂₅H₂₃O₃N₃. Ber. C 72.61, H 5.61, N 10.17. Gef. C 72.58, H 5.36, N 10.12.

N-Phenyl- α -anilinoacetyl-diacetonitril

gewinnt man aus 1 g Chloracetyl-diacetonitril bei $\frac{1}{4}$ -stüdg. Erhitzen mit 1.4 g Anilin auf dem Wasserbade bis zum Erstarren der Masse. Aus Alkohol krystallisiert es in kleinen, weichen Nadeln, die bei nicht zu langsamem Erhitzen im Capillarrohr bei 214—216° schmelzen.

0.1390 g Sbst.: 0.3778 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1233 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 746 mm).
C₁₈H₁₇ON₃. Ber. C 74.19, H 5.88, N 14.43. Gef. C 74.15, H 5.81, N 14.28.

Die Base ist schwer löslich in Äther, Benzol, Essigester, Aceton und Petroläther, mäßig in Alkohol, leicht in Chloroform, nicht in Wasser, dagegen in verd. Säuren. Sie entsteht auf analoge Weise aus Anilin und N-Phenyl-C-chloracetyl-benzoacetodinitril⁹⁾.

Ihr citronengelbes Pikrat schmilzt bei 165—166°, bei vorhergehenden Sintern.
0.2013 g Sbst.: 27.95 ccm N (17.5°, 747 mm).

C₂₄H₂₀O₈N₆. Ber. N 16.66. Gef. N 16.04.

Mit Quecksilberchlorid fällt in salzsaurer Lösung das Salz C₁₈H₁₇ON₃, HCl, HgCl₂ aus, es krystallisiert aus Alkohol in farblosen, harten Nadeln, die sich von 215° an dunkel färben und bei 230° zersetzen.

0.1401 g Sbst.: 0.1020 g AgCl. — C₁₈H₁₈ON₃Cl₃Hg. Ber. Cl 17.75. Gef. Cl 18.01.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlormethyl-pyrazol-4-carbonsäurenitril (II).

Kocht man 4 g Chloracetyl-diacetonitril, 2.5 g Phenyl-hydrazin, 2 g Eisessig und 30 ccm Alkohol ca. $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß, so fällt nach Konzentrieren der Lösung beim Abkühlen ein dicker Krystallbrei aus, der mit kaltem Alkohol von obigen Anteilen befreit wird. Ausbeute ca. 48% der theoretischen. Das Pyrazol bildet aus Alkohol weiche Nadeln vom Schmp. 130.5° (unter Sintern).

0.1457 g Sbst.: 0.3305 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 0.0534 g AgCl.
C₁₂H₁₀N₃Cl. Ber. C 62.19, H 4.35, N 18.15, Cl 15.31. Gef. C 61.88, H 4.65, N 18.05, Cl 15.38.

Das Chlorid ist leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und heißem Alkohol, mäßig in kaltem, schwer in Wasser. Es entsteht auch aus 1.7 g Cyanaceton-phenylhydrazon, 1.5 g Pyridin und 2.2 g Chlor-acetylchlorid in Äther. Beim Aufarbeiten wurde eine tiefrot gefärbte Substanz erhalten, die beim Waschen mit Holzgeist hell wurde und sich als identisch mit dem Chlorid erwies. Zur Darstellung kommt letzteres Verfahren wegen der schlechteren Ausbeute nicht in Frage. Kochte man das Chlorid mit 2-n. Natronlauge 2 Stdn., so gewann man beim Erkalten einen unlöslichen chlorfreien Rückstand, der offenbar ein Gemisch war und unscharf gegen 120° schmolz. Die Lösung lieferte beim Ansäuern eine Säure vom Schmp. 212°, identisch mit der bekannten 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-4-carbonsäure (III). Sie gab wie diese bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbonensäure vom Schmp. 201—202°.

⁹⁾ Benary und Lau, B. 56, 594 [1923].

¹⁰⁾ Burns, J. pr. [2] 47, 131 [1893].

1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxymethyl-pyrazol-4-carbon-säurenitril

entsteht beim Kochen des Chlorids oder längerem Stehen mit alkohol. Kali und fällt nach dem Einengen auf Wasserzusatz aus. Aus verd. Alkohol gewinnt man feine Nadeln vom Schmp. 68.5°, die in organischen Mitteln leicht, in Wasser schwer löslich sind.

0.1507 g Subst.: 0.3852 g CO₂, 0.0873 g H₂O. — 0.1181 g Subst.: 17.6 ccm N (16°, 751 mm).

C₁₄H₁₅ON₃. Ber. C 69.67, H 6.27, N 17.42. Gef. C 69.73, H 6.48, N 17.39.

Kochen selbst mit konz. Salzsäure greift die Substanz nicht an.

1-Phenyl-3-methyl-5-aminomethyl-pyrazol-4-carbon-säurenitril (IV).

Erhitzt man 2.1 g Chlorid mit 30 ccm methylalkoholischem Ammoniak ca. 3 Stdn. im Rohr auf 50—60°, so entsteht eine braune Lösung, die nach dem Eindampfen zur Trockne mit 5-proz. Salzsäure ausgezogen wird. Dabei bleiben geringe Verunreinigungen ungelöst. Natronlauge fällt aus der Lösung das Amin zuerst ölig. Beim Abkühlen erstarrt es rasch. Aus viel Petroläther krystallisiert es in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 58—59°. Es ist leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln außer Ligroin und Petroläther, auch in Wasser beträchtlich, im letzteren bläut es Lackmus schwach.

0.1212 g Subst.: 0.3023 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1198 g Subst.: 27.8 ccm N (21°, 743 mm).

C₁₂H₁₂N₄. Ber. C 67.89, H 5.70, N 26.41. Gef. C 68.03, H 5.78, N 26.34.

Sein Pikrat fällt aus Alkohol in hellgelben Blättchen aus, die gegen 250—251° unter Zersetzung schmelzen.

1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-4-carbon-säurenitril.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung desamins mit Natriumnitrit im Überschuß, so scheidet sich der Alkohol als Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Aus Alkohol bildet er weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 114—116° schmelzen.

0.0382 g Subst.: 6.56 ccm N (22°, 765 mm). — C₁₂H₁₁ON₃. Ber. N 19.72. Gef. N 20.0

Das Pyrazol ist schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther.

63. Heinrich Biltz und Kurt Sedlatscheck: 5-Nitro-barbitursäuren.

(Eingegangen am 28. Dezember 1923.)

Die von Schlieper zuerst beobachtete 5-Nitro-barbitursäure (Dilitursäure) ist durch die eingehenden Untersuchungen v. Baeyers¹⁾ näher bekannt geworden. Von Alkylverbindungen ist nur die *N,N'*-Dimethylverbindung bekannt, die zuerst von Techow²⁾ und bald darauf von Andreasch³⁾ beschrieben wurde. Beider Angaben weichen etwas voneinander ab, was sich daraus erklärt, daß Andreasch minder reine Präparate in Händen hatte. Die übrigen methylierten und äthylierten Dilitursäuren

¹⁾ A. v. Baeyer, A. 127, 211 [1863].

²⁾ W. Techow, B. 27, 3085 [1894].

³⁾ R. Andreasch, M. 16, 26 [1895].