

Reduction zu unterliegen, doch liess sich aus dem Gemisch kein neuer Körper isoliren. —

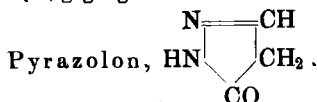
Die Einwirkung des Hydrazinhydrates auf Halogenverbindungen organischer Stoffe soll fortgesetzt werden, um eventuell praktische Darstellungsmethoden ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu finden.

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

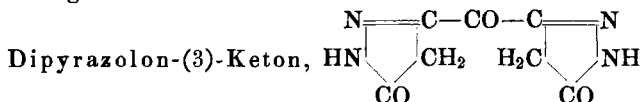
II. Fortsetzung und Schluss.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel,

(Eingegangen am 30. März.)



Die Darstellung grösserer Mengen bot lange erhebliche Schwierigkeiten, da die Ausbeuten als sehr schlecht zu bezeichnen waren. Am meisten empfiehlt sich folgende Methode: Man löst Pyrazolon-(3)-Carbonsäureester in der äquimolekularen Menge verdünnter Natronlauge und erhitzt eine Stunde zum Kochen. Hierauf dampft man bis zur Syrupsdicke ein, versetzt mit dem fünffachen Gewichte fein gekörnten Natronkalks, verdunstet zur Trockne, zerreibt und destillirt aus Verbrennungsröhren im Kohlensäurestrom unter guter Kühlung der Vorlagen. Aber auch nach dieser Methode tritt erhebliche Zersetzung ein; Ammoniak macht sich durch den Geruch bemerklich, kohlen-saures Ammoniak sublimirt in die Vorlage, und die Ausbeuten sind immerhin recht schlecht. Auf dem wässrigen Destillat schwimmt Pyrazolon meist als braungefärbtes Oel. Man schüttelt wiederholt mit Aether aus, da Wasser erhebliche Mengen Pyrazolon löst. Der Siedepunkt der reinen Base liegt bei 152—157° (nicht 77°¹⁾); sie ist ziemlich lichtbeständig; die Bräunung am Licht wird vermuthlich durch einen zweiten, nur in minimalen Mengen erhaltenen Körper bewirkt, der den Siedepunkt 203—205° zeigt, die gewöhnlichen Reactionen der Pyrazolone giebt und vielleicht das



darstellt.

Eine Dampfdichtebestimmung des Pyrazolons in Victor Meyer's Apparat mit Anilin als Heissflüssigkeit ergab (als Mittel von drei Bestimmungen):

¹⁾ Wie früher in Folge eines Irrthums angegeben wurde.

δ (Luft) 3.059, δ (Wasserstoff) 43.509,
während sich berechnen für $(C_3H_4N_2O)$:

δ (Luft) 2.905, δ (Wasserstoff) 41.945
und für $2(C_3H_4N_2O)$:

δ (Luft) 5.810, δ (Wasserstoff) 83.590.

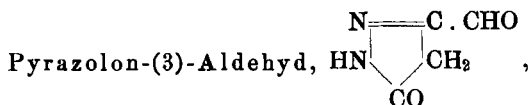
Dem Pyrazolon kommt also einfache Moleculargrösse zu. Das spec. Gewicht ist 0.9137 bei 16.5° (Mittel zweier Bestimmungen). Der Geschmack des Pyrazolons ist etwas bitter; jedoch durchaus nicht so widerwärtig wie der des Antipyrins. Eisenchlorid färbt Pyrazolonlösungen tief braunroth.

Zur Darstellung von Derivaten standen nur sehr geringe Mengen zur Verfügung:

(4)-Isonitrosopyrazolon ist ein rothgelbes Oel, das in der Kälte schwierig erstarrt und mit Silbernitratlösung und Ammoniak ein rothgelbes Silbersalz giebt.

(4)-Azobenzolpyrazolon ist roth und von saurem Charakter. Die Isonitroso- und Azoverbindung sind von höchst intensiver Farbe; Spuren Pyrazolon in grossen Massen Wasser erzeugen mit salpetriger Säure resp. Diazobenzolsalzen gelbe oder rothe Färbungen, besonders beim nachherigen Ausschütteln mit Aether.

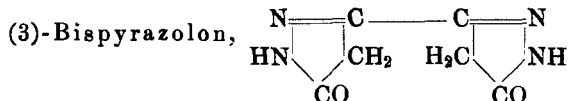
(4)-Benzalpyrazolon ist ebenfalls von rother Farbe und entsteht beim Kochen von Pyrazolon mit Benzaldehyd.



entsteht in überaus schlechter Ausbeute bei der Destillation der Pyrazolon-(3)-Carbonsäure mit der berechneten Menge Kalk und ameisen-saurem Kalk (Mol. auf Mol.) im Kohlensäurestrom im Verbrennungs- ofen als ein schon im Kühlrohr erstarrendes gelbes Oel von charakteristischem Geruch. Dasselbe zeigt die charakteristischen Reactionen der Aldehyde, giebt beim Schütteln mit Hydrazinhydrat einen gelben, flockigen Niederschlag, eine Verbindung mit Natriumbisulfit und erzeugt aus ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silberspiegel. Zur Analyse und zur genaueren Untersuchung, wie zur Reduction zum Alkohol reichte die erhaltene geringe Substanzmenge leider nicht aus.

So interessant die Untersuchungen des Pyrazolons und seiner einfachsten Abkömmlinge sind, so verhindern die überaus schlechten Ausbeuten doch vorläufig ein genaueres Studium, das jedoch im nächsten Semester fortgesetzt werden soll, um möglicher Weise eine Darstellungsmethode des Pyrazolons mit Umgehung der Kalksalzdestillation zu finden.

Im Folgenden möchte ich noch über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxaldiessigsäurediäthylester $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ berichten, die untersucht wurde in der Hoffnung, zum



zu gelangen; sowie über Pyrazolonderivate aus substituirten Acetessigestern mit ungesättigten oder ringförmigen Seitenketten, wobei erstere Untersuchungen (Oxaldiessigester) abweichende Resultate ergeben.

Oxaldiessigester (Ketipinsäureester) wurde aus den Rückständen der Oxalessigesterdarstellung isolirt entweder durch Destillation im Vacuum bei 30 mm Druck und 220—230° als dickes, orangegelbes, sehr schwer erstarrendes Oel oder durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol und sorgfältigster Reinigung als flache Nadeln vom Schmp. 82—83°. Da der Schmelzpunkt erheblich höher gefunden wurde als frühere Angaben in der Literatur¹⁾, wurde noch eine Verbrennung ausgeführt.

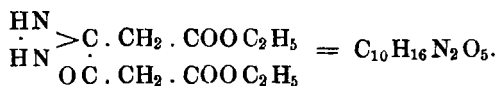
Analyse: Berechnet für Oxaldiessigester.

Procente: C 52.2, H 6.1, O 41.7,

Gef. » » 51.8, » 6.3, » 41.9.

Oxaldiessigester reagirt überaus heftig mit Hydrazinhydrat oder dessen alkoholischer Lösung, weniger energisch mit wässriger Hydrazinlösung. Im letzteren Falle entsteht mit 1 oder 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Ester, derselbe aus sehr verdünntem Alkohol in braungelben Blättchen krystallisirende Körper vom Schmp. 93°, der beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazinsulfat abspaltet, also kein Pyrazolonderivat ist, sondern dem Resultat der Analyse zu Folge:

β -Hydrazo- β -Keto adipinsäurediäthylester,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$.

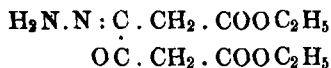
Proc.: C 49.2, H 6.6, N 11.5, O 32.7.

Gef. » » 49.2, » 6.7, » 11.5, » 32.6.

Die Reaction verlief also ganz analog, wie es schon früher Curtius und Thun für Orthodiketone gezeigt haben. Es ist dies der erste Fall, in dem bekannt ist, dass ein Hydrazin mit einem β -Ketonsäureester kein Pyrazolonderivat bildet, weil dies hier jeden-

¹⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 20, 591; C. Daimler, ebend. 202.

falls durch die Orthodiketonatur des Esters verhindert wird. Die ebenfalls denkbare Constitution



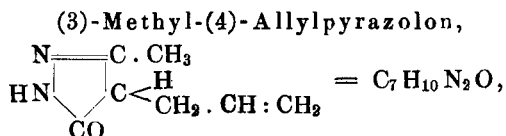
ist auf Grund oben citirter Abhandlung sowie durch die Erfahrung bei Pyrazolonsynthesen¹⁾ mittels Hydrazinhydrat, da die überaus heftige Reaction sofort Ringschliessung bewirken würde, ausgeschlossen.

Neben besagtem Körper vom Schmp. 93° fand sich im Reaktionsgemisch noch unveränderter Oxaldiessigester und reichliche Mengen rothbrauner Schmierer (s. u.).

Lässt man auf den Körper vom Schmp. 93° ein ferneres Mol. Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung wirken oder behandelt man Oxaldiessigester in Alkohol gelöst oder in krystallisirter Form mit 2 Mol. Hydrazinhydrat, so bildet sich unter heftigster Reaction eine harzartige rothe, in Alkohol fast unlösliche, in Wasser leicht lösliche Masse, auf deren Reindarstellung wegen Mangels an Zeit und Material verzichtet wurde.

Um nun zu erfahren, ob vielleicht noch andere Umstände die Bildung von Pyrazolonderivaten aus β -Ketonsäureestern verhindern, wurde die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Allylacetessigester studirt, da die Allylgruppe als offene ungesättigte Seitenkette möglicherweise noch mit Hydrazinhydrat reagiren könnte.

Wenn man 1 Mol. Allylacetessigester mit 1 oder 2 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung mischt, so erwärmt sich das Gemisch gelinde und nach halbstündigem Erwärmen am Rückflusskühler scheiden sich beim Erkalten Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt den Schmp. 195° zeigen und reines



sind. Der Körper zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Pyrazolone und ist vollkommen ähnlich dem an anderer Stelle²⁾ von mir beschriebenen (3)-Methyl-(4)-Methylpyrazolon. Eisenchlorid erzeugt in seinen Lösungen, wie bei allen anderen von mir aus Hydrazinhydrat dargestellten Pyrazolonen mit den verschiedensten Substituenten der (3)- und (4)-Stellung ohne Ausnahme, sofort schon in der Kälte, eine rothbraune, höchst intensive Färbung.

¹⁾ Th. Curtius und K. Thun, Journ. f. prakt. Chem. 44, 161—186.

²⁾ Dissertation Kiel 1892.

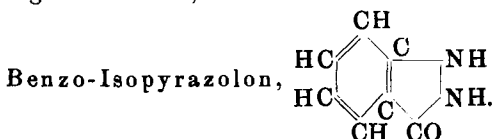
Analyse des (3)-Methyl-(4)-Allylpyrazolons. Ber. für $C_7H_{10}N_2O$.

Proc.: C 60.9, H 7.3, N 20.3, O 11.5.

Gef. » » 61.1, » 7.7, » 20.2, » 11.0.

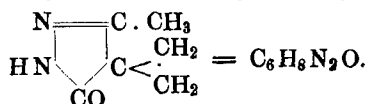
Die Allylgruppe ist also bei der Reaction unbetheiligt geblieben.

Eine Combination des Pyrazolonringes mit dem Benzolring, ähnlich wie bei dem unlängst von mir erwähnten Benzo-(3)-phenylpyridazolon¹⁾ ist nicht denkbar, wohl aber eine solche eines Isopyrazolons mit dem Benzolkern, welche das Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoesäure, das schon lange bekannt ist, darstellt:



Leicht zugänglich erschien die Combination eines Pyrazolons mit dem Trimethylenring, die erreicht wurde durch Einwirkung von Acetyltrimethylencarbonsäureester auf Hydrazinhydrat:

(3)-Methyl-(4)-Trimethyleno-Pyrazolon,



Entsteht aus molecularen Mengen Hydrazinhydrat und Acetyltrimethylencarbonsäureester, der nach der Methode von Perkin²⁾ dargestellt wurde. Es bildet fast farblose Nadeln vom Schmp. 195° und zeigt die charakteristische Braunfärbung mit Eisenchlorid, reagirt aber, wie zu erwarten, nicht mit Diazobenzolchlorid und salpetriger Säure.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2O$.

Proc.: C 58.1, H 6.5, N 22.5, O 12.9.

Gef. » » 58.2, » 6.4, » 22.7, » 12.7.

Der Trimethylenring ist also ohne Einfluss auf die Pyrazolonbildung.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte 26, 417.

²⁾ W. Perkin jun., diese Ber. 16, 2136; 19, 2045.