

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].

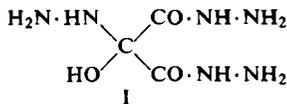
REINHOLD METZE und HANS-GEORG KAZMIROWSKI

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].

und durch Extraktion der alkalischen Lösung mit Äther erhält man Anilin zurück. Wurde dieses Anilinsalz mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol mehrere Stunden gekocht, so bildete sich das noch nicht beschriebene Hydrazinotartronsäure-dihydrazid, das man auch als das Hydrat des Hydrazons des Mesoxalsäure-dihydrazids auffassen kann (1). Das Hydrazinotartronsäure-dihydrazid reagiert in wäßriger Lösung leicht mit Diacetyl im Mol.-Verhältnis 1:3.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydrazinotartronsäure-dihydrazid (1): Durch Versetzen einer äthanol. Lösung von *Mesoxal-säure-diäthylester-hydrat* mit frisch destilliertem Anilin wurde zunächst das Anilinsalz hergestellt. Davon wurden 3g mit der gleichen Menge *Hydrazinhydrat* in 6ccm absol. Alkohol 8 Stdn. gekocht. Aus der anfangs klaren Lösung schieden sich dabei allmählich farblose Kristalle ab, deren Menge sich nach dem Erkalten vermehrte. Silbrig glänzende Schuppen (aus wenig Wasser) vom Schmp. 237° (Zers.). Ausb. 60–70% d. Th.

$C_3H_{10}N_6O_3$ (178.2) Ber. C 20.23 H 5.62 N 47.19 Gef. C 20.13 H 5.67 N 47.09

Kondensationsprodukt mit Diacetyl: Eine Lösung von 0.5g *Diacetyl* in 3ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 0.3g *Hydrazinotartronsäure-dihydrazid* in 20ccm Wasser gemischt. Nach 1 Stde. wurde die Fällung abgesaugt und nach dem Trocknen aus Äthanol umkristallisiert. Feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 212–213° (Zers.).

$C_{15}H_{22}N_6O_6$ (382.4) Ber. C 47.11 H 5.80 N 21.98 Gef. C 47.10 H 5.73 N 21.99

BERICHTIGUNG

Jahrg. 91 [1958], Heft 1, S. 126, 4. Zeile des Versuchsteils lies „Nitrobenzol“ statt „Benzol“.

O. NEUNHOEFFER, A. KEILER

© Verlag Chemie, GmbH, 1958

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 0465516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. Banken: Volksbank eGmbH., Deutsche Bank A.G., Weinheim/Bergstr., Dresdner Bank A. G., Mannheim, P 2, 10/13. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.