

etwas grössere Düse einsetzen. Zapfen *J* dient zum Festklemmen des Apparates mittelst der gewöhnlichen Laboratoriumsklammern, was je nach Bedarf in jeder beliebigen Stellung geschehen kann, da der Krafteffect der Turbine durch die verschiedenen Stellungen der Axe *D* nicht wesentlich beeinflusst wird. Es versteht sich von selber, dass von dem Triebbad *G* mittelst Schnur die motorische Kraft auf ein grösseres Rad, dessen Axe den Rührer bildet, übertragen werden muss.

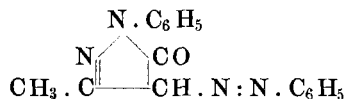
Organisches Laboratorium der Königlich Techn. Hochschule zu Berlin.

217. Ludwig Knorr: Ueber die Identität des Phenylmethylpyrazolonazobenzols mit dem Phenylhydrazinketophenylmethylpyrazolon und über die innere Anhydridbildung der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure und Diphenylhydrazindioxyweinsäure.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von verschiedenen Seiten sind in jüngster Zeit Thatsachen veröffentlicht worden, welche es wahrscheinlich machen, dass alle diejenigen gemischten Azoverbindungen, welche sich von den Körpern des Acetessigestertypus ableiten, als Hydrazone¹⁾ aufgefasst werden müssen.

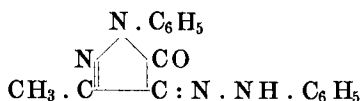
Eine solche Verbindung habe ich vor längerer Zeit aus dem Phenylmethylpyrazolon bei der Einwirkung des Diazobenzolchlorids gewonnen und in meiner Abhandlung in den Ann. Chem. Pharm. 238, 183 der herrschenden Anschauung entsprechend als Phenylmethylpyrazolonazobenzol



bezeichnet.

¹⁾ E. Fischer bezeichnet die Phenylhydrazinderivate der Aldehyde und Ketone neuerdings mit dem Namen »Hydrazone«. Vergl. Ann. Chem. Pharm. 243, 244.

In derselben Abhandlung habe ich das aus der Rubazonsäure durch Einwirkung von Phenylhydrazin gewonnene Phenylhydrazin-phenylmethylketopyrazolon¹⁾ der Formel



flüchtig beschrieben.

Der genaue Vergleich beider Substanzen hat ihre Identität unzweifelhaft ergeben.

Diese Identität habe ich früher übersehen, da ich befangen in der damals herrschenden Anschauung über die Constitution der gemischten Azoverbindungen nicht daran dachte, die beiden auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Körper zu vergleichen.

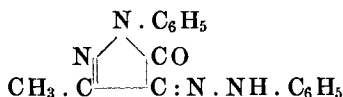
Beide Substanzen schmolzen am selben Thermometer gleichzeitig bei 155°. Sie krystallisiren aus heissem Alkohol beim langsamen Erkalten in orangerothern glänzenden Nadeln, lösen sich in heisser verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf und werden in gleicher Weise aus dieser Lösung durch starke Natronlauge in Form des Natronsalzes ausgefällt.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man in beiden Fällen die ursprüngliche Verbindung vom Schmelzpunkt 155° zurück.

Ein besonders charakteristisches Verhalten zeigen beide Präparate gegen concentrirte Salpetersäure. Erwärmt man ihre Lösung in dieser Säure gelinde, so erstarrt sie plötzlich zu einem Brei feiner gelber Nadelchen, die wahrscheinlich ein Nitroderivat darstellen.

Es ergibt sich daraus mit Sicherheit, dass die beiden früher als isomer angesehenen Substanzen in der That identisch sind.

Gestützt auf die Erörterungen V. Meyer's, sowie auf die Erfahrungen von Japp und Klingemann muss ich die Verbindung als Hydrazon des Phenylmethylketopyrazolons



und nicht als Azokörper ansehen.

Gegen diese Auffassung spricht nur die Löslichkeit der Substanz in Natronlauge, ein Verhalten, das besser mit der Azoformel harmoniren würde.

Will man dasselbe mit der Hydrazonformel in Einklang bringen, so ist man gezwungen anzunehmen, dass unter dem Einfluss des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 197.

Alkalis das Natronsalz der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure entsteht und dass diese Säure, sobald sie aus dem Salz durch Ansäuern in Freiheit gesetzt wird, sich spontan in ihr inneres Anhydrid, das Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolon wieder zurückverwandelt, denn man gewinnt, wie oben bereits erwähnt, beim Ansäuern der gelben alkalischen Lösung des Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolons dieses unverändert wieder.

Diese Interpretation erscheint auf den ersten Blick recht gezwungen, indessen lässt sich ihre Richtigkeit leicht experimentell erweisen.

Wie ich früher gezeigt habe, kann man aus der Rubazonsäure¹⁾ mit Leichtigkeit die Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure und aus dieser durch Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Osazon der Acetylglyoxylsäure²⁾, einen bei 112° schmelzenden, in gelben Nadelchen krystallisirenden Körper gewinnen.

Die alkalische Lösung dieses Osazons zeigt genau die Farbe und das Verhalten der alkalischen Lösung des Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolons; concentrirte Natronlauge fällt ein hellgelbes Natronsalz; lässt man die alkalische Lösung in Essigsäure einfließen, so fällt ein orangefarbener Niederschlag, der aus Alkohol krystallirt den Schmelzpunkt 155° und alle Eigenschaften des Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolons³⁾ zeigt.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O$	Gefunden
C 69.1	69.4 pCt.
H 5.0	5.0 »

Das Osazon der Acetylglyoxylsäure geht demnach in der That beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung spontan in das innere Anhydrid über.

Diese leichte Anhydridbildung der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure veranlasste mich das Verhalten analog constituirter Verbindungen, wie der Diphenylhydrazindioxyweinsäure Ziegler's⁴⁾ und des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 192.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 195.

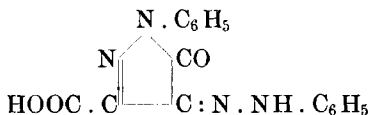
³⁾ Das Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolon lässt sich auch leicht, den Erfahrungen Just's und v. Pechmann's entsprechend, durch Erhitzen des Isonitrosophenylmethylpyrazolons mit Phenylhydrazin darstellen. Es entsteht demnach nach 4 verschiedenen Methoden: 1. aus dem Osazon der Acetylglyoxylsäure durch Anhydridbildung, 2. aus der Rubazonsäure, 3. aus dem Isonitrosophenylmethylpyrazolon durch Einwirkung von Phenylhydrazin und 4. durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenylmethylpyrazolon.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 836.

Osazons der Glyoxalcarbonsäure von Nastvogel¹⁾ beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung zu untersuchen.

In der That lässt sich aus der Diphenylhydrazindioxyweinsäure ein inneres Anhydrid²⁾ gewinnen, wenn man die alkalische Lösung dieser Säure in Essigsäure einfließen lässt. Das gleiche Anhydrid bildet sich auch beim Umkrystallisiren der Diphenylhydrazindioxyweinsäure aus Eisessig.

Es schmilzt bei 230—232° unter Gasentwicklung und ist ohne Zweifel als ein Pyrazolonderivat, nämlich als Phenylhydrazin-ketophenylpyrazolocarbonsäure der Formel



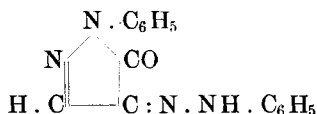
aufzufassen.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₃ N ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	62.3	62.0	62.5 pCt.
H	3.9	4.0	4.1 »
N	18.2	17.8	— »

Seine Bildung würde in vollkommener Analogie zur Bildung des Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolons aus der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure stehen.

Dieser Auffassung entspricht das Verhalten des Anhydrides beim Schmelzen.

Erhitzt man es im Oelbad vorsichtig bis zum Schmelzpunkt, so verliert es genau ein Molekül Kohlensäure und verwandelt sich in ein braunes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Alkohol braungelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 150° liefert, die sehr wahrscheinlich das Phenylhydrazin-ketophenylpyrazolon der Formel



darstellen.

¹⁾ Inauguraldissertation, Würzburg 1887.

²⁾ Dieses Anhydrid scheint Ziegler bereits in unreinem Zustan Händen gehabt zu haben. Er erhielt es bei der Behandlung der Diphenylhydrazindioxyweinsäure mit Essigsäureanhydrid und spricht dasselbe nach dem Ergebniss einer Analyse als Acetyldiphenylhydrazindioxyweinsäureanhydrid an. (Diese Berichte XX, 839.,

Ich habe diese Substanz noch nicht in vollständig reinem Zustande gewinnen können. Man muss bei ihrer Darstellung äusserst vorsichtig operiren. Uebersteigt man die Schmelzpunktstemperatur nur um einige Grade oder setzt das Schmelzen zu lange fort, so erleidet das Phenylhydrazinketophenylpyrazolon vollständige Zersetzung.

Die gleiche Substanz kann, wie es scheint, aus Nastvogel's Osazon der Glyoxalcarbonsäure erhalten werden.

Kocht man dieses Osazon mit Essigsäureanhydrid längere Zeit und zerstört dann durch Abdampfen mit Alkohol das Essigsäureanhydrid, so krystallisirt aus der alkoholischen Lösung eine braungelbe Substanz vom Schmelzpunkt 150° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_4O$, die ohne Zweifel das Phenylhydrazinketophenylpyrazolon darstellt und mit der eben beschriebenen aus dem Diphenylhydrazindioxyweinsäureanhydrid durch Schmelzen gewonnenen Verbindung identisch zu sein scheint.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O$	Gefunden
C 68.2	68.3 pCt.
H 4.5	4.9 »

Beim Umkrystallisiren aus Eisessig oder Ansäuern der alkalischen Lösung liefert Nastvogel's Osazon dieses Anhydrid nicht.

Hrn. Dr. Wenzing sage ich für seine eifrige Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.

Würzburg, im März 1888.

218. L. Knorr und H. Laubmann: Ueber das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während wir zur Darstellung von Pyrazolabkömmlingen bereits eine Reihe synthetischer Methoden besitzen¹⁾, ist unsere Kenntniss von dem chemischen Verhalten dieser Körperklasse noch eine ungenügende. Nur die Reactionen einiger sauerstoffhaltiger Pyrazolabkömmlinge, der Pyrazolone, hat der eine von uns eingehender studirt. Dagegen ist das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline bis jetzt nur in den Umrissen festgestellt worden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238,