

507. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyrazolon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das einfachste »Pyrazolderivat«, das »Pyrazol« selbst, ist durch die Arbeiten von Buchner¹⁾ und Balbiano²⁾ bekannt geworden. Es lag nahe, Versuche anzustellen, um das jenem nahestehende »Pyrazolin« und »Pyrazolon« zu erhalten.

Der erstere Versuch ist hierselbst schon im Sommer gelungen³⁾ und sind Untersuchungen über die Substanz, übrigens eine Flüssigkeit, im Gange. Es erschien eine interessante Untersuchung nun den dritten Ring frei darzustellen.

Diese Berichte XXV, 1040 hat v. Pechmann die Verschiedenheit zwischen dem sogen. Formylessigester und dem Acetessigester klargelegt und die Constitution des ersteren als »Oxyacrylsäureester« bewiesen. Es war möglich, dass derselbe mit Hydrazinhydrat das freie Pyrazolon oder wahrscheinlicher Isopyrazolon liefern würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es tritt Condensation zu Trimessinsäureester ein, dessen Trihydrazid entsteht. Grosse Blättchen aus absolutem Alkohol im Vacuum. Schmp. 100° unter Zersetzung:

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	42.9	42.7 pCt.
H ₁₂	12	4.8	5.1 »
N ₆	84	33.3	33.4 »
O ₃	48	19.0	18.8 »
	252	100.0	100.0 »

Der durch Einwirkung von Natrium auf gleiche Moleküle Essigester und Oxalsäurediäthylester erhaltene Oxalessigester⁴⁾ bildet mit Phenylhydrazin (1)Phenylpyrazolon(4)Carbonsäureester vom Schmelzpunkt 181°, indem vorher das Phenylhydrazon als Zwischenproduct entsteht.⁵⁾ Durch Verseifen erhielten diese Forscher daraus (1)Phenylpyrazolon(3)Carbonsäure, die sich bei 245° zersetzt. Ob eine Abspaltung der Carboxylgruppe ausgeführt ist, ist nicht angegeben.

Auf diesem Wege musste man zweifellos zum »freien Pyrazolon« gelangen können, wenn man das Phenylhydrazin durch Hydrazinhydrat ersetzte.

¹⁾ Habilitationsschrift; München 1891.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1105.

³⁾ Gültige Privatmittheilung von Hrn. Prof. Dr. Curtius und Hrn. Wirsing.

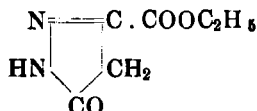
⁴⁾ W. Wislicenius, diese Berichte XIX, 3225 u. XX, 3392.

⁵⁾ L. Knorr, diese Berichte XXII, 2929; W. Wislicenius, Ann. 296, 320.

Oxalessigester reagirt sehr heftig mit Hydrazinhydrat, mit Hydrazinacetat erst beim Erwärmen. Im ersteren Falle entsteht ein in Alkohol leicht löslicher Körper (A) und ein darin fast unlöslicher (B); im zweiten Falle nur der erstere.

Dieser (A) erweist sich als

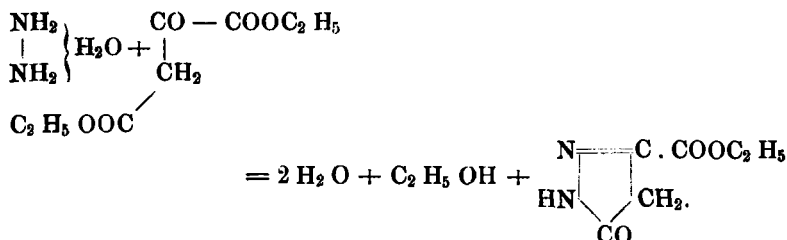
Pyrazolon(3)Carbonsäureäthylester,



Er bildet aus Aetheralkohol krystallisirt farblose Nadeln vom Schmp. 179°, bildet ein blutrothes Isonitrosoderivat und einen rothen Azokörper:

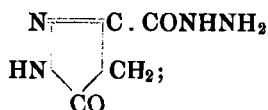
	Berechnet		Gefunden
C ₆	72	46.2	46.6 pCt.
H ₈	8	5.2	5.4 »
N ₂	28	17.8	17.5 »
O ₃	48	30.8	30.5 »
	156	100.0	100.0 »

Die Condensation verlief also im Sinne folgenden Bildes:



Die zweite Substanz (B) ist dagegen:

Pyrazolon(3)Carbonylhydrazin,

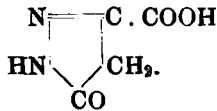


also durch Einwirkung überschüssigen Hydrazinhydrats auf den Ester entstanden.

Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, flachen Nadeln vom Schmp. 238°.

	Berechnet		Gefunden
C ₄	48	33.8	33.7 pCt.
H ₆	6	4.3	4.5 »
N ₄	56	39.4	39.5 »
O ₂	32	22.5	22.3 »
	142	100.0	100.0 »

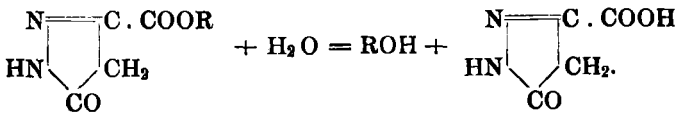
Pyrazolon(3)Carbonsäure,



Entsteht aus dem Ester durch Verseifen mit Alkalien oder conc. Salzsäure, wobei letztere Methode vorzuziehen, da die Säure wegen ihrer Löslichkeit sonst schwer frei von anorganischen Stoffen zu erhalten ist. Undeutlich krystalline Masse, aus Wasser fast weiss, vom Zersetzungspunkt über 250°.

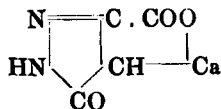
	Berechnet		Gefunden	
C ₄	48	37.5	36.6	37.4 pCt.
H ₄	4	3.1	3.4	3.2 »
N ₂	28	21.9	22.6	22.1 »
O ₃	48	37.5	37.4	37.3 »
	128	100.0	100.0	100.0 »

Der Ester ist einfach verseift worden:

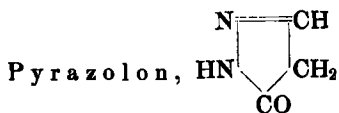


Die Säure giebt ein gelbrothes Isonitrosoderivat und einen rothen Azokörper.

In NH₃ und Alkalien mit gelblicher Farbe löslich; aus der neutralen Lösung fällt Silbernitrat ein weisses licht-empfindliches Silbersalz und Chlorcalciumlösung ein beständiges bas. Calciumsalz.



	Berechnet		Gefunden
Ca	40	24.1	24.4 pCt.



Die 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 Ca Cl_2 und fractionirt. Bei 77° (mit Vorbehalt, da bisher nur 0.5 g isolirt) siedet das Pyrazolon als leicht bewegliche, am Licht sich bald gelbfärbende Flüssigkeit von intensivem Geruch.

C_3	36	42.9	42.2 pCt.
H_4	4	4.8	5.0 »
N_2	28	33.3	33.6 »
O	16	19.0	19.2 »
	84	100.0	100.0 »

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 neutral-ammoniakalischer Lösung ein weisses Calciumsalz, ebenso Silbernitratlösung einen weissen lichtempfindlichen Niederschlag. Es ist zugleich Base und Säure; letztere Eigenschaft ist bedeutend mehr ausgeprägt.

Weitere Untersuchungen, betreffend Pyrazolonketon, Pyrazolonaldehyd und Pyrazolonalkohol sind im Gange und bitte ich daher mir das Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Herrn Prof. Dr. Curtius sage ich für das schon im vorigen Semester zur Verfügung gestellte Hydrazinhydrat meinen besten Dank.