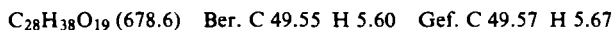


Verbindung in 5-proz. Essigsäure (5 g in 500 ccm) auf dem Wasserbad abspalten. Die so erhaltene, aus Wasser umkristallisierte *1-[β-D-Glucopyranosido]-fructose* schmilzt bei 132–135°. $[\alpha]_D^{20}$: -59.2° (in Wasser)⁷⁾.

1.3.4.5.2'.3'.4'.6'-Oktaacetyl-β(?) -D-fructopyranosido-β-D-galaktopyranosid: In einer Lösung von 35 g (0.1 Mol) *Tetraacetyl-β-fructopyranose* in 125 ccm Nitromethan werden unter starkem Rühren 25 g (0.1 Mol) feingepulvertes $\text{Hg}(\text{CN})_2$ suspendiert und dann 42 g (0.1 Mol) *Acetobromgalaktose* hinzugefügt. Dabei wird ein schwacher Strom trockner Luft durch die Mischung gesogen, um die entstehende Blausäure zu entfernen. Nach 24 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Die Mischung wird i. Vak. zur Trockne verdampft (Badtemperatur 45°), der Rückstand wird zweimal mit je 50 ccm Alkohol ausgekocht, und die zurückbleibenden Kristalle werden aus Alkohol umkristallisiert. (Zur Lösung ist längeres Kochen mit Alkohol erforderlich.) Ausb. 36–40 g (52–56% d. Th.). Die Substanz schmilzt bei 169–170°. $[\alpha]_D^{20}$: $+1.18^\circ \times 5/0.1431 \times 1 = +41.3^\circ$ (in CHCl_3).



Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse.

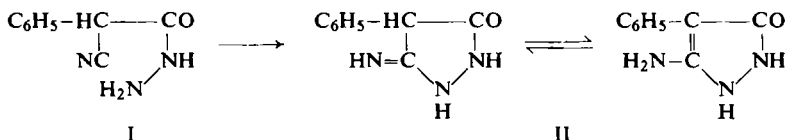
REINHOLD METZE und HANS-GEORG KAZMIROWSKI

Notiz über die Umlagerung des [Phenyl-cyan-acetyl]-hydrazins zum 3-Amino-4-phenyl-pyrazolon-(5)

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Mai 1958)

Aus äquimolekularen Mengen Phenylcyanessigsäure-äthylester und Hydrazinhydrat entsteht in der Kälte in sehr guter Ausbeute das [Phenyl-cyan-acetyl]-hydrazin (I). I wurde erstmalig 1948 von E. GAGNON und J. BOIVIN¹⁾ als Zwischenprodukt für die „Aminosäuresynthese aus substituierten Cyanessigsäureestern“ dargestellt, aber nicht näher beschrieben. Erhitzt man I über seinen Schmelzpunkt (110°), so erstarrt die Schmelze und schmilzt erst wieder bei 244°. Die gleiche, bei 244° schmelzende Substanz erhält man, wenn man rohes I aus siedendem Wasser umkristallisiert,



während beim Umkristallisieren aus Äthanol keine Veränderung eintritt. Die hochschmelzende Verbindung liefert die gleichen Analysenwerte wie das [Phenyl-cyan-acetyl]-hydrazin. Sie besitzt keine freie Hydrazingruppe mehr; denn sie kondensiert nicht mit Diacetyl, während sich I ganz glatt und in guter Ausbeute mit Diacetyl zum

¹⁾ Canad. J. Res., Sect. B 26, 503 [1948].

Diacetyl-mono-[phenyl-cyan-acetylhydrazon] umgesetzt. Das Umlagerungsprodukt ist in Wasser schwer löslich, löst sich jedoch leicht in Natriumcarbonatlösung und in verdünnten Mineralsäuren, aus denen es beim Neutralisieren wieder ausfällt. Auf Grund dieser Eigenschaften kann es sich nur um das noch nicht beschriebene 3-Amino-4-phenyl-pyrazolon-(5) (II), ein Isomeres des von M. CONRAD und A. ZART²⁾ aus Cyanessigester und Phenylhydrazin hergestellten 1-Phenyl-5-amino-pyrazolons-(3), handeln.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Amino-4-phenyl-pyrazolon-(5) (II): 3 g rohes I wurden in 200ccm siedenden Wassers gelöst. Nach dem Erkalten fiel II als hellgraues Kristallpulver aus. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Schmp. 244°. Ausb. 2.5 g.

$C_{10}H_9N_3O$ (175.2) Ber. C 61.70 H 5.18 N 23.99 Gef. C 61.88 H 5.32 N 23.77

Diacetyl-mono-[phenyl-cyan-acetylhydrazon]: Eine Lösung von 9ccm Diacetyl in 9ccm Methanol wird mit einer Lösung von 17g I in 170ccm Methanol gemischt. Nach einer Stde. saugt man das gebildete Hydrazon ab. Durch Wasserzusatz oder Einengen können aus der Mutterlauge weitere 4g gewonnen werden. Gesamtausbeute nach dem Umkristallisieren aus Äthanol: 20g (83% d. Th.). Große Säulen vom Schmp. 168°.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$ (243.3) Ber. C 64.18 H 5.39 N 17.30 Gef. C 63.77 H 5.42 N 17.58

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2287 [1906].

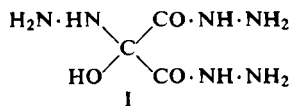
REINHOLD METZE und HANS-GEORG KAZMIROWSKI

Notiz über das Hydrazinotartronsäure-dihydrazid

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin
(Eingegangen am 28. Mai 1958)

Mesoxalsäureester und Anilin reagieren unter Bildung des Anils (Phenyliminomalon-säureester)¹⁾. Aus Mesoxalsäureester und Hydrazinhydrat entstehen komplizierte Reaktionsprodukte oder überhaupt keine definierten Verbindungen, und die Literaturangaben über das Mesoxalsäure-dihydrazid und sein Hydrazon gehen sehr weit auseinander²⁾.

Wir beobachteten, daß bei der Vereinigung einer alkoholischen oder ätherischen Lösung des Hydrats des Mesoxalsäureesters mit Anilin sich momentan ein Niederschlag bildete, der sich als das Anilinsalz des sauer reagierenden Mesoxalsäureester-hydrats erwies und aus Äthanol umkristallisiert werden konnte (Schmp. 159 bis 160°, Zers.). Verdünntes Alkali zersetzt die Verbindung,



¹⁾ R. S. CURTISS und F. G. SPENCER, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1957 [1909]; **33**, 988 [1911].

²⁾ R. S. CURTISS und E. J. BARTELLS, J. Amer. chem. Soc. **31**, 416 [1909]; H. STAUDINGER und L. HAMMET, Helv. chim. Acta **4**, 217 [1921]; H. GALLUS und A. MACBETH, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1812; H. BERGER, J. prakt. Chem. **152**, 282, 319 [1939].