

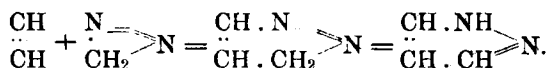
Mittheilungen.

493. H. v. Pechmann: Pyrazol aus Acetylen und Diazomethan¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer älteren Mittheilung über Diazomethan wurde beiläufig erwähnt, dass dieses ohne bemerkbare Einwirkung auf Acetylen zu sein scheint. Der damals mit sehr geringen Mengen ausgeführte Versuch wurde jetzt, nachdem Acetylen eine leicht zugängliche Verbindung geworden ist, in grösserem Maassstabe wiederholt. Dabei zeigte sich, dass beide Körper zwar äusserst langsam, aber doch relativ glatt mit einander reagiren, und zwar in demselben Sinn, wie es nach den Erfahrungen von E. Buchner über das Verhalten des Diazoessigesters gegen Acetylendicarbonsäureester zu erwarten war. Es findet nicht Methylierung des Acetylens statt, sondern Acetylen und Diazomethan vereinigen sich unmittelbar mit einander zu Pyrazol. Die Reaction verläuft demnach folgendermaassen:

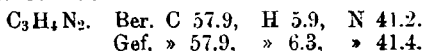


In einem Kipp'schen Apparat wurde aus Carbid Acetylen entwickelt und das Gas durch eine Waschflasche mit angesäuerter Bleiacetatlösung, dann durch conc. Schwefelsäure und einen Chlorcalciumthurm geleitet. Letzterer war durch ein Gasleitungsrohr luftdicht mit einer Stöpselflasche verbunden, welche ätherische Diazomethanlösung enthielt und in Eiswasser stand. Das Einleitungsrohr wurde zuerst gelockert, um durch einen lebhaften Acetylenstrom die Luft aus dem System zu verdrängen, dann wurde es luftdicht aufgesetzt und das Ganze sich selbst überlassen, wobei es sich als zweckmässig erwies, die Absorptionsflasche häufig zu schütteln. Bei Anwendung der Quantität Diazomethan, welche aus 8 ccm Nitrosomethylurethan gewonnen wird (ungefähr 1.5 g), war die gelbe Farbe der Diazoverbindung nach 2 Tagen noch nicht vollständig verschwunden, eine Zeit, welche durch Arbeiten unter Druck wahrscheinlich abgekürzt werden kann. Nun wurde die ätherische Lösung zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand in eine Schale gegossen, worin er allmählich zu prächtigen, glasglänzenden Prismen von Pyrazol erstarrte. Nach dem Umlösen in Aether betrug ihre Menge 1.1 g, was 50 pCt.

¹⁾ 14. Mittheilung über Diazomethan.

der Theorie entspricht. Sie erwiesen sich als vollkommen identisch mit der von E. Buchner ¹⁾ entdeckten Verbindung.

Farblose Nadeln oder Prismen aus Aether, von eigenthümlichem Geruch. Schmp. 69—70°.



Löslich in Wasser; die Lösung besitzt neutrale Reaction. Das Pikrat schmilzt bei 160°. Mercurichlorid oder Silbernitrat und Ammoniak geben weisse Niederschläge.

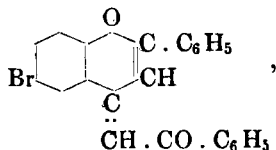
Für die Ausführung vorstehender Versuche habe ich Hrn. Dr. A. Jacobi bestens zu danken.

494. St. v. Kostanecki und A. Ludwig:

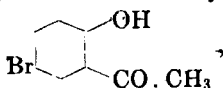
Ueber das 2-Bromflavon.

(Eingeg. am 19. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

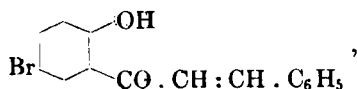
Vor Kurzem ²⁾ haben wir durch Spaltung des 2-Brom-Phenacylidenflavens,



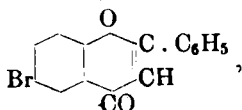
mittels Natriumalkoholat, das 5-Brom-2-Oxyacetophenon,



erhalten, welches sich mit Benzaldehyd zu dem 5'-Brom-2'-Oxybenzalacetophenon,



paaren liess. Diese letztere Verbindung haben wir nun in etwas grösserer Menge dargestellt, da zu erwarten war, dass sie sich — analog anderen, im Ketonreste orthohydroxylirten Benzalacetophenonen ³⁾ — in ein Flavonderivat, das 2-Bromflavon,



überführen lassen würde.

¹⁾ Diese Berichte 22, 846, 2165. Ann. d. Chem. 273, 256.

²⁾ Diese Berichte 31, 716.

³⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696; Kostanecki, ebenda 31, 705; Feuerstein und Kostanecki, ebenda 31, 1757.