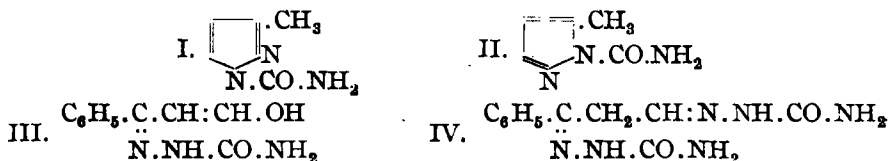


## 379. K. v. Auwers und B. Ottens: Über Bildung und Umlagerung von Pyrazol-carbonamiden.

(Eingegangen am 13. August 1925.)

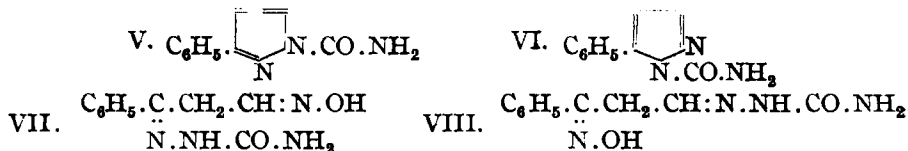
Vom 3(5)-Methyl-pyrazol leiten sich theoretisch zwei Carbonamide ab, denen die Formeln I und II zukommen. Es konnte kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt



werden, daß beide Verbindungen existenzfähig, jedoch ungleich beständig sind; denn das 1.5-Derivat (II) läßt sich nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gewinnen und lagert sich leicht, beispielsweise in siedendem Benzol, in das stabile 1.3-Isomere (I) um.

Zur weiteren Prüfung dieser Verhältnisse sollte untersucht werden, ob auch das 3(5)-Phenyl-pyrazol zwei Carbonamide zu bilden vermag, und die relative Beständigkeit dieser Verbindungen derjenigen der Methyl-derivate entspricht.

Aus Oxymethylen-acetophenon und Semicarbazid entsteht bei vorsichtigem Arbeiten in neutraler oder schwach alkalischer oder schwach essigsaurer Lösung ein Semicarbazon, das bei 175–176° schmilzt. Denselben Körper erhält man auch regelmäßig bei der Einwirkung von Semicarbazid auf den Benzoesäure-ester oder den Äthyläther des Oxymethylen-derivates; die Abspaltung der am Sauerstoff haftenden Reste tritt selbst dann ein, wenn man die Umsetzung bei –15° vor sich gehen läßt. Ganz Ähnliches wurde seinerzeit bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf diesen Ester und Äther beobachtet<sup>2)</sup>. Man glaubte anfangs auf Grund dieser Tatsachen, dem Semicarbazon die Formel III zuerteilen zu dürfen, wozu auch gut paßte, daß es sich in wäßrigen Laugen mit gelber Farbe löst und ammoniakalische Silberlösung reduziert. Ebenso war damit die Bildung eines Disemicarbazons (IV) — Schmp. 238° — vereinbar, das leicht aus dem Monosemicarbazon gewonnen werden kann, aber auch schon bei der Umsetzung der Oxymethylenverbindung oder ihrer O-Derivate mit Semicarbazid in größerer oder geringerer Menge auftritt.



Leitet man in die alkalische Lösung des Monosemicarbazons Kohlendioxyd ein oder säuert sie bei tiefer Temperatur mit Mineralsäure an, so erhält man das Semicarbazon unverändert zurück. Gibt man aber die Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu, so fällt statt des Semicarbazons ein Pyrazol-

<sup>1)</sup> Auwers und Daniel, J. pr. [2] 110, 242ff. [1925].

<sup>2)</sup> Auwers und Schmidt, B. 58, 530 [1925].

carbonamid vom Schmp. 142—143° aus, für das nach dem Gesagten in erster Linie die Formel V in Betracht kam.

Ein isomeres Pyrazol-carbonamid entstand, als man zu einer alkoholischen Lösung von freiem Oxymethylen-acetophenon salzsaures Semicarbazid gab. Der Körper schmilzt bei 133°, ist in Äther schwerer löslich als das Isomere und wird in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung durch Pikrinsäureschon bei mäßig erhöhter Temperatur zum 3(5)-Phenyl-pyrazol verseift, während das andere Carbonamid unter den gleichen Bedingungen ein bei 165—166° schmelzendes Pikrat liefert. Durch Silbernitrat wurden beide Substanzen in das gleiche Silbersalz des 3(5)-Phenyl-pyrazols verwandelt.

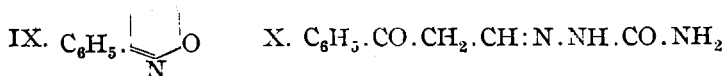
Als man salzsaures Semicarbazid auf freies Oxymethylen-acetophenon bei —15° einwirken ließ, erhielt man an Stelle des Carbonamids das bekannte Semicarbazon vom Schmp. 175—176°, und dieses konnte durch vorsichtige Behandlung mit Alkohol und konz. Salzsäure in das niedriger schmelzende Carbonamid übergeführt werden. Beide Isomeren leiten sich also von dem gleichen Semicarbazon ab, und es war nun zu entscheiden, ob ihre Isomerie räumlicher Natur sei, oder ob bei der Bildung des einen von ihnen eine Verschiebung der Carbonamid-Gruppe stattgefunden habe, also Strukturisomerie im Sinne der Formeln V und VI vorliege.

Für die zweite Annahme sprach die Analogie, die zwischen diesem Isomeren-Paar und den eingangs erwähnten beiden strukturisomeren Methyl-pyrazol-carbonamiden besteht. Denn auch von den Phenylverbindungen ist die niedriger schmelzende labil und läßt sich in der Wärme auf verschiedene Weise in das stabile Isomere überführen. Beispielsweise wird eine bei 133° geschmolzene Substanzprobe wieder fest und schmilzt dann bei 142° zum zweiten Mal. Ebenso wird durch Erwärmen mit Eisessig oder  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Benzol die Umlagerung bewirkt. Auch abgesehen vom Schmelzpunkt läßt sich die Umwandlung leicht daran feststellen, daß das Produkt nunmehr von Äther leicht gelöst wird und das bei 165—166° schmelzende Pikrat liefert. Ob die Isomerie, wie bei den Methyl-pyrazol-carbonamiden, bei Reaktionen, die sich im Kern abspielen, z. B. bei der Bromierung, erhalten bleibt, konnte noch nicht festgestellt werden. Denn während aus dem stabilen Körper (142°) ohne Schwierigkeit ein Monobromderivat (Schmp. 161° bis 163°) gewonnen werden konnte, wurde bei entsprechenden Bromierungsversuchen mit dem labilen Isomeren, auch wenn man mit aller Vorsicht bei —15° arbeitete, die Carbonamid-Gruppe abgespaltet, und es entstand das bromwasserstoffsäure Salz des 4-Brom-3(5)-phenyl-pyrazols, das bei 186—187° schmilzt. Die zugehörige freie Base (Schmp. 116—117°) ist bereits von Wenglein erhalten worden.

Da für eine sichere Strukturbestimmung der beiden Phenyl-pyrazol-carbonamide vor allem die einwandfreie Feststellung der Konstitution ihrer Muttersubstanz, des Semicarbazons vom Schmp. 176°, erforderlich war, stellte man folgende Versuche an: Einerseits wurde dieses Semicarbazon durch Hydroxylamin in ein gemischtes Semicarbazon-oxim verwandelt; andererseits führte man das bereits von Claisen und Stock<sup>3)</sup> dargestellte Oxim des Benzoyl-acetaldehyds gleichfalls in ein gemischtes Oxim-semicarbazon über. Da an der Struktur des Claisenschen Oxims wegen seiner leichten Umwand-

<sup>3)</sup> B. 24, 132 [1891].

lung in  $\alpha$ -Phenyl-isoxazol und  $\omega$ -Cyan-acetophenon ein Zweifel nicht möglich ist, kann dem aus ihm hervorgehenden Semicarbazon nur die Formel VII zukommen. Derselbe Körper war bei der Oximierung des Semicarbazons (176<sup>o</sup>) zu erwarten, wenn die oben für diesen Körper angenommene Konstitutionsformel III zutraf; in Wirklichkeit waren aber beide Verbindungen verschieden; denn das auf dem ersten Weg gewonnene Produkt schmilzt bei 154<sup>o</sup>, das andere aber bei 189—190<sup>o</sup>. Die sich wieder erhebende Frage, ob der Grund der Verschiedenheit Struktur- oder Stereo-isomerie sei, wurde durch das Verhalten der Körper gegen Salzsäure entschieden. Die aus dem Claisen'schen Oxim gewonnene Verbindung lieferte beim Erwärmen mit dieser Säure ein Gemisch von 3(5)-Phenyl-pyrazol und dem Phenyl-pyrazol-carbonamid vom Schmp. 142<sup>o</sup>; das Isomere ging dagegen bei gleicher Behandlung glatt in ein Öl über, das als  $\gamma$ -Phenyl-isoxazol (IX) erkannt



wurde. Diese Substanz ist bereits von Claisen in Gemeinschaft mit Zöpfchen<sup>4)</sup> und Thomaschewski<sup>5)</sup> dargestellt worden. Ein nach der Vorschrift dieser Autoren aus dem „Sesquioxim“ des Oxymethylen-acetophenons bereitetes Vergleichspräparat stimmte in allen Eigenschaften mit jenem Öl überein (siehe Versuche).

Die Bildung von  $\gamma$ -Phenyl-isoxazol beweist unzweideutig, daß das Semicarbazon-oxim (190<sup>o</sup>) nicht der Formel VII, sondern VIII entspricht. Daraus folgt weiter, daß die für das Semicarbazon des Oxymethylen-acetophenons ursprünglich angenommene Formel III unrichtig ist und durch X ersetzt werden muß. Die Alkalilöslichkeit der Verbindung ist darnach so zu erklären, daß die ungesättigte Gruppe —CH:N— auf das System —CO·CH<sub>2</sub>— ähnlich enolisierend wirkt wie eine C:O-Gruppe, jenes Semicarbazon in Lösung also z. T. als das Enol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  vorhanden ist oder wenigstens unter dem Einfluß<sup>2)</sup> von Alkali leicht in diese Form übergehen kann.

Aus den nunmehr für das Semicarbazon (176<sup>o</sup>) und die beiden Semicarbazon-oxime feststehenden Formeln ergibt sich jetzt mit gleicher Sicherheit die Struktur der beiden Carbonamide. Das aus dem Semicarbazon-oxim der Formel VII entstehende Carbonamid (142<sup>o</sup>) ist das 1,3-Derivat (V); das Semicarbazon X liefert dagegen bei vorsichtiger Entziehung von Wasser zunächst das isomere 1,5-Derivat (VI), das als labile Verbindung leicht in das stabile Isomere V übergeht. Daher erhält man letztere Verbindung sofort, wenn die Wasser-Abspaltung aus dem Semicarbazon in weniger behutsamer Weise vorgenommen wird. Die Analogie mit den Carbonamiden des 3(5)-Methyl-pyrazols ist somit vollkommen, wie aus der oben angeführten Arbeit zu ersehen ist.

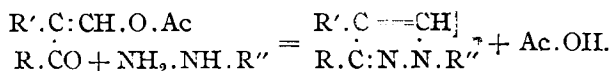
Ersetzt man mit Hilfe von Phosgen das am Stickstoff haftende Wasserstoffatom des Phenyl-pyrazols durch die Gruppe —CO·Cl und tauscht in ihr das Chlor gegen den Ammoniak-Rest aus, so gelangt man, auch wenn man tiefe Temperaturen erhält, zum 3-Phenyl-pyrazol-1-carbonamid (142<sup>o</sup>):

<sup>4)</sup> Inaug.-Dissertat., Kiel 1899, S. 13, 23 ff.

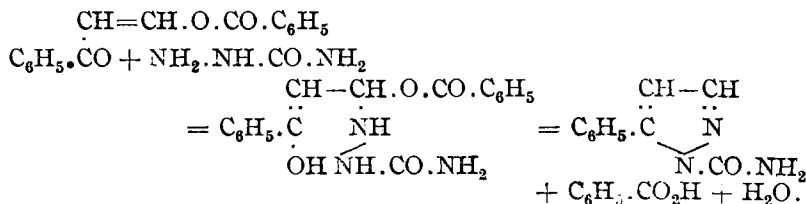
<sup>5)</sup> Inaug.-Dissertat., Kiel 1900, S. 37.

Ebenso entsteht dieser Körper bei der Anlagerung von Cyansäure an das Pyrazol. Vermutlich werden auch andere Acylierungen des Phenyl-pyrazols am Stickstoff zu 1.3-Derivaten führen, was ebenfalls im Einklang mit entsprechenden Beobachtungen am 3(5)-Methyl-pyrazol stehen würde.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Was zunächst die Bildung von Pyrazol-Derivaten aus den Oxymethylderivaten von Ketonen und Hydrazinen betrifft, so wurde bereits früher<sup>6)</sup> dargelegt, daß der Verlauf der Umsetzung und damit die Struktur des entstehenden Pyrazols in hohem Maße von der Natur des Hydrazins und den Versuchsbedingungen abhängen. Auch die Konstitution des Ketons spielte bei den früheren Versuchen, die in der Hauptsache mit Abkömmlingen von Cyclohexanon ausgeführt wurden, eine gewisse Rolle, jedoch trat dieser Faktor gegen die anderen in den Hintergrund. Die hier besprochenen Beobachtungen lehren dagegen, daß bei acyclischen Verbindungen der Bau des Ketons von ausschlaggebendem Einfluß sein kann. Ersetzt man in einem Oxymethylen-keton von der allgemeinen Form  $R.CO.CR':CH.OH$ , in dem R ein einfaches Alkyl und R' Wasserstoff oder Methyl ist, den Wasserstoff der Oxymethylengruppe durch Benzoyl oder andere Radikale, so zwingt man nach den bisherigen Erfahrungen die Umsetzung mit Hydrazinen in eine bestimmte Bahn, indem normale Kondensation der Komponenten unter Wasseraustritt erfolgt. Es ist dabei gleichgültig, ob in dem Hydrazin  $NH_2.NHR''$  das R'' Wasserstoff oder Alkyl oder Aryl oder  $CO.NH_2$  oder  $CO_2R$  bedeutet. Ob das primäre Reaktionsprodukt sofort unter Abspaltung von Benzoesäure in ein Pyrazol übergeht, oder ob der Ringschluß erst in zweiter Phase durch besondere Mittel herbeigeführt wird, oder ob er überhaupt nicht stattfindet, hängt zum großen Teil von der Natur des Substituenten R'' im Hydrazin ab, doch soll darauf hier nicht näher eingegangen werden. Als Regel kann man jedenfalls hinstellen, daß das Endprodukt der Reaktion, falls es zum Ringschluß kommt, ein 1.3-Derivat des Pyrazols ist:



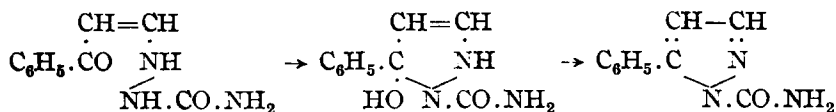
Die Umsetzung zwischen dem Benzoesäure-ester des Oxymethylenacetophenons und Semicarbazid verläuft dagegen, wie gezeigt, nicht nach diesem Schema. Da erfahrungsgemäß ein aromatisches Radikal in Nachbarschaft eines Carbonyls dessen Reaktionsfähigkeit im allgemeinen stärker herabsetzt als ein Alkyl, kommt es in diesem Fall leichter zu einer Addition, der dann Enolisierung und Ringschluß unter Abspaltung von Wasser und Benzoesäure folgt:



<sup>6)</sup> Auwers, Buschmann und Heidenreich, A. 434, 277 [1923]; Auwers, Frhr. v. Sass und Wittekindt, A. 444, 195 [1925].

Die Reaktion führt also zunächst zu einem 1.5-Derivat des Pyrazols, von dessen Beständigkeitsgrad es abhängt, ob es gefaßt werden kann oder sofort in eine 1.3-Verbindung übergeht.

Zu demselben Endergebnis kommt man, wenn man annimmt, daß primär unter Verdrängung des Benzoesäure-Restes ein Semicarbazid entsteht, das darauf den Ring schließt und Wasser abspaltet.



Durch den nunmehr gewonnenen tieferen Einblick in diese Verhältnisse vermindert sich in manchen Fällen die Beweiskraft der für die Konstitution gewisser Pyrazol-Derivate beigebrachten Argumente. Die früheren Untersuchungen sollen daher, soweit es nötig erscheint, unter Berücksichtigung der neuen Ergebnisse nachgeprüft werden.

Zweitens ist erneut bewiesen, daß eine Carbonamid-Gruppe am Pyrazol-Kern von einem Stickstoffatom zum anderen mit großer Leichtigkeit verschoben werden kann. Dadurch wird es wahrscheinlich, daß auch die Isomerisierung der Carbonamide von Tetrahydro-indazolen<sup>7)</sup> auf dem gleichen Vorgang beruht, wie es bereits Wallach<sup>8)</sup> vermutet hat. Auch diese Frage soll erneut geprüft werden und wird vermutlich nunmehr gelöst werden können.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1-Semicarbazon des Benzoyl-acetaldehyds (X).

Zu einer Lösung von 20 g als 70-proz. angenommenem Natriumsalz des Oxymethylen-acetophenons in verd. Alkohol gab man 9 g Semicarbazid-Chlorhydrat, ließ die Flüssigkeit, die noch alkalisch reagierte, einige Stunden stehen, saugte darauf das ausgeschiedene Semicarbazon ab und krystallisierte es aus Alkohol um. Ausbeute: 12 g. Verfilzte, farblose Nadelchen vom Schmp. 175—176°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Benzol. Wird von Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen und reduziert ammoniakalische Silberlösung.

0.0698 g Subst.: 12.9 ccm N (20°, 754 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 20.5. Gef. N 20.9.

#### Disemicarbazon des Benzoyl-acetaldehyds (IV).

Wurde aus dem Monosemicarbazon und essigsauerm Semicarbazid in alkohol. Lösung gewonnen. Farbloses Pulver, das langsam erhitzt bei 238° schmilzt. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Eisessig, durch den es aber leicht verändert wird. Kann aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Löst sich nicht in Laugen.

0.0810 g Subst.: 22.8 ccm N (16°, 740 mm). — C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. N 32.1. Gef. N 31.8.

#### 3-Phenyl-pyrazol-1-carbonamid (V).

a) Eine Aufschlammung des oben beschriebenen Monosemicarbazons in Alkohol erwärmte man nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure 1/2 Stde. auf dem Wasserbad, wobei sich die Substanz allmählich auflöste. Auf Zusatz von Wasser fiel das Carbonamid aus und wurde darauf aus verd.

<sup>7)</sup> A. 484, 277 [1923], 444, 195 [1925].    <sup>8)</sup> A. 329, 109 [1903].

Aceton umkrystallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 142—143°. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln, ausgenommen Petroläther.

0.0678 g Sbst.: 13.5 ccm N (13°, 729 mm). —  $C_{10}H_8ON_2$ . Ber. N 22.5. Gef. N 22.5.

b) In eine ätherische Lösung von 3(5)-Phenyl-pyrazol leitete man Phosgen ein, bis der zunächst entstandene Niederschlag sich bis auf einen kleinen Rest wieder gelöst hatte, filtrierte, saugte das Phosgen unter vermindertem Druck nach Möglichkeit ab, versetzte mit konz. Ammoniak, schüttelte die ätherische Schicht mit Wasser durch, verdampfte den Äther und krystallisierte den Rückstand um. Das Produkt erwies sich als identisch mit dem Carbonamid vom Schmp. 142—143°.

c) Man löste salzsaures Phenyl-pyrazol in warmem Eisessig, kühlte ab und trug in kleinen Anteilen Kaliumcyanat ein, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte. Nach einigem Stehen goß man in Wasser und krystallisierte das ausgeschiedene Produkt um. Der Schmelzpunkt der Substanz (141—142°) und ihres Pikrates (165—166°) sowie ihre glatte Löslichkeit in Äther zeigten an, daß wiederum das 3-Phenyl-pyrazol-1-carbonamid entstanden war. Die Ausbeute war gut.

Das Pikrat des Körpers scheidet sich beim Zusammengeben ätherischer Lösungen der Komponenten sofort in hellgelben, flachen, glänzenden Nadeln aus und schmilzt bei 165—166°.

Das durch Zersetzung des Carbonamids mit Silbernitrat entstehende Silbersalz des 3(5)-Phenyl-pyrazols bildet weiße Flocken vom Schmp. 85°. Auf dem Wasserbad schmilzt die Substanz zu einer braunen, horn-artigen Masse zusammen.

0.3110 g Sbst.: 0.1332 g Ag. —  $C_9H_7N_2Ag$ . Ber. Ag 43.0. Gef. Ag 42.8.

### 3-Phenyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid.

Zu einer auf —15° abgekühlten Lösung des Carbonamids in Chloroform gab man langsam die äquimolekulare Menge Brom, das gleichfalls mit Chloroform verdünnt war. Nach einigem Stehen wurde das Lösungsmittel verdunstet; der anfangs zähe Rückstand erstarrte beim Verreiben mit Methylalkohol und wurde aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver; Schmp. 161—163° (unter vorhergehendem Erweichen). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol und Äther, schwer in Ligroin und Petroläther.

Dieselbe Verbindung entstand, als man bromwasserstoffsäures 4-Bromphenyl-pyrazol (s. unten) mit Eisessig verrieb und dazu allmählich Kaliumcyanat gab.

0.1196 g Sbst.: 0.0839 g AgBr. —  $C_{10}H_8ON_2Br$ . Ber. Br 30.0. Gef. Br 29.9.

### 5-Phenyl-pyrazol-1-carbonamid (VI).

a) Zu einer alkohol. Lösung von freiem Oxymethylen-acetophenon — aus 12 g Natriumsalz und 4 g Eisessig<sup>\*)</sup> — gab man 7.4 g salzsaures Semicarbazid in wenig Wasser. Unter ziemlicher Wärmeentwicklung schieden sich schöne Schuppen ab, die nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert wurden. Farblose Blättchen vom Schmp. 133—134°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther.

\*) vergl. B. 58, 356 [1925].

0.1053 g Sbst.: 20.2 ccm N (12°, 743 mm). — 0.0703 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{10}H_9ON_3$ . Ber. N 22.5. Gef. N 22.2, 22.2.

b) Als der beschriebene Versuch bei  $-15^\circ$  wiederholt wurde, schied sich zunächst salzsaures Semicarbazid aus, das sich aber bei längerem Stehen mit dem Oxymethylenderivat zum Semicarbazon vom Schmp.  $175-176^\circ$  umsetzte. 1 g dieser Substanz schlämmte man in 5 ccm Alkohol auf und fügte 1 ccm konz. Salzsäure hinzu. Allmählich ging alles in Lösung; dann krystallisierte ein Produkt aus, das sich als das Carbonamid vom Schmp.  $133-134^\circ$  erwies.

Versetzte man eine alkohol. Lösung des Carbonamids in gelinder Wärme mit Pikrinsäure, so fiel ein Pikrat aus, das an seinem Schmelzpunkt  $170-171^\circ$ , dem Misch-Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften als pikrinsaures 3(5)-Phenyl-pyrazol erkannt wurde.

Mit Silbernitrat liefert das Carbonamid, ebenso wie das isomere 1,3-Derivat, das Silbersalz des Phenyl-pyrazols.

0.2489 g Sbst.: 0.1054 g Ag. —  $C_9H_7N_2Ag$ . Ber. Ag 43.0. Gef. Ag 42.4.

Über die Umlagerung des labilen Carbonamids in die stabile Form wurde bereits im allgemeinen Teil berichtet.

#### 4-Brom-3(5)-phenyl-pyrazol.

Die Bromierung des labilen Carbonamids wurde ebenso wie die des Isomeren durchgeführt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine feste Substanz, die durch Umfällen aus Chloroform + Petroläther gereinigt wurde. Feine, weiße Krystalle, die unter vorhergehendem Erweichen bei  $186-187^\circ$  schmelzen.

0.1729 g Sbst.: 0.2154 g AgBr. —  $C_9H_7N_2Br$ , HBr. Ber. Br 52.6. Gef. Br 53.0.

Die Vermutung, daß in dem Körper das bromwasserstoffsäure Salz des 4-Brom-3(5)-phenyl-pyrazols vorliege, wurde dadurch bestätigt, daß die Substanz durch Alkalien oder durch Verreiben mit Alkohol in das genannte Pyrazol überging. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Wenglein<sup>10)</sup>, bei  $116-117^\circ$ .

1-Oxim-3-semicarbazon des Benzoyl-acetaldehyds (VII).

3 g des nach Claisen dargestellten Oxims wurden in Alkohol mit einer konz. wäßrigen Lösung von 2.2 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 3.5 g Natriumacetat versetzt. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich 1.5 g der genannten Verbindung ab; aus der Mutterlauge wurden im Laufe einiger Tage noch weitere Mengen gewonnen. Weißes Pulver, das bei  $154^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. Kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Wasser, schwer in Äther und Benzol.

0.1429 g Sbst.: 0.2846 g  $CO_2$ , 0.0725 g  $H_2O$ . — 0.0827 g Sbst.: 18.5 ccm N (13°, 745 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_4$ . Ber. C 54.5, H 5.5, N 25.5. Gef. C 54.3, H 5.7, N 25.8.

Als man zu einer Lösung von 1 g des Oxim-semicarbazons in warmer, konz. Salzsäure Wasser gab, fielen 0.3 g 3-Phenyl-pyrazol-1-carbonamid aus. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Eine Probe des Auszuges hinterließ beim Eindampfen 3(5)-Phenyl-pyrazol;

<sup>10)</sup> Inaug.-Dissertat., Jena 1895, S. 26; B. 28, 698 [1895].

die Hauptmenge wurde als Pikrat gefällt (0.35 g), das bei 168° schmolz, also nahezu rein war.  $\alpha$ -Phenyl-isoxazol konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Wird *lab.* Carbonamid in gleicher Weise mit konz. Salzsäure behandelt, so wird es vollkommen zum Phenyl-pyrazol verseift.

### 3-Oxim-1-semicarbazon des Benzoyl-acetaldehyds (VIII).

Zu einer Lösung von 6 g des bei 176° schmelzenden Semicarbazons in der doppelt-molekularen Menge 2-n. Natronlauge gab man 2.1 g salzsaures Hydroxylamin. Nach kurzem Stehen schied sich das Oxim aus und schmolz nach einmaliger Umkrystallisation aus Wasser konstant bei 189–190°. Weißes Pulver; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Wasser, schwer in Benzol. Von kalter verd. Natronlauge wird die Substanz nicht aufgenommen, dagegen leicht von konz. Salzsäure.

0.1556 g Sbst.: 0.3120 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — 0.0921 g Sbst.: 20.9 ccm N (16°, 741 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 54.5, H 5.5, N 25.5. Gef. C 54.7, H 5.3, N 25.6.

### $\gamma$ -Phenyl-isoxazol (IX).

4 g des eben beschriebenen Körpers erwärmte man  $\frac{1}{4}$  Stde. mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad, wobei sich ein Öl abschied. Nach Verdünnen mit Wasser schüttelte man mit Äther aus, trocknete über Natriumsulfat, verjagte den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Unter 30 mm Druck gingen 2 g Öl (I) konstant bei 145° über. Zöpfchen fand in guter Übereinstimmung damit Sdp.<sub>34</sub> 148–149°. Der Schmelzpunkt lag bei +1 bis 2°, angegeben ist 2°.

0.0821 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 746 mm). — C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON. Ber. N 9.7. Gef. N 10.0.

Ein Vergleichspräparat (II), das nach Zöpfchens Angaben dargestellt worden war, siedete unter 16 mm Druck bei 131–132°.

I.  $d_4^{18.7} = 1.1406$ . —  $d_4^{20} = 1.139$ ; Zöpfchen: 1.134<sup>11)</sup>. —  $n_x = 1.56288$ ,  $n_{He} = 1.56916$ ,  $n_\beta = 1.58455$ ,  $n_\gamma = 1.59864$  bei 18.7°. —  $n_{He}^{20} = 1.5686$ .

II.  $d_4^{20.2} = 1.1378$ . —  $d_4^{20} = 1.138$ . —  $n_x = 1.56248$ ,  $n_{He} = 1.56872$ ,  $n_\beta = 1.58411$ ,  $n_\gamma = 1.59815$  bei 20.2°. —  $n_{He}^{20} = 1.5688$ .

	M <sub>r</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub><math>\beta</math></sub> —M <sub>r</sub>	M <sub><math>\gamma</math></sub> —M <sub>r</sub>
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sup>o</sup> -N=C <sub>11</sub> (145.07)	41.60	41.94	1.11	1.77
Gef. } I . . . . .	41.30	41.68	1.30	2.13
} II . . . . .	41.38	41.76	1.30	2.13
EM (Mittel) . . . . .	—0.26	—0.22	+0.19	+0.36
E $\Sigma$ „ . . . . .	—0.18	—0.15	+17%	+20%

### $\alpha$ -Phenyl-isoxazol.

Um die Konstanten der isomeren Phenyl-isoxazole vergleichen zu können, stellten wir aus dem Oxim des Benzoyl-acetaldehyds nach Claisen zwei Präparate des  $\alpha$ -Derivates dar und untersuchten diese.

Auf den Unterschied im spektrochemischen Verhalten der beiden Phenyl-isoxazole soll bei anderer Gelegenheit näher eingegangen werden.

<sup>11)</sup> Aus zwei Originalbestimmungen berechnet.



I. Sdp.<sub>18</sub> = 128°. — Schmp. = 22°, wie angegeben<sup>13)</sup>. —  $d_4^{18.8} = 1.1399$ . —  $d_4^{20} = 1.139$ . —  $n_D = 1.57921$ ,  $n_{He} = 1.58693$ ,  $n_B = 1.60670$ ,  $n_\gamma = 1.62541$  bei 18.8°. —  $n_{He}^{20} = 1.5864$ .

II. Sdp.<sub>15</sub> = 128°. — Schmp. = 22°. —  $d_4^{19.3} = 1.1392$ . —  $d_4^{20} = 1.139$ . —  $n_D = 1.57885$ ,  $n_{He} = 1.58657$ ,  $n_B = 1.60639$ ,  $n_\gamma = 1.62526$  bei 19.3°. —  $n_{He}^{20} = 1.5863$ .

	M <sub>1</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>1</sub> —M <sub>2</sub>	M <sub>γ</sub> —M <sub>2</sub>
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sup>6</sup> -N=C <sub>4</sub> (145.07)	41.60	41.94	1.11	1.77
Gef. { I . . . . .	42.31	42.77	1.62	2.71
{ II . . . . .	42.31	42.77	1.63	2.73
EM (Mittel) . . . . .	+0.71	+0.83	+0.52	+0.95
EΣ „ . . . . .	+0.49	+0.57	+47%	+54%

Die Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden Körper sind schon von Claisens Schülern Zöpfchen und Thomaschewski festgestellt worden. Bestätigend und teilweise ergänzend bemerken wir, daß nur das  $\alpha$ -Derivat mit Quecksilberchlorid eine schwerlösliche Doppelverbindung gibt, und die  $\gamma$ -Verbindung von ganz konz. Salzsäure gelöst, von wäßriger Lauge auch in der Wärme kaum angegriffen, von alkoholischem Alkali aber allmählich zu Benzotrinitril und Essigsäure aufgespalten wird.

#### Dioxim des Benzoyl-acetaldehyds.

Eine Lösung von 8 g Monoxim und 3.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 50 ccm 2-n. Natronlauge erwärmte man  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbad, wobei sich die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung aufhellte, filtrierte von einigen Verunreinigungen ab, beseitigte eine geringe Menge Öl durch Äther und fällte das Dioxim durch Kohlensäure. Fein krystallinisches, weißes Pulver vom Schmp. 109—110°. Läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Wasser, schwer in Benzol.

0.1362 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 750 mm). — C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.7. Gef. N 16.0.

Zur Umwandlung in Phenyl-isoxazol erwärmte man das Dioxim 10 Min. mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad, bis es sich gelöst hatte und an seiner Stelle ein Öl ausgeschieden war, das in üblicher Weise isoliert wurde. Das Produkt ging unter 15 mm Druck zwischen 125° und 131° über; seine Menge betrug 2.5 g. Zur Zerlegung des vermutlich vorliegenden Gemisches von Phenyl-isoxazolen ließ man es in einer Lösung von 0.4 g Natrium in 12 ccm Alkohol erst 1 Stde. bei 0° und dann 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Bei der Aufarbeitung erhielt man 1.2 g Cyan-acetophenon, der Rest war  $\gamma$ -Phenyl-isoxazol; die isomeren Isoxazole waren also zu ungefähr gleichen Teilen entstanden.

Marburg, Chemisches Institut.

<sup>13)</sup> Claisen und Stock, B. 24, 135 [1891].