

in *p*-Stellung zum Hydroxyl (resp. zu der Aethoxylgruppe) befindliche Wasserstoffatom. Ist hingegen das Hydroxyl acetyliert, so wird die leichte Substitutionsfähigkeit dieses Wasserstoffatoms aufgehoben. Das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon addirt nur Brom; eine gleichzeitig verlaufende Substitution findet bei dieser Verbindung ¹⁾ nicht statt.

Bern, Universitätslaboratorium.

46. Ludwig Knorr: Ueber das Pyrazolon.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

In der Literatur finden sich über das Pyrazolon widersprechende Angaben.

R. von Rothenburg, der die Entdeckung des Pyrazolons für sich in Anspruch nimmt, hat durch eine Reihe von zwölf »*skizzenhaften*« Abhandlungen ²⁾ in den Berliner Berichten und eine »*ausführliche*« Abhandlung ³⁾ im Journ. f. prakt. Chem. über die Darstellung des Pyrazolons und einiger seiner Derivate Mittheilung gemacht.

Er beschreibt fünf Bildungsweisen des Pyrazolons, von denen er zwei, die Kalksalzdestillation der Pyrazolon-3-carbonsäure und die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf von Pechmann's β -Aldoximessigsäure speciell als Darstellungsmethoden hervorhebt. Die letzte Methode soll bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien das Pyrazolon in quantitativer Ausbeute liefern ⁴⁾.

Nach von Rothenburg ist das Pyrazolon eine bei 156—157° siedende, leicht bewegliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, am Licht sich gelbfärbende Flüssigkeit von charakteristischem, sehr intensivem Geruch »*nach Mäusen*«.

Im Widerspruch zu diesen Angaben v. Rothenburg's steht eine Mittheilung von S. Ruhemann ⁵⁾.

Er erhielt durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicarboxylglutaconsäureester eine Verbindung, die er als Pyrazolon-4-carbonsäureäthylester auffasst; aus dieser stellte er durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das Pyrazolon selbst dar, welches aber ganz andere Eigenschaften zeigt als das Pyrazolon v. Rothenburg's.

¹⁾ Vergl. die vorstehende Mittheilung von Bablich und Kostanecki.

²⁾ Diese Berichte 25, 3441; 26, 415, 868, 1719, 1722, 2053, 2972; 27, 471, 782, 783, 790, 1098.

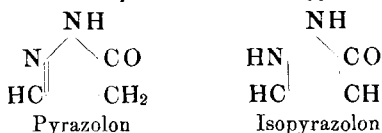
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 43.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1099.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1662.

Nach Rubemann ist das Pyrazolon eine feste Substanz vom Schmp. 165° , welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether aber schwer löslich ist und beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sublimirt.

Mit Rücksicht auf v. Rothenburg's Publicationen hielt Rubemann die Verbindung für isomer mit dem Pyrazolon vom Sdp. 156° und bezeichnete sie dementsprechend als Isopyrazolon.

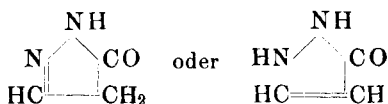


Diese Auffassung Rubemann's wies v. Rothenburg¹⁾ in seiner Schrift »Pyrazolon und Isopyrazolon« mit Entschiedenheit zurück.

Er hält wohl mit Recht die Existenz isomerer Pyrazolone für theoretisch unmöglich und zieht daraus die Schlussfolgerung:

»Es (das Pyrazolon Rubemann's) muss ein Polymeres des Pyrazolons sein, worauf auch der hohe Schmelzpunkt (165°) hindeutet, denn das Pyrazolon selbst siedet bereits bei 156° «.

Rubemann stellte dem gegenüber mit R. S. Morell²⁾ für seinen Pyrazolon-4-carbonsäureester die einfache Molekulargrösse $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ fest und folgert daraus auch für sein bei 165° schmelzendes Pyrazolon die einfache Formel:



Endlich stellte Rubemann in jüngster Zeit mit K. S. P. Orton³⁾ den Pyrazolon-4-carbonsäureester durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Claisen's Aethoxymethylenmalonsäureester dar.

Von Rothenburg's oben citirte Vermuthung ist durch diese Arbeit endgiltig widerlegt.

Das zur Zeit vorliegende experimentelle Material scheint somit in der That für die Existenz zweier isomerer Pyrazolone zu sprechen und R. Anschütz hat dementsprechend bereits beide Substanzen als Pyrazolon und Isopyrazolon in die siebente Auflage der »Organischen Chemie V. v. Richter's« aufgenommen.

Die Annahme von der Existenz isomerer Pyrazolone steht aber im Widerspruch zu den Erfahrungen⁴⁾, die ich bei der Untersuchung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons gesammelt habe.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 50, 227.

²⁾ Diese Berichte 28, 987.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 1, 1008 und diese Berichte 28, Ref. 1052.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 238, 137; Verhandl. d. Gesellsch. deutsch. Naturforscher und Aerzte, Sept. 1893, S. 114 und diese Berichte 28, 708.

Die Doppeltautomerie, die ich für dieses bestuntersuchte Pyrazolon festgestellt habe, macht es überaus wahrscheinlich, dass die beiden von Ruhemann in seiner ersten Mittheilung dem Pyrazolon und Iso-pyrazolon zugeschriebenen Formeln lediglich als »*desmotrope Formen*« anzusehen sind.

Weiter besitzt nur die Verbindung Ruhemann's Eigenschaften, wie man sie von dem Pyrazolon erwarten kann, dessen Homologes wir in dem 3-Methylpyrazolon von Curtius und Jay kennen. Dagegen kann eine Substanz, wie die von R. v. Rothenburg beschriebene, leicht bewegliche, bei 156—157° siedende Flüssigkeit unmöglich zu dem bei 219° schmelzenden 3-Methylpyrazolon im Verhältnisse der Homologie stehen.

Wenn man ferner bedenkt, dass das Pyrazolon zum Pyrazol in ähnlicher Beziehung steht wie Phenol zum Benzol oder wie Carbostyryl zum Chinolin, so muss die Angabe v. Rothenburg's, nach der das Pyrazolon 30° niedriger siedend soll als das Pyrazol, ausserordentlich seltsam erscheinen und man wird ihr mit grösstem Misstrauen begegnen müssen.

Dieses Misstrauen wird noch verstärkt, wenn man bei sorgfältiger Lectüre der zahlreichen Abhandlungen v. Rothenburg's wahrnimmt, wie dürftig das experimentelle Material ist, das er zur Charakterisirung seines vermeintlichen Pyazolons beizubringen vermochte.

In der ersten¹⁾ seiner citirten Mittheilungen finden sich nur folgende kurze Angaben²⁾ über das Pyrazolon:

»Die Carbonsäure (Pyrazolon-3-carbonsäure) für sich erhitzt zersetzt sich unter Verkohlung und Schmierbildung.

Destillirt man das Calciumsalz oder die freie Säure mit überschüssigem Natronkalk, so destillirt ein farbloses, intensiv nach Mäusen riechendes Oel; man schüttelt mit Aether aus, trocknet mit reinem CaCl_2 und fractionirt. Bei 77° (mit Vorbehalt, da bisher nur 0.5 g isolirt) siedet das Pyrazolon als leicht bewegliche, am Licht sich bald gelb färbende Flüssigkeit von intensivem Geruch.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 42.9, H 4.8 N 33.3.

Gef. » » 42.2, » 5.0 » 33.6.

Giebt ein gelbrothes Isonitrosoderivat und einen blutrothen Azokörper. Pyrazolon ist mit Wasser, Alkohol und Aether leicht mischbar. Saure Oxydationsmittel, z. B. Platinchlorid, erzeugen Rothfärbung. Calciumchlorid fällt aus neutralammoniakalischer Lösung ein weisses Calciumsalz, ebenso Silbernitratlösung einen weissen lichtempfindlichen Niederschlag. Es ist zugleich Base und Säure; letztere Eigenschaft ist bedeutend mehr ausgeprägt.«

Der Siedepunkt des Pyazolons wird später von dem Entdecker um 80° höher gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3441.

²⁾ Diese Berichte 25, 3444.

Somit kann es nicht zweifelhaft sein, dass obige Analyse vollkommen werthlos ist. Es kann nur ein Zufall sein, dass die von R. v. Rothenburg gefundenen Werthe mit den für Pyrazolon berechneten eine annähernde Uebereinstimmung zeigen.

Das wird ja wohl auch Hr. v. Rothenburg zugeben, da er doch später, als es ihm gelang, etwas mehr als 0.5 g des fraglichen Oeles zu sammeln, den Siedepunkt zu 156—157° angiebt und durch die Erwähnung von höher siedenden Antheilen, die das Dipyrazolonketon (?) enthalten sollen, erkennen lässt, dass das bei der Kalksalzdestillation resultirende Oel nicht einheitlich ist, sondern ein complicirtes Gemenge darstellt, aus dem er das vermeintliche Pyrazolon durch fractionirte Destillation gewinnen musste.

Trotzdem also jene erste Pyrazolonanalyse vollkommen werthlos ist, hat der Entdecker des Pyrazolons es nicht für nöthig gehalten, späterhin eine andere glaubwürdigere zu veröffentlichen.

In seiner zusammenfassenden Abhandlung¹⁾, die er eine »ausführliche« nennt, die aber an genaueren experimentellen Angaben ebenso arm ist wie die »kurzen skizzenhaften Abhandlungen« in den Berliner Berichten, finden sich die alten werthlosen Analysenzahlen einfach wieder abgedruckt.

Solange aber die Zusammensetzung des bei 156—157° siedenden Oeles nicht einmal durch eine einwandfreie Analyse ermittelt ist, wird man auch den von R. v. Rothenburg ausgeführten Bestimmungen der Dampfdichte und des specifischen Gewichtes jener Flüssigkeit keinen Werth beimessen können.

Gegenüber den oben angeführten schwerwiegenden Bedenken erscheinen demnach v. Rothenburg's dürftige experimentelle Angaben als vollkommen ungenügend, um die Annahme zu rechtfertigen, dass seine bei 156—157° siedende Fraction des bei der Kalksalzdestillation gewonnenen Gemenges das gesuchte Pyrazolon darstelle²⁾.

Um alle diese Zweifel zu lösen, bereitete ich das Pyrazolon durch Condensation von Hydrazinhydrat mit Formylessigester, also nach derselben Methode³⁾, nach der ich vor 12 Jahren den ersten Pyrazol-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 43.

²⁾ Hr. Dr. E. Labes hat auf meine Veranlassung die Angaben von R. v. Rothenburg über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cumalinsäure und auf β -Aldoximessigsäure, sowie über die Kalksalzdestillation der Pyrazolon-3-carbonsäure wiederholt nachgeprüft.

Es ist ihm in keinem Falle möglich gewesen, eine einheitliche Substanz mit den von R. v. Rothenburg angegebenen Eigenschaften zu isoliren.

³⁾ v. Rothenburg hat selbstverständlich zunächst ebenfalls diesen Weg einzuschlagen versucht. Er schreibt in der ersten seiner Mittheilungen über das Pyrazolon (diese Berichte 25, 3441): »Es war möglich, dass derselbe (der

abkömmling, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon darstellte, und nach der später Curtius und Jay das 3-Methyl-5-pyrazolon erhalten haben.

Das Resultat meiner Untersuchung ist kurz folgendes:

Das Pyrazolon aus Formylessigester zeigt in allen seinen Eigenschaften vollkommene Analogie mit dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und dem 3-Methyl-5-pyrazolon.

Es ist identisch mit der von Ruhemann gewonnenen Verbindung, dagegen total verschieden von der flüssigen Substanz v. Rothenburg's.

Der Vergleich der von mir erhaltenen Pyrazolonderivate mit den von R. v. Rothenburg dargestellten Verbindungen lässt mich vermuthen, dass er sehr unreine Lösungen des Pyrazolons in Händen hatte, aus denen er einige der leicht isolirbaren Pyrazolonderivate in meist sehr unreinem Zustande und in zur Reinigung ungenügender Menge auszufällen vermochte, während ihm die Isolirung der Muttersubstanz selbst in keinem Falle gelang.

Demnach ist nicht v. Rothenburg, sondern Ruhemann der Entdecker des Pyrazolons.

Experimenteller Theil:

Darstellung des Pyrazolons:

Zur Gewinnung des Pyrazolons aus Formylessigester benutzte ich nach zahlreichen Versuchen das folgende Verfahren:

In 200 Theile Normalnatronlauge werden 13 Theile gepulvertes Hydrazinsulfat¹⁾ und 20 Theile roher²⁾ Natriumformylessigester, wie er nach der Vorschrift von W. Wislicenus³⁾ erhalten wird, eingetragen. Die Reaktionsmasse wird auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt,

Formylessigester) mit Hydrazinhydrat das freie Pyrazolon oder wahrscheinlicher Isopyrazolon liefern würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es tritt Condensation zu Trimesinsäureester ein, dessen Trihydrazid entsteht.»

¹⁾ Auch die Darstellung des 3-Methylpyrazolons von Curtius und Jay gelingt am bequemsten nach dem gleichen Verfahren, bei dem die Darstellung des Hydrazinhydrates aus dem Hydrazinsulfat vermieden wird.

In 100 ccm Doppelnormal-Kalilauge werden 13 g fein pulverisirtes Hydrazinsulfat und 13 g Acetessigester eingetragen und die Lösung eingedampft. Dem gepulverten Rückstande entzieht man das 3-Methylpyrazolon durch kochenden Methylalkohol.

²⁾ Das angewandte Präparat enthielt nach den Ergebnissen der Analyse 70 pCt. an reinem Natriumsalz.

³⁾ Diese Berichte 20, 2931; man vergleiche auch v. Pechmann, diese Berichte 25, 1047.

dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction (auf Lacmus) versetzt und in einer Platinschale rasch eingedampft¹⁾.

Dem Verdampfungsrückstande wird durch Auskochen mit absolutem Alkohol das Pyrazolon neben Natriumsalzen entzogen. Zur Trennung des Pyrazolons von den Salzen nimmt man den nach dem Abtreiben des Alkohols hinterbleibenden Rückstand zweckmässig mit wenig heissem absoluten Alkohol auf und versetzt mit der ca. 10fachen Menge absoluten Aethers.

Es scheiden sich die Natriumsalze als voluminöser, flockiger, äusserst hygroskopischer Niederschlag²⁾ ab. Das eingedampfte Filtrat hinterlässt das Pyrazolon in Form fast farbloser Krusten, die in der Regel aschenfrei sind. Andernfalls ist das soeben geschilderte Reinigungsverfahren nochmals zu wiederholen. Das Präparat wird schliesslich am besten durch Umkrystallisiren aus Toluol oder Xylol gereinigt.

Auch aus ganz concentrirter wässriger Lösung kann man bei starkem Abkühlen das Pyrazolon krystallisirt erhalten.

Das reine Pyrazolon ist geruchlos. Es zeigt keinen ganz scharfen Schmelzpunkt; bei ca. 160° fängt es an zu sintern und verflüssigt sich bei 163—164°.

Analyse: Ber. für $C_3H_4N_2O$.

Procente: C 42.85, H 4.76, N 33.33.

Gef. » » 42.98, » 4.75, » 33.23.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Wasser nach der Raoult-Beckmann'schen Gefriermethode führt zu der einfachen Formel $C_3H_4N_2O$.

Ber. für $C_3H_4N_2O$: M 84.

Gef. » 72.0, 81.7, 85.2.

Das Pyrazolon ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, dagegen schwer löslich in Aether. Es krystallisirt aus Toluol oder Xylol in sehr kleinen Nadelchen, aus wenig Wasser bei starker Abkühlung in charakteristischen Aggregaten winziger Nadelchen.

Es gleicht in seinem gesammten Verhalten dem 3-Methyl-5-pyrazolon und dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

¹⁾ Die Flüchtigkeit des Pyrazolons mit Wasserdämpfen ist nach einem besonders angestellten Versuche so unbedeutend, dass beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in der oben angegebenen Weise höchstens 10 pCt. der Verbindung verloren gehen.

²⁾ Die abgeschiedenen Salze enthalten Pyrazolonnatrium in nicht unbedeutender Menge. Die Anwesenheit dieses Salzes erklärt sich dadurch, dass, wie ich durch einen besonderen Versuch nachweisen konnte, beim Versetzen einer alkalischen Pyrazolonlösung mit Schwefelsäure bereits saure Reaction auf Lacmus eintritt, wenn ca. $\frac{2}{3}$ des Pyrazolons in Freiheit gesetzt sind. Man vergleiche das später beschriebene Verhalten des Pyrazolons gegen Indicatoren.

Es besitzt reducirende Eigenschaften. Z. B. scheidet es aus ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme Silber aus. Dagegen vermag es Fehling'sche Lösung bei kurzem Kochen nicht zu reduciren.

Durch Eisenchlorid werden Pyrazolonlösungen braunroth gefärbt.

Beim Erhitzen sublimirt das Pyrazolon unter starker Zersetzung ¹⁾).

Mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig.

Dampft man eine 10 procentige Lösung in einer Platinschale zur Trockne, so erhält man ca. 90 pCt. des Pyrazolons als festen Rückstand.

Die Verbindung besitzt gleichzeitig sauren und basischen Charakter. Ihre wässrige Lösung röthet Lacmus, färbt aber violettes Tropaeolinpapier gelb.

Trotz der sauren Reaction auf Lacmus lassen sich Pyrazolonlösungen durch Alkalien unter Anwendung von Lacmus als Indicator nicht titriren, da nach Zusatz von etwa $\frac{3}{10}$ der berechneten Menge Natronlauge bereits der Farbenumschlag in Blau eintritt. Ebenso wenig gelingt eine scharfe Titration mit Phenolphthaleïn als Indicator, da sich schon nach Zusatz von $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge Natronlauge allmählich Rothfärbung einstellt.

Aehnliche Beobachtungen habe ich auch beim 3-Methylpyrazolon gemacht.

Dampft man eine Lösung des Pyrazolons in Salzsäure zur Trockne, so hinterbleibt ein öliges, sehr hygroskopisches *Hydrochlorat*, dessen Lösung weder mit Platinchlorid, noch mit Goldchlorid charakteristische Fällungen liefert. Beim Aufkochen der mit Goldchlorid versetzten Lösung tritt Goldabscheidung ein.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohre auf 100° erweist sich das Pyrazolon beständig, während die Substanz, welche v. Rothenburg als Pyrazolon anspricht, unter diesen Umständen zersetzt wird. v. Rothenburg äussert sich diesbezüglich ²⁾:

»Sonderbarer Weise ist es gegen conc. Salzsäure sehr unbeständig; bei 100° wird es völlig zu humusartigen Substanzen zersetzt, wobei abgespaltenes Hydrazin nicht nachweisbar ist.«

Eine Auflösung des Pyrazolons in der äquivalenten Menge Natronlauge hinterlässt beim Eindampfen das *Natriumsalz* als festen, hygroskopischen Rückstand. (Auch das zum Vergleich dargestellte Natriumsalz des 3-Methylpyrazolons ist zerfliesslich.)

¹⁾ Es wird dadurch verständlich, dass die Pyrazolon-3-carbonsäure bei der Destillation für sich oder mit Natronkalk Zersetzung erleidet.

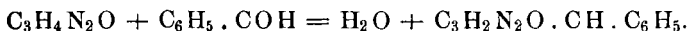
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 44.

Die Lösungen beider Natriumsalze geben mit einer Reihe von Metallsalzlösungen, z. B. mit Silbernitrat, Chlorbaryum, Kobaltsulfat, Nickelsulfat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Niederschläge.

Derivate des Pyrazolons:

4-Benzalpyrazolon.

Benzaldehyd und Pyrazolon reagieren beim Zusammenschmelzen im Sinne der Gleichung:



Ein Gemenge gleicher Moleküle von Pyrazolon und Benzaldehyd werden im Anilindampf erhitzt, bis keine Wasserabgabe mehr zu bemerken ist. Es resultirt nach dem Erkalten eine glasige Masse. Aus der concentrirten Lösung in absolutem Alkohol scheidet sich die Substanz als mikrokrySTALLINISCHER orangefarbener Niederschlag aus, der unscharf um 200⁰ zu einer dicken, dunkelrothen Flüssigkeit zusammensintert.

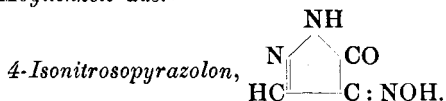
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 16.28.

Gef. » » 15.80.

v. Rothenburg¹⁾ schildert das von ihm gewonnene Benzalpyrazolon als »*halbfeste Masse*« von purpurrother Farbe. Er schreibt:

»*Geringe Menge und unangenehme physikalische Eigenschaften liessen die völlige Reinigung nicht zu, daher das mässig stimmende Analysenresultat. Die Synthese schliesst jedoch, wie das Verhalten, jede andere Möglichkeit aus.*«



Löst man das Pyrazolon in einem geringen Ueberschusse 20procentiger Schwefelsäure und fügt unter guter Kühlung 30proc. Natriumnitritlösung allmählich hinzu, bis ein Ueberschuss an salpetriger Säure durch Jodkalumpapier erkennbar wird, so fällt das Nitrosopyrazolon als körniger gelber Niederschlag aus, der sich leicht durch Krystallisation aus kochendem Wasser reinigen lässt.

Arbeitet man nicht in concentrirten Lösungen, so scheidet sich das Nitrosoderivat wegen seiner Löslichkeit nicht direct aus; man kann es dann durch wiederholtes Extrahiren mit Aether der sauren Lösung entziehen.

Die Verbindung zeigt bei der Krystallisation aus Wasser ein höchst charakteristisches Verhalten. Aus nicht zu concentrirter Lösung kommen lange, haarfeine Nadeln, wenn Erschütterung vermieden

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 51, 46.

wird. Beim Schütteln verwandeln sich die Nadeln rasch in kleine, derbe Kryställchen.

Letztere schmelzen bei 180—181° unter Zersetzung und besitzen lufttrocken die Zusammensetzung $C_3H_3N_3O_2 + \frac{1}{2} aq.$

Analyse: Ber. für $C_3H_3N_3O_2 + \frac{1}{2} aq.$

Procente: H_2O 7.38, C 29.51, H 3.28, N 34.43.

Gef. » » 7.77, » 29.91, » 3.52, » 34.25.

Analyse der getrockneten Substanz: Ber. für $C_3H_3N_3O_2.$

Procente: C 31.86, H 2.65, N 37.17.

Gef. » » 31.72, » 2.90, » 37.36.

Das *Silbersalz des 4-Isonitrosopyrazolons* scheidet sich quantitativ in tiefrothen, verfilzten Nadeln ab, wenn man eine Lösung des Nitrosopyrazolons in heisser verdünnter (etwa 4 procentiger) Essigsäure mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Das Salz verpufft beim Erhitzen auf 241°.

Deshalb wurde das Silber nicht durch Erhitzen im Tiegel, sondern durch Fällung mit Salzsäure aus der essigsauren Lösung des Salzes bestimmt.

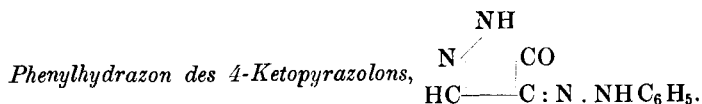
Analyse: Ber. für $C_3H_2AgN_3O_2.$

Procente: Ag 49.04.

Gef. » » 48.99.

v. Rothenburg beschreibt ¹⁾ das Nitrosopyrazolon als rostbraune Nadeln vom Schmp. 87°.

Meines Erachtens nach hat er trotzdem die gleiche Verbindung wie ich, nur in sehr unreiner Form, in Händen gehabt.



Zu einer Lösung von 1 Mol. Pyrazolon in überschüssiger Kalilauge (etwa 4 Mol. KOH) giebt man die Lösung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid unter Eiskühlung. Auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich das Phenylhydrazon des 4-Ketopyrazolons nahezu quantitativ als Niederschlag aus. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Substanz in orangefarbenen flimmernden Blättchen, welche bei 196° schmelzen.

(v. Rothenburg ²⁾ fand für sein Azobenzolpyrazolon den Schmelzpunkt 185°.)

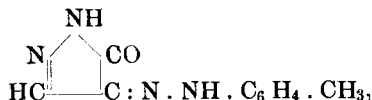
Analyse: Ber. für $C_9H_8N_4O.$

Procente: C 57.45, H 4.26, N 29.79.

Gef. » » 57.63, » 4.38, » 29.73.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 51, 46; vergl. auch Ber. 26, 2054 »rothgelbe Nadeln vom Schmp. 87°«.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 51, 47.

Das *p*-Tolylhydrazon des 4-Ketopyrazolons,

wurde in analoger Weise mit fast quantitativer Ausbeute gewonnen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Substanz in orangefarbenen, flimmernden Blättchen, welche bei 223° unter Zersetzung nach vorhergehendem Sintern schmelzen.

(Nach v. Rothenburg¹⁾) stellt das von ihm gewonnene *p*-Azotoluolpyrazolon prächtig flimmernde purpurrothe Krystallblättchen vom Schmp. 219° dar.)

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$.

Procente: C 59.40, H 4.95, N 27.72.

Gef. » » 59.02, » 5.04, » 27.64.

Ich kann nicht daran zweifeln, dass die beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen mit den entsprechenden von Rothenburg's trotz der geringen Schmelzpunktsdifferenzen identisch sind, dass er also Pyrazolonlösungen in Händen hatte, aus denen er diese so leicht isolirbaren Derivate ausfällen konnte. Grössere Schwierigkeiten dürfte ihm die Darstellung des Nitrosopyrazolons und Benzalpyrazolons dargeboten haben, da er diese Verbindungen nur in sehr unreiner Form gewinnen konnte.

Die Isolirung des Pyrazolons in fester Form ist Hrn. von Rothenburg nicht gelungen.

Vergleich des Pyrazolons aus Formylessigester mit dem Pyrazolon Ruhemann's.

• Ruhemann hat Derivate seines bei 165° schmelzenden Pyrazolons nicht beschrieben. Er charakterisirt das Verhalten seiner Substanz nur durch folgende kurze Angabe²⁾:

»Das Isopyrazolon sublimirt unter theilweiser Zersetzung, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, wird besonders leicht von Alkohol aufgenommen und giebt mit Eisenchlorid die charakteristische Farbreaction. Es hat saure Eigenschaften, und seine schwach ammoniakalische Lösung liefert auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses Silbersalz.«

Ich hielt es deshalb für nothwendig, das Pyrazolon nach Ruhemann's Angaben zum Vergleich darzustellen, um es sicher mit dem meinigen durch Darstellung charakteristischer Derivate identificiren zu können.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem [2], 51, 47

²⁾ Diese Berichte, 27, 1662.

Zur Gewinnung des Pyrazolon-4-carbonsäureesters benutzte ich die kürzlich von Ruhemann und Orton¹⁾ angewandte Methode der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aethoxymethylenmalonsäureester.

22 g Aethoxymethylenmalonsäureester wurden unter Kühlung zu 5 g Hydrazinhydrat gegeben. Durch Erhitzen der Reaktionsmasse im Wasserbade konnte nahezu die von der Theorie verlangte Menge Alkohol abgetrieben werden und es hinterblieb der Pyrazolon-4-carbonsäureester als lockerer Krystallkuchen, der mit Aether ausgewaschen, dann aus Wasser und schliesslich aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der Ester besitzt die von Ruhemann angegebenen Eigenschaften, er reagirt sauer auf Lacmus, reducirt ammoniakalische Silberlösung und zeigt eine charakteristische Eisenchloridreaction.

Die Verseifung des Esters wurde in der von Ruhemann angegebenen Weise ausgeführt.

Die Pyrazolon-4-carbonsäure verliert schon im trockenen Zustande allmählich Kohlensäure; der tägliche Gewichtsverlust einer Quantität von 0.5 g betrug ca. 3—5 mg. Rasch erfolgt die Kohlensäureabgabe in der Wärme. Die Säure zeigt deshalb wenigstens bei langsamem Erhitzen den unscharfen Schmelzpunkt des Pyrazolons.

Die Umwandlung der Säure in das Pyrazolon geschieht am besten nach Ruhemann's Angabe durch Kochen mit wenig Wasser bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Die so erhaltene concentrirte Pyrazolonlösung schied, mit Eis gekühlt, das Pyrazolon in den oben beschriebenen charakteristischen Aggregaten winziger Nadelchen ab.

Das derart gewonnene Präparat schmilzt gleichzeitig mit dem Pyrazolon aus Formylessigester bei 163—164° unter vorhergehendem Sintern und reducirt wie dieses ammoniakalische Silberlösung. Beide Präparate zeigen die gleiche Farbreaction mit Eisenchlorid.

Zur weiteren Identificirung wurde Ruhemann's Pyrazolon in das Nitrosopyrazolon vom Zersetzungspunkte 180° und in das *p*-Tolylhydrazon des 4-Ketopyrazolons (Zersetzungspunkt 223°) übergeführt. Beide Verbindungen gleichen vollkommen den von mir oben beschriebenen.

Analyse des *p*-Tolylhydrazinketopyrazolons: Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O$.

Procente: N 27.72.

Gef. » » 27.98.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. P. Rabe spreche ich für seine ausgezeichnete Hülfe meinen besten Dank aus.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 1, 1008 und diese Berichte 28, Ref. 1052.