

bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso wie mit Aetherdämpfen hinzufügen.

Versuche zur synthetischen Darstellung des noch unbekanntes Benzothiophens auf analoge Weise sind im Gange.

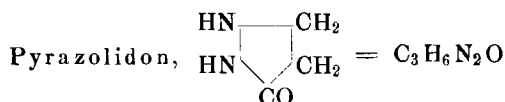
Helsingfors. Universitätslaboratorium.

### 558. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyrazolidon.

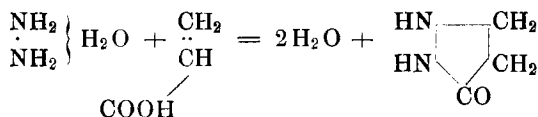
(Eingegangen am 5. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie ich diese Berichte 26, 1721 zeigte, entsteht bei der Einwirkung von Propiolsäureester auf Hydrazinhydrat Pyrazolon; es war in Folge dessen vor auszusehen, dass bei der Condensation von Acrylsäure resp. deren Estern mit Hydrazinhydrat das Pyrazolidon oder Dihydropyrazolon entstehen würde, von dem Knorr <sup>1)</sup> und Duden bereits Derivate durch Einwirkung aliphatisch substituierter Acrylsäuren auf Phenylhydrazin erhalten haben.

Der Reactionsverlauf ist nun thatsächlich entsprechend dem erwarteten



Hydrazinhydrat und Acrylsäure reagiren unter spontaner energischer Erwärmung; mit Hydrazinacetat tritt Reaction beim Erhitzen auf 115—120° ein. Man isolirt das Pyrazolidon, indem man das Reactionsgemisch völlig abdestillirt (wobei ziemlich viel Kohle zurückbleibt), mit Aether ausschüttelt, mit etwas Soda wäscht, und über Chlorcalcium getrocknet fractionirt. Ausbeute etwa 20—25 pCt. der Theorie. Siedepunkt 132—135°; riecht scharf und pyrazolonähnlich; ist in Alkali unlöslich, löslich in Säuren; wird von Eisenchlorid violetroth, von salpetriger Säure gelbroth gefärbt.



Analyse: Ber. für C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O.

Procente: C 41.9, H 7.0, N 32.6, O 18.5.

Gef. » » 42.1, » 7.1, » 32.9, » 17.9.

Dampfdichte in Victor Meyer's Apparat; Heizflüssigkeit Anilin.

δ-Luft 3.123, δ-Wasserstoff 45.096.

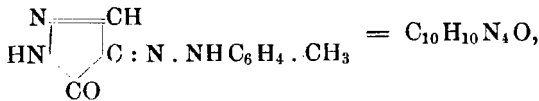
<sup>1)</sup> L. Knorr und P. Duden, Diese Berichte 25, 759: 26, 103.

Ber. für 1(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O): δ-Luft 2.975, δ-Wasserstoff 43.94.

Ber. für 2(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O): δ-Luft 5.95, δ-Wasserstoff 85.88.

Man kann das Pyrazolidon leicht ins Pyrazolon überführen durch Oxydation mit genau berechneter Menge Eisenchlorid; das Eisen fällt man mit überschüssiger Natronlauge und giebt zum Filtrat die wässrige Lösung von *p*-Toluoldiazosulfat, und fällt durch Ansäuern das

Pyrazolon-(4)-*p*-Azotoluol<sup>1)</sup>.



das aus Alkohol rothe Kryställchen vom Schmp. 219—220° bildet.

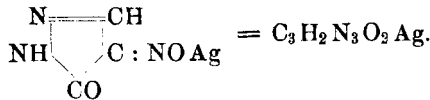
Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O

Procente: N 27.7.

Gef. » » 28.1.

Das Pyrazolidon direct in einen Azokörper zu verwandeln, gelang mir nicht; es entstanden nur intensiv riechende schmierige Producte.

Pyrazolon-(4)-Isonitroso-Silbersalz<sup>2)</sup>.



Man lässt überflüssige salpetrige Säure auf das Pyrazolidon einwirken, bis die Anfangs grünliche Farbe der Lösung in Orangegelb umschlägt, giebt dann Ammoniak bis zur Neutralisation zu und fällt mit Silbernitrat. Man reinigt durch Umlösen aus Ammoniak. Rothgelbes Pulver.

Analyse: Ber. für C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Ag.

Procente: Ag 49.0.

Gef. » » 48.7.

Lässt man auf Pyrazolidon direct ammoniakalische Silberlösung einwirken, so wird dieselbe sofort reducirt, während Pyrazolon<sup>3)</sup> ein Silbersalz giebt.

Von den einfachsten Pyrazolderivaten sind somit das Pyrazol<sup>3)</sup> selbst, das Pyrazolin<sup>4)</sup>, Pyrazolon<sup>5)</sup> und Pyrazolidon bekannt, so dass nur noch das

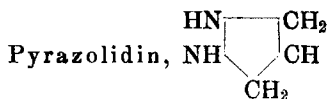
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1712.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1712.

<sup>3)</sup> Buchner, Ann. d. Chem. 273, 219. Balbiano, Diese Berichte 20, Ref. 329.

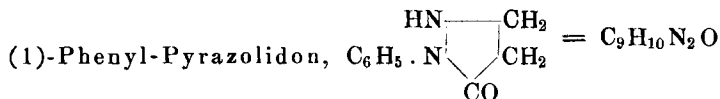
<sup>4)</sup> T. Wirsing, Dissertation, Kiel 1893.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 3441, 26, 715, 868, 1719, 1722.



fehlt, dessen Darstellung bisher nicht gelang.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrylsäure ist gleichfalls bisher noch nicht studirt und so unternahm ich auch diese zu prüfen, die zum

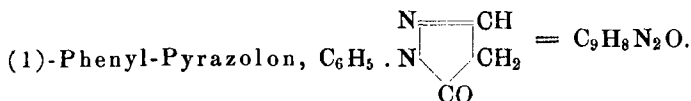


führen musste. Phenylhydrazin und Acrylsäure erhitzen sich stark beim Vermischen; die Masse erstarrt zunächst wohl unter Bildung von acrylsaurem Phenylhydrazin, verflüssigt sich dann unter heftigem Aufsieden und erstarrt nicht wieder. (1)-Phenylpyrazolidon bildet ein bei 299—301° siedendes gelbes Oel; Krystalle von 119—121° aus Benzol<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 76.7, H 6.0, N 17.3, O 10.0.  
Gef. » » 76.3, » 6.2, » 17.6, » 9.9.

Es verhält sich völlig analog dem Pyrazolidon selbst gegen alle Reagentien; durch vorsichtige Oxydation geht es in das

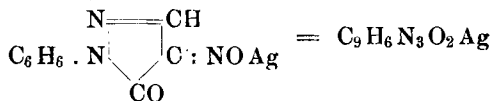


über. Dasselbe ist bereits erhalten worden, durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Formylessigester-Natrium<sup>2)</sup>, mittels Chlormilchsäureester<sup>3)</sup> und entsteht auch aus Phenylhydrazin und Propiolsäureester, wie ich selbst fand. Schmp. 154—155°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: N 17.5.  
Gef. » » 17.9.

(1)-Phenylpyrazolon-(4)-Isonitrososilbersalz.



Entsteht analog der nicht phenylirten Verbindung. Rothgelbes körniges Pulver.

<sup>1)</sup> Wie nachträglich gefunden, bereits aus Phenylhydrazin und  $\beta$ -Halogenpropionsäure dargestellt. Deutsches Patent 53834, C. F. Böhringer Söhne. Oxydation zum Pyrazolon im Patent mit Quecksilberoxyd.

<sup>2)</sup> Diese Ber. 24, Ref. 433. Deutsch. Patent No. 55117 (Höchster Farbwerke).

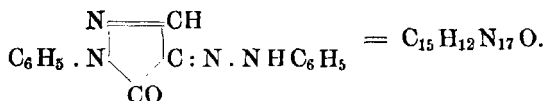
<sup>3)</sup> W. Krauth und J. Pflieger. Deutsches Patent No. 71253. Chemiker-Ztg. 1839, 89.

Analyse: Ber. für  $C_9H_5N_3O_2$ .

Procente: Ag 36.5.

Gef. » » 36.3.

(1)-Phenylpyrazolon-(4)-Azobenzol,



Nach üblicher Methode erhältlich. Schmp. 149–150°. Gelbbraune körnige Krystalle oder Blättchen. Bereits von Knorr<sup>1)</sup> aus dem Osazon der Phenylhydrazidooxybrenztraubensäure erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_4O$ .

Procente: N 21.2.

Gef. » » 21.5.

Das Studium der nicht (1)-phenylirten Pyrazolidone gedenke ich fortzusetzen, um weitere Vergleiche mit entsprechenden Pyrazolon-derivaten ziehen zu können.

### 559. J. T. Hewitt: Isomerie in der Azoreihe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit habe ich das Orthochlorphenylhydrazin dargestellt und einige seiner Derivate im Journal of the Chemical Society beschrieben<sup>2)</sup>. Es war zu erwarten, dass bei der Einwirkung dieses Hydrazins auf Chinone dieselben Körper entstehen würden, wie bei der Einwirkung des diazotirten Orthochloranilins auf die entsprechenden Phenole.

Die bei Anwendung des gewöhnlichen Phenols nach letzterer Reaction entstehende Azoverbindung zeigte ein Verhalten, welches zu näherem Studium einlud. Behufs Darstellung des Orthochlorbenzolazophenols wurden 30 g Orthochloraniliumnitrat, gelöst in 2½ L Wasser, mit 24 g Phenol versetzt und zu der Mischung eine Lösung von 40 g Kaliumnitrit in 4 L Wasser hinzugefügt. Nach 20 Stunden wurde der harzige Niederschlag abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und die filtrirte ammoniakalische Lösung angesäuert. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe Nadeln aus, die behufs Reinigung in Alkohol gelöst wurden; wenig Wasser fällte

1) L. Knorr, Diese Berichte 21, 1204.

2) Journal of the Chemical Society 59, 209; 63, 868.