

Die von H. v. Pechmann<sup>1)</sup> mittels Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung aus Cumalinsäure erhaltene  $\beta$ -Aldoximessigsäure oder  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\text{CaCl}_2$  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.

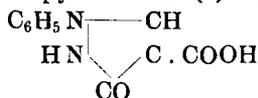
Diese Methode, Pyrazolon darzustellen, ist die einzige bisher gefundene, bei der bei reinen Materialien die Ausbeuten als quantitativ zu bezeichnen sind.

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

(Eingegangen am 23. April).

In meine oben genannte Abhandlung<sup>2)</sup> 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



zukunft kommen muss, welche letztere Säure natürlich unter Kohlensäure-

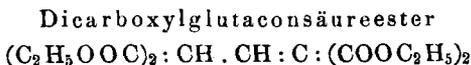
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 269, 286.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 946.

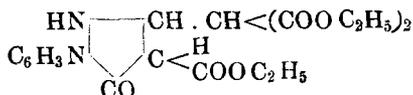
abspaltung dasselbe (2)-Phenylisopyrazolon wie eine (3)-Carbonsäure liefern muss.

Es erscheint wünschenswerth, um einem etwaigen neuen Einspruch gegen diese Constitutionsannahme zuvorzukommen, dieselbe zu begründen.

Wenn

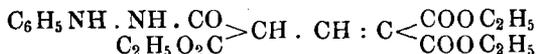


mit Phenylhydrazin in Reaction tritt, so kann dies entweder an Stelle der Doppelbindung der Fall sein und es würde dann ein Pyrazolidonderivat

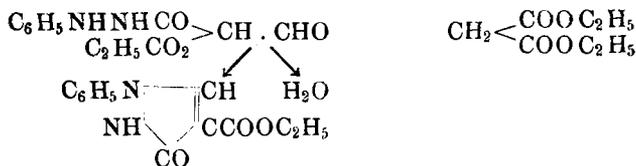


in Analogie mit ähnlichen Vorgängen sich bilden.

Tritt aber wie nach der Untersuchung von Ruhemann und Morell<sup>1)</sup> ein Phenylpyrazoloncarbonsäureester neben Malonsäureester auf, so kann der Eingriff des Phenylhydrazins nur in eins der an einfach gebundenem Kohlenstoffatom befindlichen Carboxäthylgruppen erfolgt sein, indem ein Phenylhydrazid



intermediär entstand, das dann unter Abspaltung von Malonsäureester wohl unter vorübergehender Wasseraddition den Phenylpyrazoloncarbonsäureester lieferte:



<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 1892, 791, vergl. auch diese Berichte 27, 579.