

Sulfonsäuren, wie die Disulfoxide und Sulfinsäuren in Weingeist oder Wasser, durch nascenten Wasserstoff, namentlich in saurer Flüssigkeit, sofort Reduction erleiden, welche sich schon durch den gar nicht zu verkennenden, weil charakteristischen und penetranten Geruch des Thiophenols kennzeichnet.

Ich schliesse die Darlegung dieser, wie ich meine, nicht uninteressanten Wahrnehmungen mit der Bemerkung, dass ähnliche Verhältnisse gelegentlich von Versuchen beobachtet wurden, die ich in Verfolg meiner früheren Arbeit: »Ueber Benzoltetrasulfid und *p*-Toluoltetrasulfid«¹⁾ neuerdings angestellt habe. Es zeigte sich dabei, dass z. B. Benzolsulfonchlorid, welches durch Schwefelwasserstoff in Weingeist, wie auch unter Wasser oder in wasserhaltigem Aether leicht reducirt wird (unter Bildung von Phenylpolysulfureten), in benzolischer Lösung — bei Ausschluss von Wasser — keine Reduction erfährt. Ich hoffe über diese Versuche in Bälde nähere Mittheilungen machen zu können.

391. R. v. Rothenburg: Ueber Pyrazolonabkömmlinge.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. August.)

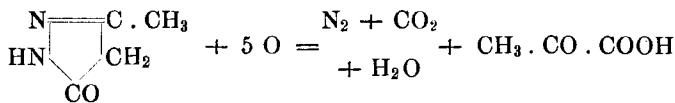
Pyrazolon-(3)-carbonsäure zersetzt sich, wie ich bereits diese Berichte 25, 3441 mittheilte, völlig bei der trockenen Destillation. Dagegen destillirt Pyrazolon-(3)carbonsäureäthylester zum grossen Theile unzersetzt beim schnellen Erhitzen über, während sich gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Pyridinbasen bemerklich macht. Analyse des destillirten und durch Umkristallisiren gereinigten Carbonsäureesters. Schmp. 179°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.9.

Gef. » » 18.1.

Pyrazolon-(3)-carbonsäure entsteht ausser bei der Verseifung ihres Esters auch durch Oxydation von (3)-Methylpyrazolon mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in sehr geringer Ausbeute, neben sehr viel Brenztraubensäure²⁾.

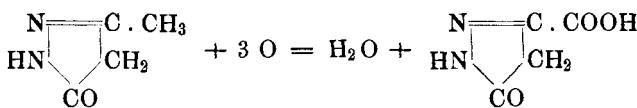
Hauptreaction:



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 37, 207.

²⁾ Dissertation, Kiel 1892.

Nebenreaction:



Pyrazolon-(3)-carbonsaures Natrium, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O} \cdot \text{COONa}$, beim Verseifen des Esters mit genau 1 Mol. Natronhydrat. Körnige Krystalle aus Wasser.

Analyse: Ber. Procente: Na 15.3.
Gef. » » 15.1.

Pyrazolon - (3) - carbonsaures Ammonium, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O} \cdot \text{COONH}_4$. Aus der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure im Exsiccator. Prismen.

Analyse: Ber. Procente: N 29.0.
Gef. » » 29.3.

Pyrazolon-(3)-carbonsaures Kupfer, $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O} \cdot \text{COO})_2\text{Cu} + 2 \text{ H}_2\text{O}$, aus vorigen mit Kupfersulfat winzige blaue Kryställchen.

Analyse: Ber. Procente: Cu 18.5.
Gef. » » 18.3.

Pyrazolon zeigt im Gegensatze zu seinen Derivaten eine recht geringe Beständigkeit. Concentrirtre Salzsäure zerstört es bei 100° im Rohr völlig unter Bildung humusartiger Substanzen. Hydrazin war dabei nicht mehr nachweisbar.

Ein salzaures Salz entsteht vorübergehend mit concentrirter Salzsäure in weissen krystallinischen Flocken, wird aber sehr schnell in humusartige Substanzen verwandelt.

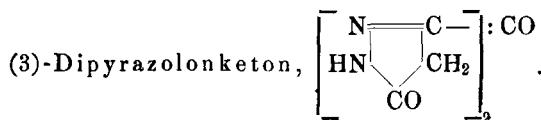
Pyrazolon bildet mit salpetriger Säure behandelt, ein aus sehr verdünntem Alkohol in rothgelben Nadeln vom Schmp. 87° krystallisirendes



Sehr viel überschüssige salpetrige Säure zerstört dasselbe unter Bildung schwarzer Schmieren.

Analyse: Ber. Procente: N 37,2.
Gef. » » 37,6.

Beim Rectificiren des aus pyrazoloncarbonsaurem Kalk erhaltenen Pyrazolons geht bei $203-204^\circ$ ein dickes, gelbes Oel über, das die charakteristischeren Reactionen der Pyrazolone giebt und im hohen Maasse lichtempfindlich ist. Dasselbe ist der Analyse zufolge



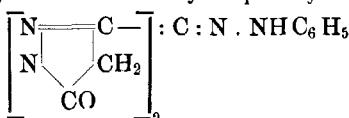
Analyse: Ber. für $(C_3H_3N_2O)_2CO$.

Procente: C 43.3, H 3.1, N 28.9, O 24.7.

Gef. » » 43.1, » 3.6, » 29.2, » 24.1.

Das Keton giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin

(3)-Dipyrazolon-Methylenphenylhydrazon,

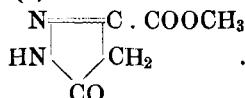


in gelben Flocken vom Schmp. 113°.

Analyse: Ber. Procente: 29.9.

Gef. » 30.5.

Pyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester,



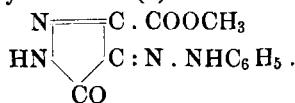
Entsteht aus Oxalessigsäuremethylester oder Acetylendicarbonsäuremethylester, oder durch Esterifiziren der Pyrazolon-(3)-carbonsäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas. Gelbliche Krystalle vom Schmp. 226.5—227.5°.

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_2O_3$.

Procente: C 42.3, H 4.2, N 19.7, O 33.8.

Gef. » » 42.1, » 4.4, » 20.0, » 33.5.

(4)-Azobenzolpyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester,

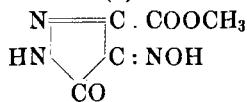


Aus dem Ester in alkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfat; saure Eigenschaften, schwer löslich; feuerrothe Krystalle vom Schmp. 209—211° aus Alkohol, worin leichter löslich, als der Aethylester.

Analyse: Ber. Procente: N 22.8.

Gef. « « 23.1.

(4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester,



Durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung des Esters. Gelbrothe körnige Krystallwarzen

vom Schmp. 199—201° (aus Eisessig oder Alkohol); Lösung in Alkalien tiefrot, violetrot in Ammoniak, starke Säure.

Analyse: Ber. Procente: N 24.6.
Gef. » » 24.9.

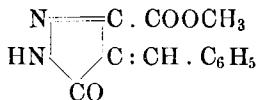
Silbersalz der Isonitrosoverbindung.

Aus der Lösung der Isonitrosoverbindung in Ammoniak mit Silbernitrat und nachfolgendem vorsichtigen Neutralisiren mit Essigsäure. Rothes körniges Pulver, verpufft beim raschen Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_3O_4Ag$:

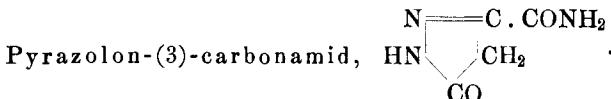
Procente: Ag 38.8.
Gef. » » 39.1.

(4)-Benzalpyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester,



Aus dem Ester mit Benzaldehyd bei $120-130^{\circ}$ oder mit concentrirter Salzsäure. In allen Lösungsmitteln schwer lösliches gelbbraunes Pulver. Schmelzpunkt über 250° .

Analyse: Ber. Procente: N 12.2.
Gef. » » 12.7.

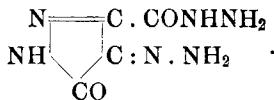


Aus dem Ester und concentrirtem alkoholischen Ammoniak. Schmp. 219° unter Zersetzung; undeutlich krystalline Masse. Leicht zur Säure verseift.

Analyse: Ber. Procente: N 33.1.
Gef. » » 33.6.

Lässt man überschüssiges Hydrazinhydrat auf die alkoholische Lösung von (4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-carbonsäureester wirken, so fällt als sehr schwer löslicher rother Niederschlag aus

(4)-Hydrazopyrazolon-(3)-carbonylhydrazin;

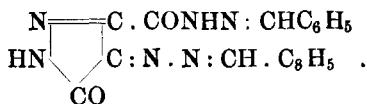


Dasselbe ist in Alkalien mit rother Farbe löslich, und spaltet mit Säuren und Alkalien gekocht Hydrazin ab, das als Benzalazin vom Schmp. 93° isolirt wurde. In Säuren in der Kälte mit gelb-rother Farbe löslich. Schmelzpunkt über 250°.

Analyse: Ber. Procente: N 49.4.
Gef. » » 49.9.

(4)-Hydrazipyrazolon-(3)-carbonylhydrazin giebt mit Benzaldehyd am besten in kalter saurer Lösung

(4)-Benzalazipyrazolon-(3)-carbonylbenzalhydrazin,



Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 217.5°.

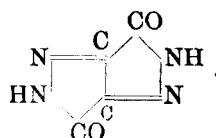
Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$.

Procente: N 24.3.

Gef. » » 24.8.

Lässt man überschüssiges Hydrazinhydrat auf (4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-carbonsäure einwirken, so erhält man einen grünen, aus verdünnter Salzsäure in weissen, körnigen Krystallen fallenden Körper, der sich bei 125—126° zersetzt; er giebt beim Schütteln mit Benzaldehyd kein Condensationsproduct und spaltet auch beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, welche ihn mit grün resp. rothgelber Farbe lösen, kein Hydrazin ab; es ist der Analyse zufolge das

Lactam der (4)-Hydrazipyrazolon-(3)-carbonsäure,

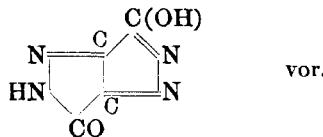


Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 34.8, H 1.4, N 40.6, O 23.2.

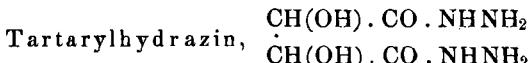
Gef. » » 34.5, » 1.7, » 40.8, » 23.0.

In der alkalischen rothgelben Lösung liegt wegen der intensiven Farbe vielleicht die Pseudoform, das Lactim



Der Körper repräsentiert also eine Substanz, die zum freien Pyrazolon in demselben Verhältniss steht, wie das Naphtalin zum Benzol; es ist das Naphtalin der Pyrazolonreihe.

In der Hoffnung, möglicherweise zu einem hydrirten Abkömmling dieses Pyrazolonnaphthalins zu gelangen, durch Wasserabspaltung aus dem Tartarylhydrazin, wurde dasselbe aus Weinsäureester und Hydrazinhydrat dargestellt.

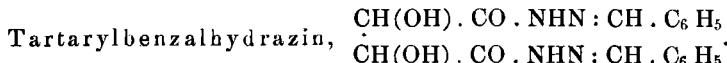


Bei halbstündigem Kochen der Componenten in alkoholischer Lösung. In Alkohol schwer löslich, leicht in Wasser, fast gar nicht in Aether. Zarte verfilzte Nadeln. Schmp. 182.5—183°.

Analyse: Ber. für C₄H₁₀N₄O₄.

Procente: C 27.0, H 5.6, N 31.5, O 35.9.

Gef. » » 26.7, » 5.8, » 31.6, » 35.9.

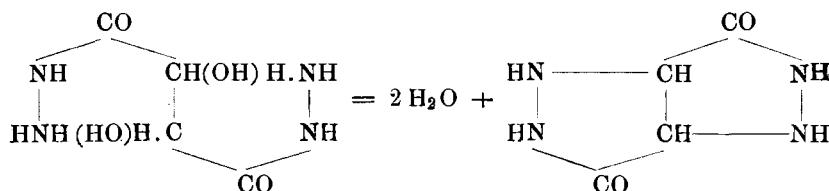


Aus vorigem beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung. Gelbliche Blättchen aus Alkohol, worin schwer löslich; unlöslich in Wasser. Schmp. 225°.

Analyse: Ber. Procente: N 15.8.

Gef. » » 16.1.

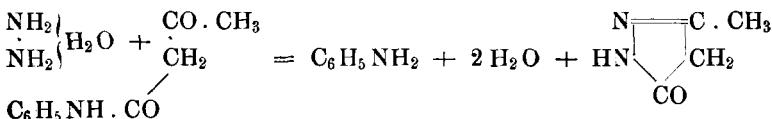
Tartarylhydrazin wurde im Oelbade vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, um Wasser abzuspalten im Sinne folgender Gleichung:



Beim Versuche tritt jedoch schon bei 185—190° völlige Zerstörung der Substanz unter starkem Aufschäumen ein, und aus dem braunen Rest liess sich nichts gut Charakterisiertes mehr isoliren.

Schliesslich stellte ich noch weitere Versuche an, um zum Pyrazolon selbst resp. Derivaten desselben zu gelangen, die ich hier befüge, da ich sie voraussichtlich nicht fortführen kann.

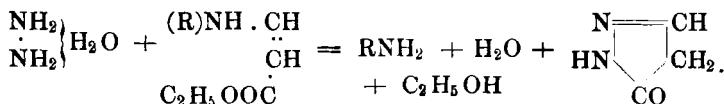
Knorr¹⁾ führte Acetessiganilid durch Hydrazinhydrat in (3)Methylpyrazolon über:



Ich versuchte daher, ob es nicht möglich sein würde den β-Anilido- resp. β-p-Toluidoacrylsäureester v. Pechmann's (R)NH . CH : CH . COOC₂H₅ im Sinne folgender Gleichungen mittels Hydrazinhydrat in freies Pyrazolon überzuführen:

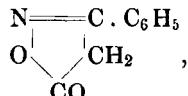
¹⁾ L. Knorr, diese Berichte 25, 775—778.

²⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 25, 1040—1054.

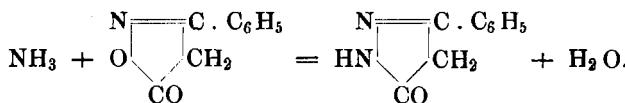


Diese Versuche ergaben aber bisher ein negatives Resultat; aus dem entstandenen ölichen Reactionsproduct konnte kein Pyrazolon erhalten werden auch trat dessen Geruch nicht auf.

Ich versuchte sodann, ob es nicht möglich wäre, im Phenyl-oxazolon¹⁾,

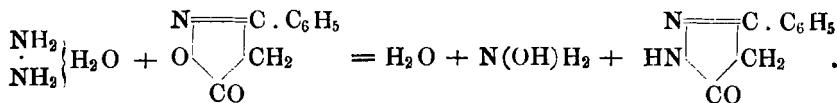


durch energische Einwirkung von absolut-alkoholischem Ammoniak (3)-Phenylpyrazolon:



zu erhalten, doch resultirte bei sehr variirten Versuchsbedingungen nur unverändertes Phenyloxazolon vom Schmp. 174° und dessen schon von Hantzsch beobachtetes Ammoniakkadditionsproduct vom Schmelzpunkt 167°.

Hydrazinhydrat führte jedoch das Oxazolon in (3)-Phenylpyrazolon (Schmp. 236°) über.



Knorr²⁾ erhielt aus Zimmester und Phenylhydrazin (1,5) Diphenyl-(3)-pyrazolon. Beim Hydrazinhydrat restirt ein dickes, nicht kry stallisirendes Oel, das im Vacuum bei 190—200° destillirte, geringe Neigung zum Krystallisiren bei schlechter Ausbeute zeigte und mit salpetriger Säure sich vorübergehend blaugrün färkte. Dasselbe ent hielt kein (3)-Phenylpyrazolon, das aus Benzoylessigester und Hydrazinhydrat entsteht.

¹⁾ L. Claisen u. W. Zedel, diese Berichte **24**, 140—145. A. Hantzsch ebenda **24**, 495—506.

²⁾ Diese Berichte **20**, 1107.