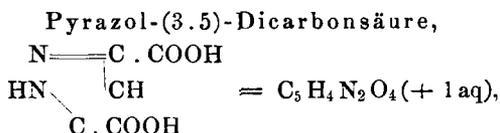


Unter Einwirkung der doppelten Menge Kaliumpermanganat geht das Dimethylpyrazol in



über, welche in Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich jenseits 280° zersetzt. Das Krystallwasser entweicht langsam bei 110°, schneller bei 120—125°. Die Schmelzpunkt-Angabe Marchetti's (180°) ist wohl auf einen Irrthum zurückzuführen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 17.9.

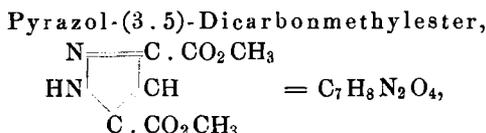
Gef. » » 18.3.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}$.

Procente: Ag 58.4.

Gef. » » 57.9.

Mittels Methylalkohol und Salzsäure bei Wasserbadhitze ging die Säure in



kleine Blättchen (150—151°) über, den Buchner und Papendieck¹⁾ aus Diazoessigester und Dibrompropionester erhalten, deren Angaben durch vorstehende Untersuchung, widersprechenden von Marchetti gegenüber, volle Bestätigung fanden:

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 15.2.

Gef. » » 15.6.

208. R. v. Rothenburg: Pyrazolon aus β -Aldoximessigsäure.

(Eingegangen am 14. April.)

Wie ich im vorigen Jahre (diese Berichte 26, 2060) zeigte, verdrängt bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isonitrosokörper die Hydrazogruppe ($\overset{\text{II}}{\text{N}}\text{NH}_2$) die Oximidogruppe ($\overset{\text{II}}{\text{N}}\text{OH}$), ohne dass die Abspaltung des Hydroxylamins selbst nachgewiesen wurde. Diesen Nachweis habe ich vor einiger Zeit erbracht und theile die bezüglichen Versuche hierdurch mit²⁾.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Vor Ueberführung der Cumalinsäure selbst in Pyrazolon ausgeführt.

Die von H. v. Pechmann¹⁾ mittels Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung aus Cumalinsäure erhaltene β -Aldoximessigsäure oder β -Oximidopropionsäure muss als Oxim des Halbaldehyds der Malonsäure aufgefasst werden und war als solcher das geeignetste Material der Darstellung des Pyrazolons.

Wenn man nur Pyrazolon isoliren will, verfährt man praktisch folgendermaassen, indem die Isolirung der β -Aldoximessigsäure dann gar nicht nöthig ist, da man das, nach der Angabe von H. v. Pechmann aus Cumalinsäure, Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge erhaltene Reaktionsgemisch nur mit Essigsäure oder Salzsäure genau zu neutraliren braucht und mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (2 g auf 3 g Hydroxylaminchlorhydrat) versetzt, einige Zeit an einem warmen Orte bei 50—60° stehen lässt. Die Umsetzung ist dann vollendet und das Pyrazolon als Hydroxylaminsalz vorhanden. Man versetzt mit Soda und treibt das Pyrazolon im Wasserdampfstrom ab, schüttelt mit Aether aus, trocknet mit CaCl_2 und fractionirt. Das Pyrazolon zeigt alle charakteristischen ihm eigenthümlichen Eigenschaften. Zum Nachweis des Hydroxylamins wurde die Aldoximessigsäure isolirt und dann erst mit Hydrazin behandelt, nach vollendeter Reaction wurde etwas Soda und überschüssiges Aceton zugefügt, mit etwas Essigsäure nach 12 stündigem Stehen versetzt und das Acetoxim (neben wenig Pyrazolon) mit Aether extrahirt und als solches identificirt.

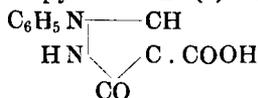
Diese Methode, Pyrazolon darzustellen, ist die einzige bisher gefundene, bei der bei reinen Materialien die Ausbeuten als quantitativ zu bezeichnen sind.

209. R. v. Rothenburg: Bemerkung zur Abhandlung: Ueber isomere (*n*)-Phenylpyrazolone.

(Eingegangen am 23. April).

In meine oben genannte Abhandlung²⁾ hat sich insofern ein Irrthum eingeschlichen, als dem aus Dicarboxylglutaconsäureester entstehenden Pyrazolonderivat nicht die Constitution einer (2)-Phenylisopyrazolon-(3)-Carbonsäure sondern einer

(2)-Phenylisopyrazolon-(4)-Carbonsäure



zukommen muss, welche letztere Säure natürlich unter Kohlensäure-

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 286.

²⁾ Diese Berichte 27, 946.