

als Isopyrazolone bezeichnet habe. Diese Unterscheidung ist wohl in die Augen springender als die Bezeichnung mit Zahlen. Von einem „neuen Nomenclaturprincip“ kann jedenfalls keine Rede sein.

Das Gleiche dürfte auch für den Ausdruck „Hydro“ zutreffen, gegen welchen sich Hr. Knorr ebenfalls wendet. Hr. Knorr hält die Bezeichnung „Pyrazolidon“ für reducirte Pyrazolone für unablässig. Für die beiden Pyrazolone ist nur je eine Hydrirungsstufe möglich. Um dieselbe in klarer Weise zum Ausdruck zu bringen, genügt die auch hier allgemein übliche Nomenclatur.

Es ist deshalb kein Grund vorhanden, der zur Einführung eines neuen Namens in „consequenter“ Verfolgung seiner Nomenclatur der Pyrazolreihe nöthigt. Hr. Knorr macht sich dadurch des Vergehens schuldig, dessen er mich zeilt.

Wenn Hr. Knorr für nöthig hält, die von mir gewählte Bezeichnungsweise umzuändern, so steht dies in seinem Belieben. Für mich besteht keine Veranlassung, die kürzere und, wie ich glaube, prägnantere Form ferner nicht zu gebrauchen.

Durch Vorstehendes ist für mich die Angelegenheit erledigt.

Waldhof-Mannheim, 18. März 1892.

Zur Kenntniss des Acetessigesters;

von

Paul C. Freer.

In den mir heute zukommenden Berichten befindet sich eine Abhandlung von Brühl über den Acetessigester¹⁾, in welcher der Verf. gewisse treffende Einwände gegen Nef's²⁾ Abhandlung über denselben Gegenstand hervorhebt. Ich habe nun seit einiger Zeit einige Beobachtungen gemacht, welche ich, da Hr. Brühl offenbar denselben Gedanken, wie ich, hegt, hier kurz mittheilen möchte, indem ich später eine ausführliche Besprechung dieser Arbeit folgen lassen werde.

Auf Seite 370 hebt Hr. Brühl hervor, dass „Acetessigester unter gewissen Umständen in der Oxycrotonsäure-Form reagirt, wie es z. B. von Nef in Bezug auf Phenylhydrazin einwandfrei nachgewiesen worden ist.“ Es ist mir nun der Gedanke gekommen, dass, da Phenylhydrazin eine Base ist, diese bei der Einwirkung die gleiche Umwandlung der Form des Acetessigesters veranlassen kann, wie das metallische Natrium,

¹⁾ Brühl, Ber. 25, 366.

²⁾ Ann. Chem. 266, 52.

aber das salzsaure Phenylhydrazin, in welchem die basischen Eigenschaften schon neutralisirt sind, ein anderes Resultat erzielen könnte. Obwohl ich bis jetzt diese Frage nicht endgültig entscheiden konnte, sind dennoch meine Versuche so weit vorgeschritten, dass man darüber einige Vermuthungen aussprechen kann.

Wird Acetessigester in absolut alkoholischer Lösung mit reinem salzsauren Phenylhydrazin zusammengebracht, unter Zusatz von Calciumcarbonat, um gebildete Salzsäure zu entfernen, so tritt Reaction langsam ein; in dem Maasse, als sich das salzsaure Phenylhydrazin löst, wird Kohlensäure entwickelt und nach 6—8 stündigem Stehen ist die Reaction zu Ende. Das Produkt wird in Wasser gegossen, wobei sich ein gelbes Oel ausscheidet; dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird nun zuerst wiederholt mit Natronlauge, nachher mit verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser gewaschen und dann über kohlensaurem Kali dem Trocknen überlassen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbes Oel, welches unter 30 Mm. Druck bei 220° siedet; es färbt sich an der Luft bräunlich und ist deswegen schwierig analysenrein zu erhalten.

Dieses Oel ist eine schwache Base, sein salzsaures Salz wird schon durch Wasser zerlegt. Seine Analyse stimmt ziemlich gut mit der des (1)Phenyl-(3)methyl-(5)pyrazolons, von welchem Körper es vielleicht ein Isomeres ist.

| | Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$: | Gefunden: |
|---|------------------------------------|-----------|
| C | 68,96 % | 69,41 % |
| H | 5,68 „ | 6,55 „ |
| N | 16,09 „ | 15,32 „ |

Das salzsaure Salz wird durch Fällung des Oels in absolut ätherischer Lösung mit trockner Salzsäure dargestellt, es giebt beim Stehen über Kalk im Exsiccator oder an der Luft Salzsäure ab. Die Analyse ergab daher folgende nur annähernden Resultate.

| | Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2OCl$: | Gefunden: |
|--|--------------------------------------|-----------|
| | 16,8 % | 15,45 % |

Aus dem alkalischen Auszug von der ersten ätherischen Lösung lässt sich durch überschüssige Salzsäure eine Säure isoliren, welche schwierig krystallisirt und welche bis jetzt nicht näher untersucht ist. Nachdem diese durch Filtriren entfernt ist, wird durch genaues Ausfällen mit kohlensaurem Natron ein fester Körper aus der Lösung abgeschieden. Dieser Körper ist Base und Säure, schmilzt bei 127° und wurde sowohl durch seine Analyse wie durch Ueberführung in Pyrazolblau als (1)Phenyl-(3)methyl-(5)pyrazolon identificirt. Dieser Körper bildet sich daher aus Acetessigester und salzsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte und ist dabei sofort rein.

Durch die Ausmittlung der Constitution des oben erwähnten Oeles wird die Frage zu entscheiden sein, ob der Acetessigester dem salzsauren Phenylhydrazin gegenüber zugleich Oxycrotonsäureester und β -Ketonsäureester ist.

Ich habe mich ebenfalls mit der Darstellung eines Bromwasserstoffadditionsproductes des Acetessigesters beschäftigt; die Resultate dieser Untersuchung werde ich später mittheilen.

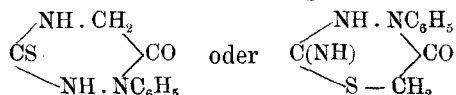
University of Michigan, 12. März 1892.

Notiz über Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs und Harnstoffs;

von

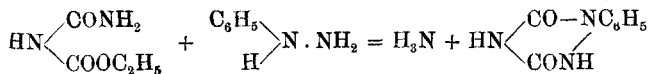
O. Probst.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. v. Meyer habe ich Versuche angestellt, um mittelst Phenylhydrazin aus Schwefelharnstoff und Harnstoff, resp. Derivaten dieser, condensirte Abkömmlinge derselben zu gewinnen. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thiohydantoinensäure oder einfacher durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Sulfoharnstoff, Chloroessigsäure und Phenylhydrazin entsteht ein Körper: $C_9H_9N_3OS$, welcher, umkrystallisirt, weisse monokline Prismen bildet und bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Zur Entscheidung der Frage, ob die Constitution dieser Verbindung durch die Formel:



auszudrücken sei, sind Versuche im Gange, ebenso über die Bildung analoger Körper durch Wechselwirkung von Harnstoff resp. Guanidin mit Chloroessigsäure und Phenylhydrazin.

Das von Pinner entdeckte Phenylurazol bildet sich glatt durch Erhitzen von Allophansäureäther mit Phenylhydrazin:



Ueber Versuche, aus Acetylharnstoff und Phenylhydrazin zu dem Condensationsproduct: $\text{CO} \cdot \text{N} : \text{CCH}_3$ zu gelangen, sowie über obige Untersuchungen hoffe ich bald ausführlich zu berichten.

Leipzig, April 1892.