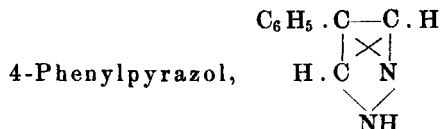


Ber. für $C_{11}H_8N_2O_4Ca + 4aq$ Proc.: H_2O 21.05; gef. 21.6; ber. für $C_{11}H_8N_2O_4Ca$ Proc.: Ca 14.8; gef. Proc.: Ca 14.6.



Entsteht beim Erhitzen der Dicarbonsäure auf $250-270^\circ$ unter Entwicklung von Kohlensäure und destillirt zwischen 280 und 290° als gelbliches, bald in Nadeln erstarrendes Oel über. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigt es den Schmelzpunkt 78° . Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag. Ist schwer verbrennlich.

Ber. für $C_9H_8N_2$ Proc.: C 75.0, H 5.6, N 19.4; gef. Proc.: C 74.5, 74.5, H 5.5, 5.6, N 19.3.

Chlorhydrat, $C_9H_8N_2 \cdot HCl$. Bildet aus der Aetherlösung der Base durch Salzsäuregas gefällt ein feines, farbloses Krystallpulver. Schmelzpunkt $144-145^\circ$.

Ber. für $C_9H_8N_2Cl$ Proc.: Cl 19.8; gef. Proc.: Cl 19.6.

Chloroplatinat, $(C_9H_8N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid in schwerlöslichen, sehr hellgelben Prismen. Sintert bei 193° unter geringer Zersetzung, wird darauf wieder fest, um bei etwa 218° von neuem zu schmelzen. Enthält bei 100° getrocknet 2 Mol. Krystallwasser, welche nicht direct bestimmt werden können.

Analyse (bei 100° getrocknet): Ber. für $C_9H_8N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 2aq$ Proc.: Pt 26.5; gef. Proc.: Pt 26.55, 26.5.

Benzoylphenylpyrazol, $C_9H_7N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nach der Methode von Schotten und Baumann zunächst als schweres, wasserhelles Oel erhalten. Bildet farblose Nadelchen. Schmelzpunkt 57 bis 59° .

Ber. für $C_9H_7N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ Proc.: N 11.3; gef. Proc.: N 11.25.

53. Ed. Buchner und H. Dessauer: Ueber 5-Phenylpyrazol¹⁾.
[Aus dem chem. Labor. der Akademie der Wissensch. zu München; mitgetheilt von Ed. Buchner.]

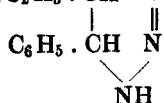
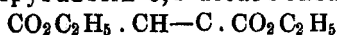
(Eingegangen am 2. Februar.)

Zimmtester und Diazoessigester vereinigen sich bei 100° zu einem krystallinischen Additionsproduct, welches früher als Zimmtdiazoessigester beschrieben wurde²⁾. Der Körper ist

¹⁾ Wie in der vorhergehenden Mittheilung bereits erörtert, kann dieser Verbindung auch die Formel eines 3-Phenylpyrazols zukommen, doch ist obige Annahme wahrscheinlicher.

²⁾ Diese Berichte 21, 2643. Vgl. a. H. Dessauer, Dissert., München 1892.

5-Phenylpyrazolin-3,4-dicarbonsäureester,



Diäthylester: Schmp. 79°. Geht in Schwefelkohlenstofflösung, mit Brom behandelt, sehr leicht in den entsprechenden Phenylpyrazolidicarbonsäureester über, mit dessen Untersuchung Hr. W. Behaghel beschäftigt ist. Zerfällt beim Destilliren in Stickstoff und einen Phenyltrimethylandicarbonsäureester¹⁾.

Dimethylester: Schmp. 105°. Aus Zimmtmethyl- und Diazoessigmethylester.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ Proc.: C 59.5 H 5.3, N 10.7; gef. Proc.: C 59.3, H 5.35, N 11.0, 10.8.

Durch Combination der Methyl- und Aethylester der Componenten wurden auch die beiden gemischten Ester erhalten, welche sich als sehr verschieden erwiesen, wie es die Constitutionsformel verlangt.

3-Aethyl-4-Methylester: Schmp. 76°. Aus Zimmtmethyl- und Diazoessigäthylester. In kochendem Aether ziemlich löslich (2 g in etwa 22 ccm).

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ Proc.: C 60.9, H 5.8, N 10.15; gef. Proc.: C 60.7, H 6.0, N 10.6.

3-Methyl-4-Aethylester: Schmp. 107°. Aus Zimmtäthyl- und Diazoessigmethylester. In kochendem Aether schwer löslich (2 g in etwa 80 ccm).

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ Proc.: C 60.9, H 5.8, N 10.15; gef. Proc.: C 60.8, H 6.1, N 10.4.

Beim Vergleiche dieser vier Ester wird ersichtlich, dass dieselben nach der Lage ihres Schmelzpunktes zwei Gruppen bilden. Die Zugehörigkeit zur höher oder zur niedriger schmelzenden ist lediglich von dem Alkoholradical der Diazoverbindung, also von demjenigen, welches den Stickstoffatomen näher steht, abhängig.

Silberverbindung des Diäthylesters: Die Lösung des Esters in 50procentigem Alkohol wird mit etwas Ammoniak und einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Durch allmählichen Wasserzusatz fallen citronengelbe Flocken, die im Vacuum getrocknet werden.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4$ Ag Proc.: N 7.05, Ag 27.2; gef. Proc.: N 7.3, Ag 27.5, 27.55.

Bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak erhält man Niederschläge mit bedeutend höherem Silbergehalt. Es scheint demnach unter Wanderung der doppelten Bindung im Ringe eine zweite Imidogruppe entstehen zu können.

¹⁾ Buchner und Dessauer, diese Berichte 25, 1147.

Amid, $C_9H_8N_2(CONH_2)_2$. — Aus dem Ester durch wässriges Ammoniak in der Kälte erhalten. Schmilzt bei 228° unter Zersetzung.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_4O_2$ Proc.: C 56.9, H 5.2, N 24.1; gef. Proc.: C 56.6, H 5.3, N 24.2.

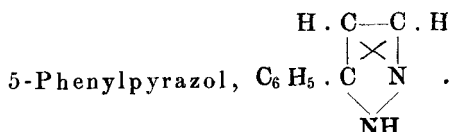
Dicarbonsäure, $C_9H_8N_2(CO_2H)_2$. — Schmilzt bei 178° unter starker Zersetzung¹⁾. Der früheren Beschreibung sei hinzugefügt, dass die Substanz Krystallwasser enthält, welches aber schon im Vacuum entweicht.

Bei der Reduction durch Natriumamalgam entsteht eine Phenylpyrazolidindicarbonsäure, deren Untersuchung jedoch nicht abgeschlossen ist. Die Oxydation mittels Ferricyankalium in alkoholischer Lösung führt zur

5-Phenylpyrazol-3,4-dicarbonsäure.

Dieselbe, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, blieb immer noch gelblich gefärbt. Ist gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung, nachdem schon vorher die Farbe beträchtlich dunkler geworden. Giebt mit Resorcin 20 Minuten auf 110° erhitzt nach Aufnehmen in Alkohol und Zusatz von Ammoniak eine röthlichgelbe, prachtvoll grün fluorescirende Lösung.

Ber. für $C_{11}H_8N_2O_4$ Proc.: C 56.9, H 3.45; gef. Proc.: C 56.6, H 3.9.



Entsteht aus der eben beschriebenen Dicarbonsäure bei höheren Temperaturen unter Kohlendioxydentwicklung, sowie beim Erhitzen des Silbersalzes der 5-Phenylpyrazolidindicarbonsäure am besten im Kohlensäurestrom nach der Methode von W. Königs²⁾. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flimmernden Blättchen. Schmp. 228° . Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen farblosen Niederschlag. Ist schwer verbrennlich.

Ber. für $C_9H_8N_2$ Proc.: C 75.0, H 5.6, N 19.4; gef. Proc.: C 74.75, H 5.6, N 19.4.

¹⁾ Ein wahrscheinlich stereochemisch Isomeres dieser 5-Phenylpyrazolidindicarbonsäure entsteht aus dem Additionsproduct von Benzalacetessigester und Diazoessigester beim Verseifen, wobei zugleich die Acetylgruppe abgespalten wird. Schmilzt bei 159° unter völliger Zersetzung; giebt bei der Destillation des Silbersalzes auch 5-Phenylpyrazol. Vgl. A. Papendieck, Dissertation, München 1892.

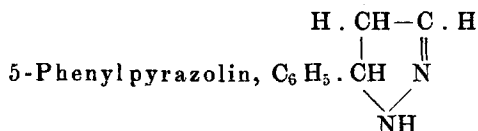
²⁾ Diese Berichte 16, 2153. Anm.

Chlorhydrat, $C_9H_8N_2 \cdot HCl$. — Durch Kochen der Base mit Salzsäure in farblosen Nadeln erhalten. Schmilzt nicht scharf, bei $215-218^\circ$.

Ber. für $C_9H_8N_2Cl$ Proc.: N 15.5, Cl 19.8; gef. Proc.: N 15.6, Cl 19.8.

Chloroplatinat, $(C_9H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. — Fällt beim Vermengen heisser alkoholischer Lösungen der Componenten in orangerothen Krystallen. Dieselben nehmen bei 240° eine hellere Farbe an und schmelzen unter Zersetzung gegen 287° .

Ber. für $(C_9H_8N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ Proc.: N 8.0, Pt 27.8; gef. Proc.: N 7.9, Pt 27.8.



Das Chlorhydrat dieser Verbindung¹⁾ entsteht bei anhaltendem Kochen von Phenylpyrazolindicarbonsäure mit Salzsäure, wobei die Carboxyle abgespalten werden. Nachdem die Flüssigkeit über Aetzkali im Vacuum nahezu vollständig verdampft ist, hinterbleiben fast farblose Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Ber. für $C_9H_{10}N_2 \cdot HCl$ Proc.: C 59.2, H 6.0, N 15.3, Cl 19.45; gef. Proc.: C 58.9, 59.2, H 6.1, 6.3, N 15.7, 15.6, Cl 19.2, 19.15.

Phenylpyrazolinchlorhydrat schmilzt bei 162° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. Scheidet aus Kupferacetatlösung schon in der Kälte sehr bald Oxydul aus. Giebt in wässriger Lösung mit Benzaldehyd eine ölige Fällung. Geht durch Behandeln mit Brom bei Gegenwart von Wasser in 3-Phenylpyrazol, Schmp. 228° , über; wahrscheinlich bildet sich zunächst durch Substitution ein Brompyrazolin, welches sogleich Bromwasserstoff abgiebt.

Die Ausbeute an diesem Phenylpyrazolinchlorhydrat beträgt 74 pCt. der Theorie. Auffallender Weise ist daneben kein Hydrazinsalz in der Lösung, wogegen die nicht phenylirten Pyrazolincarbonsäuren beim Kochen mit Mineralsäuren unter Bildung beträchtlicher Mengen von solchen zerfallen.

Das freie Phenylpyrazolin wurde bisher aus dem Chlorhydrat nur in geringer Menge als bald sich gelblich färbendes Oel abgeschieden.

¹⁾ Für Untersuchung desselben bin ich Hrn. Dr. M. Fritsch zu grossem Danke verpflichtet. Buchner.