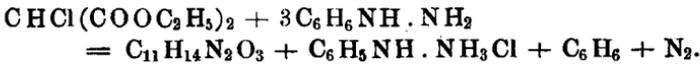


**218. A. Michaelis und B. Burmeister: Ueber das Malon-
säureesterphenylhydrazid und das (1-Phenyl-(3.5)-pyrazolidon.**

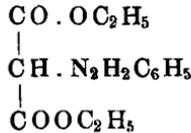
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 25. April.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ entsteht. Wir haben jetzt weiter mit Sicherheit nachgewiesen, dass sich neben derselben Benzol und Stickgas bilden, indem ein Molekül Phenylhydrazin zerstört wird. Die genannte Verbindung entsteht daher nach der Gleichung:

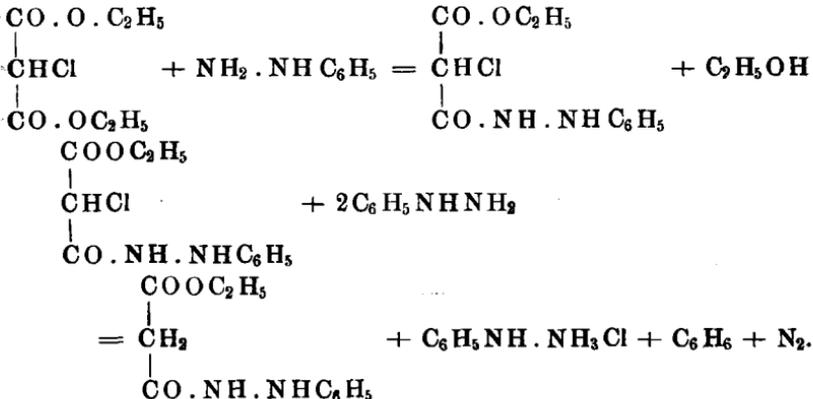


Wir glaubten zuerst annehmen zu müssen, dass die Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ ein Derivat des Hydrazindihydroindoxyls sei, indem wir von der wohl zunächst liegenden Voraussetzung ausgingen, dass das Chloratom des Chlormalonsäureesters durch den Hydrazinrest ersetzt werde und dann aus der so erhaltenen Verbindung



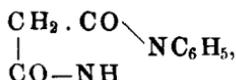
ein Molekül Alkohol austräte unter Hinzutritt von 2 Atomen Wasserstoff, die durch die oben angeführte Zerstörung des dritten Moleküls Phenylhydrazin geliefert werden.

Es hat sich jedoch ergeben, dass der Verlauf der Reaction ein ganz anderer ist, indem der Phenylhydrazinrest an Stelle eines Aethoxyls des Chlormalonsäureesters tritt und das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wird, entsprechend folgenden Gleichungen:



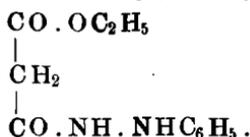
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1800.

Die Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ ist also nichts anderes, wie das Phenylhydrazid des Malonsäureesters. Die zweite früher beschriebene Verbindung $C_9H_8N_2O_2$, die aus der ersteren durch Verlust von 1 Molekül Alkohol entsteht, bildet sich, indem das Imidwasserstoffatom der Gruppe NHC_6H_5 mit dem Aethoxyl des Esters austritt und so unter Ringschluss ein (1)-Phenyl-(3, 5)-pyrazolidon,



entsteht.

Malonsäureesterphenylhydrazid,



Die Darstellung dieser Verbindung aus Phenylhydrazin und Chlormalonsäureester ist schon in unserer ersten Mittheilung ausführlich beschrieben. Die Ausbeute hängt sehr wesentlich von der Reinheit des Chlormalonsäureesters ab. Wenn dieser Ester auch nur um 1—2° höher siedet, ist die Ausbeute sehr gering. 100 g des reinen Esters geben ungefähr 20—25 g des Esterhydrazides. Auch die Analyse dieser Verbindung ist schon mitgetheilt.

Das Malonsäureesterphenylhydrazid ist in kaltem Aether schwer löslich, leichter in siedendem, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Petroleumäther.

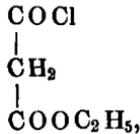
In kochendem Wasser, in welchem die Verbindung ebenfalls löslich ist, schmilzt dieselbe und scheidet sich nach dem Erkalten in grossen farblosen Nadeln aus. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich dieselben mit schwach violetter Farbe, die beim gelinden Erwärmen an Intensität zunimmt, beim stärkeren Erhitzen dagegen verschwindet. Setzt man zu der Lösung in Schwefelsäure kleine Stückchen Kaliumdichromat und bewegt diese mit dem Glasstab, so entstehen rothe bis blauviolette Streifen, eine Reaction, welche nach Bülow allen Hydraziden zukommt. Eine alkoholische Lösung färbt die Haut purpurroth. Das Hydrazid reducirt, wie schon angegeben, Fehling's Lösung bei gelindem Erwärmen und schmilzt bei 90°.

Um sicher zu zeigen, dass die vorliegende Verbindung Malonsäureesterphenylhydrazid sei, haben wir zwei Wege eingeschlagen.

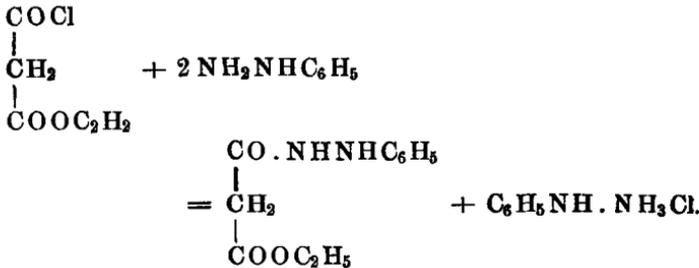
Einerseits stellten wir durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Esterchlorid der Malonsäure eine Verbindung dar, die ihrer Bildung nach sicher das Malonsäureesterphenylhydrazid sein musste, und

zeigten, dass diese mit der in Rede stehenden Verbindung identisch ist, und andererseits erhielten wir durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf unsere Verbindung einen Körper, der alle Eigenschaften des schon bekannten Malonyldihydrazides, $\text{CH}_2(\text{CONH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, besitzt.

Das Esterchlorid der Malonsäure,



ist schon vor längerer Zeit von J. van 't Hoff¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthermalonsaures Kalium erhalten worden. Wir haben es nach derselben Methode, jedoch mit sehr schlechter Ausbeute²⁾ dargestellt und verwandten die bei 170—180° siedende Fraction, welche bis auf einen kleinen Gehalt von Phosphoroxychlorid rein war. Beim Eintropfen des mit trockenem Aether verdünnten Chlorides in eine ätherische Lösung von (2 Mol.) Phenylhydrazin scheiden sich reichliche Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin (nebst etwas Phosphorylphenylhydrazin³⁾ ab, und nach vollendeter Reaction bleiben beim Verdunsten der ätherischen Lösung farblose Nadeln zurück, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der aus Chlormalonsäureester erhaltenen Verbindung identisch sind. Das Hydrazid bildet sich hier glatt nach der Gleichung:



Erwärmt man Malonsäureesterphenylhydrazid mit überschüssigem Phenylhydrazin, so löst sich dasselbe, und nach dem Erkalten

¹⁾ Diese Berichte VII, 1572.

²⁾ Ich bin mit Versuchen, dieses Chlorid in ergiebiger Weise darzustellen, beschäftigt. Michaelis.

³⁾ Diese in Aether unlösliche, bei 196° schmelzende Verbindung [PO(NH NH C₆H₅)₅] ist in einer Abhandlung beschrieben, die sich schon seit längerer Zeit in den Händen der Redaction von Liebig's Annalen der Chemie befindet.

scheiden sich Krystalle aus, die, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 187° erhalten werden.

0.1645 g Substanz lieferten 29.2 ccm Stickstoff bei 26° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	19.71	19.72 pCt.

Die Verbindung hatte also die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt des früher schon von M. Freund und B. Goldsmith¹⁾ dargestellten Malonyldiphenylhydrazides $\text{CH}_2(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)_2$. Ein Vergleich der nach der Vorschrift dieser Chemiker (durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Malonsäureester und 2 Mol. Phenylhydrazin) und aus dem Malonsäureesterphenylhydrazid dargestellten Verbindung zeigte, dass beide durchaus identisch waren. Wir fügen noch hinzu, dass die Angaben von Freund und Goldsmith über die Löslichkeitsverhältnisse des Malonyldiphenylhydrazides mit unsern Beobachtungen nicht ganz übereinstimmen. Diese bezeichnen das Hydrazid als in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, wir fanden, dass es in Alkohol und Benzol schwer löslich ist.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das Malonsäureesterphenylhydrazid unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin zersetzt.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich das Esterhydrazid sofort zu dem Semicarbazid



mit Phenylsenföf allmählich zu dem Sulfosemicarbazid



deren Eigenschaften und Analysen schon in unserer ersten Mittheilung angegeben sind.

Das Semicarbazid des Esterhydrazides löst sich in alkoholischer Aetzkalilauge leicht schon in der Kälte. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dieser Lösung entsteht ein weisser Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt:

0.2356 g Substanz gaben 0.5262 g Kohlensäure und 0.1080 g Wasser.

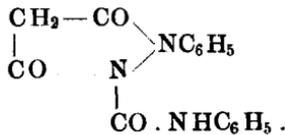
0.1926 g Substanz gaben 0.4310 g Kohlensäure und 0.0862 g Wasser.

2.43 g Substanz verloren bei 100° 0.143 g an Gewicht.

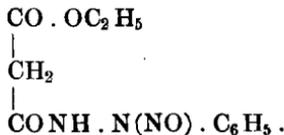
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	61.34	60.90	61.00 pCt.
H	4.79	5.09	4.98 >
H ₂ O	5.75	5.75	— >

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1240.

Die Verbindung bildet weisse, warzenförmig gruppierte Krystalle, die bei 166° schmelzen. Die Constitution ist nicht mit Sicherheit anzugeben, doch ist die Verbindung wahrscheinlich das Semicarbazid des gleich zu beschreibenden (1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidons, d. h. sie hat die Zusammensetzung



Nitroso-Malonsäureesterphenylhydrazid,



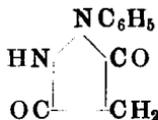
Diese Verbindung wird leicht erhalten, indem man zu einer Lösung des Esterhydrazides in Eisessig die für 1 Mol. berechnete Menge von Natriumnitritlösung hinzufliessen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb und nach einiger Zeit scheiden sich feine hellgelbe Nadeln der Nitrosoverbindung aus, die am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1338 g Substanz gaben 20.0 ccm Stickstoff bei 24° und 754 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
N	16.73	16.75 pCt.

Die Nitrosoverbindung schmilzt bei 85° und zeigt die Liebermann'sche Reaction sehr schön. Sie reducirt Fehling's Lösung beim Erwärmen und zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich von selbst.

(1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon,



Das Malonsäureesterphenylhydrazid löst sich leicht in kalter wässriger Kalilauge. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure, so scheiden sich sofort flimmernde Blättchen aus, die abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ besitzen.

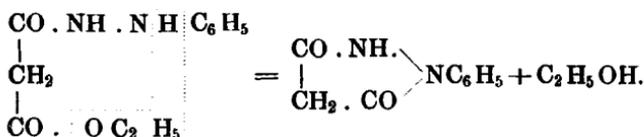
0.2714 g gaben 0.6069 g Kohlensäure und 0.1209 g Wasser.

0.3088 g gaben 41.6 ccm Stickstoff bei 14° und 769 mm Druck.

0.3071 g gaben 40.1 ccm Stickstoff bei 15° und 772 mm Druck.

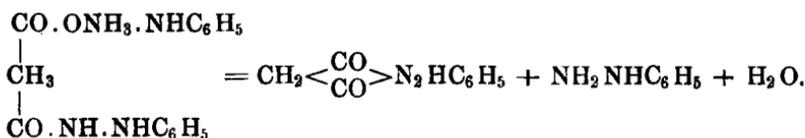
	Berechnet	Gefunden	
C	61.36	60.98	— pCt.
H	4.54	4.94	— „
N	15.91	16.04	15.86 „

Die Verbindung ergab sich als eine Dioxyverbindung des kürzlich von Michaelis und Lampe¹⁾ dargestellten Phenylpyrazolidins und entsteht, indem das Malonsäureesterphenylhydrazid 1 Mol. Alkohol verliert.



Sie muss daher nach der Nomenclatur von Knorr als ein (1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon bezeichnet werden. Von der Bildung des Alkohols haben wir uns durch besondere Versuche überzeugt.

Dies Phenylpyrazolidon ist isomer mit einer Verbindung, die E. Fischer und F. Passamore²⁾ aus dem phenylhydrazidmalonsauren Phenylhydrazin durch Erhitzen auf 200° erhielten, und die wahrscheinlich die Constitution $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5$ besitzt. Sie bildet sich nach der Gleichung:



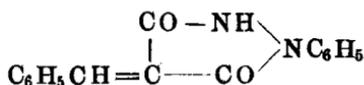
Dieses Malonylphenylhydrazid schmilzt bei 128°, ist leicht löslich in Alkohol und von unserer Verbindung ganz verschieden.

Das (1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon bildet glänzende, bei 192° schmelzende Blättchen, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in den heissen genannten Flüssigkeiten leichter und in Aether, auch warmem, nur schwer löslich sind. In alkalischen Flüssigkeiten (auch in wässrigem Ammoniak) ist es leicht löslich. Es reducirt Fehling's Lösung beim Erhitzen und zeigt die Bülow'sche Reaction nicht mehr. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird es gelöst und scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln unverändert aus. Erhitzt man es dagegen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 160 bis 170°, so wird es unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Anilin und Phenylhydrazin völlig zer-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3738.

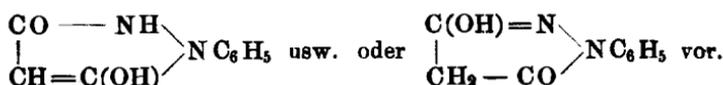
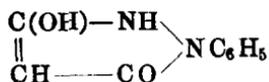
²⁾ Diese Berichte XXII, 2735.

In seinem Verhalten ist das Phenylpyrazolidon dem Phenylmethylpyrazolon von Knorr sehr ähnlich. Es bildet wie dieses Salze, in denen 1 Atom Wasserstoff gegen Metall ersetzt ist und condensirt sich leicht mit Aldehyden und Ketonen. Die Benzylidenverbindung



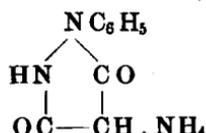
z. B. ist in ihrem Aussehen der Benzylidenverbindung des Phenylmethylpyrazolons ganz entsprechend, die Acetonverbindungen sind kaum von einander zu unterscheiden.

Die Constitution unserer Verbindung ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt; die oben angegebene halten wir zunächst für die wahrscheinlichste, behalten uns jedoch die nähere experimentelle Prüfung anderer Formeln, wie z. B.



Die Leichtigkeit, mit welcher die Condensation mit Aldehyden und Ketonen erfolgt, spricht jedenfalls für die Annahme einer Methylene-Gruppe in der Verbindung.

Ammoniumsalz,



Das Salz wird leicht erhalten, wenn man eine Lösung des Pyrazolidons in conc. Ammoniakflüssigkeit verdunsten lässt. Es scheidet sich in kleinen weissen Blättchen aus, die am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden und schmilzt bei 165°.

0.1222 g gaben 23.8 cem Stickstoff bei 21° und 758 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 21.76	22.11 pCt.

Das Kalium- und Natriumsalz lassen sich leicht erhalten, krystallisiren jedoch schlecht.

Von den Salzen der Schwermetalle lässt sich am besten erhalten das

Bleisalz, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Pb}$.

Zur Darstellung desselben wird eine heisse, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit einer heissen, wässrigen Bleiacetatlösung gefällt

und der weisse, flockige Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet.

0.4432 g gaben 0.2379 g Bleisäure.

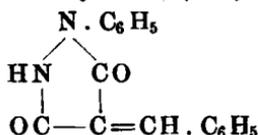
0.3300 g gaben 0.1780 g Bleisäure.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pb	37.09	36.66	36.84 pCt.

Das Salz bildet ein weisses, scheinbar amorphes Pulver.

Das Silbersalz und das Kupfersalz lassen sich nicht darstellen, da das Phenylpyrazolidon die Lösungen von Silbernitrat oder Kupfervitriol reducirt.

(1) Phenyl-(4)-benzyliden-(3.5)-pyrazolidon,



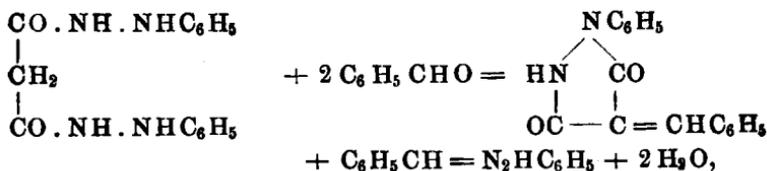
Bringt man das Phenylpyrazolidon mit überschüssigem Benzaldehyd zusammen, so löst sich ersteres bei gelindem Erwärmen zunächst klar mit hellrother Farbe auf, bei stärkerem Erhitzen trübt sich diese Lösung unter Abscheidung von Wasser, färbt sich tief dunkelroth und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von dunkelrothen Blättchen, die mit Aether oder Alkohol bis zum Verschwinden des Benzaldehydgeruches gewaschen, sofort rein sind.

0.1547 g gaben 15 ccm Stickstoff bei 24° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10.60	10.88 pCt.

Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in heissem Eisessig, der sich am bestem zum Umkrystallisiren eignet. In heisser Natronlauge löst sie sich farblos unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Das Phenylbenzylidenpyrazolidon bildet sich auch bei längerem Erhitzen des erwähnten Malonyldihydrazides $\text{CH}_2(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)_2$ mit Benzaldehyd, neben Benzylidenphenylhydrazon:

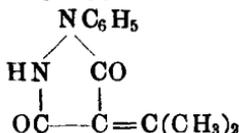


von dem es durch Behandeln mit Aether oder heissem Alkohol leicht getrennt werden kann.

0.1558 g der so erhaltenen Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 22° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10.60	10.89 pCt.

(1) Phenyl-(4)-isopropylen-(3.5)-pyrazolidon



Diese Verbindung wird erhalten, indem man das Phenylpyrazolidon mit Aceton am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, bis das Pyrazolidon in Lösung gegangen ist. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich dann beim Stehen gelbe Nadeln des Condensationsproductes aus, die bei 164° schmelzen.

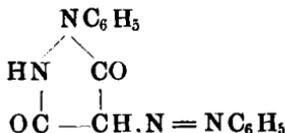


0.1998 g gaben 23.8 ccm Stickstoff bei 27° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12.96	13.16 pCt.

Die Verbindung ist löslich in Aceton, in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

(1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon-(4)-azobenzol,



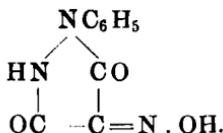
Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Phenylpyrazolidon in verdünnter Natronlauge und lässt unter Kühlung mit Eis und unter Umschütteln eine Lösung der berechneten Menge des Diazobenzolchlorides zufließen. Man übersättigt alsdann mit verdünnter Salzsäure, sammelt den schwer filtrbaren gelben Niederschlag auf einem Colirtuch und wäscht mit kaltem Wasser. Durch Umkrystallisieren aus heissem Eisessig erhält man dann die Azoverbindung in glänzenden, goldgelben Blättchen, die bei 232° schmelzen.

0.1901 g gaben 33.7 ccm Stickstoff bei 21° und 752 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	20.00	19.96 pCt.

Die Azoverbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und in Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig und warmer verdünnter Natronlauge. Aus dieser Lösung wird sie durch Säuren unverändert wieder gefällt.

(1) Phenyl-(4)-isonitroso-(3.5)-pyrazolidon,



Versetzt man eine durch Eis gekühlte Lösung des Pyrazolidons mit der auf 1 Mol. berechneten Menge von Natriumnitrit und lässt dieses Gemisch in überschüssige, gleichfalls gekühlte, verdünnte Schwefelsäure einfließen, so scheidet sich die Isonitrosoverbindung sogleich als hellrother Niederschlag aus, der kolirt und abgepresst aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält die Verbindung so in schönen, dunkelrothen Nadelchen, die bei 182° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

1.8281 g verloren bei 100° 0.1503 g am Gewicht.

0.3019 g gaben 0.5334 g Kohlensäure und 0.1165 g Wasser.

0.1934 g gaben 32.7 ccm Stickstoff bei 21° und 756 mm Druck.

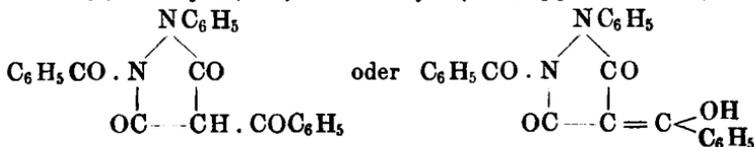
0.1909 g gaben 32.6 ccm Stickstoff bei 23° und 756 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
C	48.43	48.18 pCt.
H	4.03	4.28 >
N	18.83	19.14 >
H ₂ O	8.07	8.22 >

Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, Eisessig und Alkohol. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction nicht.

Eine Oxydation der Isonitrosoverbindung durch Salpetersäure zu einer Nitroverbindung, wie dies beim Phenylmethylisonitrosopyrazolon möglich ist, gelang nicht.

(1) Phenyl-(2.4)-dibenzoyl-(3.5)-pyrazolidon,



Diese Dibenzoylverbindung entsteht durch Kochen des Phenylpyrazolidons mit überschüssigem Benzoylchlorid, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man giesst darauf in Wasser, entfernt durch Auswaschen mit heissem Wasser die gebildete Benzoesäure und krystallisirt den in der Wärme öligen, beim Abkühlen erstarrenden Rückstand zweimal aus heissem Alkohol um.

0.2424 g gaben 0.6376 g Kohlensäure und 0.093 g Wasser.

0.3510 g gaben 23.2 ccm Stickstoff bei 21° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	71.87	71.73 pCt.
H	4.16	4.26 >
N	7.29	7.51 >

Die Dibenzoylverbindung schmilzt bei 111° (auch unter siedendem Wasser), ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Natronlauge und verdünnten Säuren. Fehling's Lösung wird weder in der Kälte noch in der Wärme verändert.

(1) Phenyl-(3.5)-pyrazolidon und Phenylhydrazin.

Erhitzt man das Phenylpyrazolidon einige Minuten mit Phenylhydrazin, so scheiden sich nach dem Erkalten weisse Blättchen aus, die mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bei 165° schmelzen. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_4O_2$, d. h. das Phenylpyrazolidon hat 1 Mol. Phenylhydrazin aufgenommen.

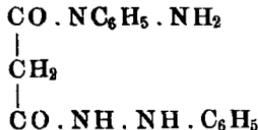


0.0949 g gaben 16.6 ccm Stickstoff bei 23° und 764 mm Druck.

0.1419 g gaben 0.3290 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	63.38	63.22 pCt.
H	5.63	5.79 »
N	19.71	19.82 »

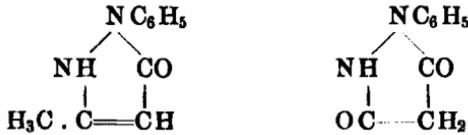
Die Verbindung ist nicht das Hydrazinsalz des Pyrazolidons, da sie durch Alkali nicht in Phenylhydrazin und Phenylpyrazolidon gespalten wird. Sie ist isomer mit dem Malonyldihydrazid $CH_2(CONH.CHC_6H_5)_2$, von welchem sie sich sowohl durch den Schmelzpunkt, wie durch stärkere basische Eigenschaften unterscheidet. Während das Malonyldihydrazid sich in heisser Salzsäure schwer löst, ist die vorliegende Verbindung in kalter concentrirter und warmer verdünnter Salzsäure löslich. Fehling's Lösung wird beim Kochen reducirt. Die Constitution dieser Verbindung ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Da sie die Bülow'sche Hydrazidreaction gibt, ist es nicht unwahrscheinlich, dass durch das Phenylhydrazin der Ring aufgespalten ist und sich das Hydrazin in anderer Weise wie im Malonyldihydrazid angelagert hat, etwa so, dass ein Isomalonylphenylhydrazid



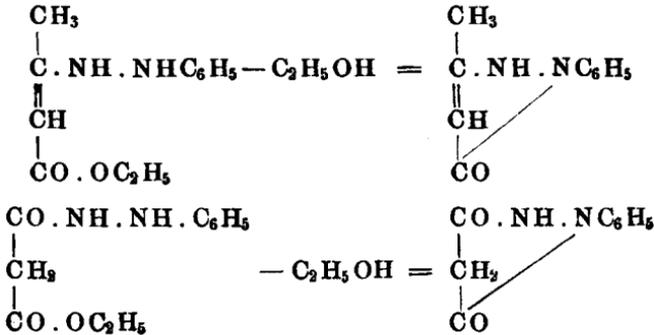
entsteht. Erhitzt man die Verbindung mit Benzaldehyd, so entsteht sehr leicht das (1)Phenyl-(4)-benzyliden-(3.5)-pyrazolidon.

Das (1)Phenyl-(3.5)-pyrazolidon verhält sich offenbar in ganz ähnlicher Weise zu dem Phenylmethylpyrazolon wie der Malonsäureester zum Acetessigester. Nimmt man für das Pyrazolon die von

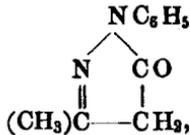
Nef¹⁾ bevorzugte Constitutionsformel an, so entsprechen sich beide in ihrer Zusammensetzung vollständig:



Ebenso entstehen beide in gleicher Weise aus den Hydraziden:



Geht man von der Knorr'schen Formel für das Phenylmethylpyrazolon aus,



die uns durch die Ausführungen von Nef¹⁾ keineswegs widerlegt scheint²⁾, so bieten beide Verbindungen ebenfalls viele Analogieen, die hier besonders durch die gemeinschaftliche Gruppe CH₂ bewirkt werden.

Die Untersuchung des (1)Phenyl-(3.5)-pyrazolidons wird fortgesetzt.

Rostock, den 14. April 1892.

¹⁾ Liebig's Annalen 266, 52.

²⁾ Das Acetessigätherhydrazid geht nach Nef bei 200° in das Phenylmethylpyrazolon über. Da hierbei eine moleculare Umlagerung nicht unwahrscheinlich ist, schien es mir wichtig, festzustellen, ob dieselbe Verbindung bei Behandlung des Hydrazides mit Alkali bei gewöhnlicher Temperatur entstehe. Der Versuch ergab, dass sich so stets das Phenylmethylpyrazolon mit allen von Knorr angegebenen Eigenschaften bildet. (Die Verseifung wurde in einer alkoholischen Lösung des Acetessigesterhydrazides vorgenommen). Das Phenylmethylpyrazolon und das Phenylpyrazolidon entstehen also beide unter ganz gleichen Bedingungen aus den entsprechenden Esterhydraziden.

Michaelis.