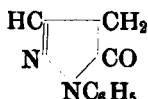


**202. S. Ruhemann und E. S. Morrell: Bemerkungen
besüglich der Constitution der Pyrazolone.**

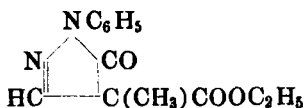
(Eingeg. am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem Verhalten des bei 118° schmelzenden Phenylpyrazolons haben Claisen und Haase¹⁾ geschlossen, dass jener Verbindung die von Stolz²⁾ aufgestellte Constitution:



zukommt, für welche wir mit Rücksicht auf seine Synthese aus Dicarboxylglutaconsäureester die tautomere Formel abgeleitet haben. Die Beweisgründe, die für den ersten Ausdruck vorgebracht waren, scheinen uns hinreichend genug und veranlassen uns, unsere Ansicht aufzugeben. Wir gedachten erst nach Abschluss weiterer Versuche über die Pyrazolon-Verbindungen diese Notiz zu veröffentlichen, sehen uns jedoch durch verschiedene Gründe veranlasst, dies schon jetzt zu thun.

Im Lichte der Untersuchung von Claisen und Haase wird man dem aus dem Silbersalze des Phenylpyrazoloncarbonsäureesters durch Einwirkung von Methyljodid entstehenden Methylphenylpyrazoloncarbonsäureester³⁾ die Constitution:



zuschreiben. Auch entspricht das Verhalten des Körpers besser dieser, als der früher von uns angenommenen tautomeren Formel. Durch Kalilauge wird dieser Ester ebenso leicht hydrolysiert, wie der Phenylpyrazoloncarbonsäureester. Nach einstündigem Erhitzen mit concentrirtem Alkali auf dem Sandbade und am aufsteigenden Kühler ist die Reaction beendet. Auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung wird ein weisser Niederschlag gefällt, welcher die

1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure ist. Während die entsprechende Phenylpyrazoloncarbonsäure wenig beständig ist und nicht Kohlensäure abspaltet, ist das methylirte Derivat weit stabiler, es löst sich, ohne Zersetzung zu erleiden, reichlich in heissem Alkohol und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in farblosen, bei 189° unter Gasentwicklung schmelzenden Blättchen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 35.

²⁾ Diese Berichte 27, 407.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1892, 798.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 60.55, H 4.59, N 12.84.

Gef. » » 60.31, 60.63, » 4.95, 4.91, » 12.95.

Die Säure wird leicht von Ammoniak aufgenommen und die neutrale Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat ein lichtbeständiges Silbersalz, welches in kochendem Wasser schwer löslich ist und daraus in farblosen Nadeln krystallisirt. Das bei 100° getrocknete Silbersalz lieferte bei der Analyse folgenden Werth:

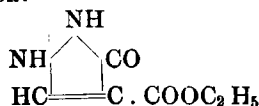
Analyse: Ber. für $C_{11}H_9AgN_2O_3$.

Procente: Ag 33.23.

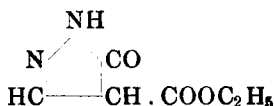
Gef. » » 33.50.

Ueber das aus dieser Säure entstehende 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon werden wir später berichten.

Der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Dicarboxylglutaconsäureester und den Aminoäthylendicarbonsäureester ganz analog ist diejenige von Hydrazin auf jene Ester¹⁾. Wie früher angegeben wurde, entsteht in den letzteren Reactionen der Pyrazoloncarbonsäureester, dem die Constitution:



zuerkannt wurde, während derselbe mit Rücksicht auf das Ergebniss der Arbeit von Claisen und Haase wohl durch die tautomere Formel:



auszudrücken ist. Ist schon durch den Verlauf der Reaction bei der Bildung dieses Körpers und durch sein Verhalten diese Formel hinreichend gestützt, so haben wir nunmehr noch die Moleculargröße dieses Esters bestimmt, welche obiger Formel vollkommen entspricht.

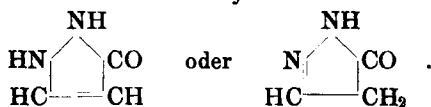
Die Bestimmung geschah nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode in absolut-alkoholischer Lösung und ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2O_3$.

M 156.

Gef. » 138.

Ist somit für den Ester die obige Formel festgestellt, so folgt auch für das bei 165° schmelzende Pyrazolon die Constitution:



¹⁾ S. Ruhemann, diese Berichte 27, 1658, Ruhemann & Morrell, diese Berichte 27, 2747.

Wir unterlassen es, auf Grund unserer früheren Untersuchung¹⁾, welche durch obige Angabe eine weitere Stütze erlangt hat, und im Hinblick auf die Ausführungen v. Rothenburg's²⁾ seine diesbezüglichen Mittheilungen zu erörtern.

Gonville und Cajus College, Cambridge.

203. A. Bistrzycki und J. Flatau: Ueber die Condensation von Mandelsäure mit Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. April von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bei der Condensation³⁾ von *o*-Aldehydsäuren mit Phenolen reagiren die ersteren, z. B. die Phtalaldehydsäure, in ihrer zuerst von Liebermann⁴⁾ beobachteten desmotropen Form als Oxy-

phtalide, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown O \diagup \\ \diagup CHO \diagdown \end{array}$, also als Derivate aromatischer Alkohole,

wenn man eine höchstens 73 procentige Schwefelsäure als condensirendes Mittel benutzt. Dieser Befund hat uns veranlasst, die ähnlich constituirten aromatischen Alkoholsäuren, zunächst die Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CHO \cdot COOH$, auf ihre Condensationsfähigkeit mit Phenolen zu prüfen.

Indem wir im Folgenden über die ersten Ergebnisse unserer Untersuchung berichten, behalten wir uns das weitere Studium dieser Reaction vor.

Erhitzt man ein fein zerriebenes Gemisch von Mandelsäure (5 Theile) und überschüssigem Phenol (7 Theile) mit 73 procentiger Schwefelsäure (20 Theile), so erhält man zuerst eine klare Lösung, die sich aber bei weiterem Erhitzen bald trübt und eine Oelschicht abscheidet. Man kühlt nun ab und verdünnt mit Wasser, wobei das Oel sich in eine ziemlich feste Masse verwandelt, welche in siedendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich ein in zugespitzten Prismen krystallisirender, weisser Körper aus, der, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, bei 113—114° schmilzt und unter nur geringer Zersetzung bei 337° siedet. Er ist schon in der Kälte in Benzol und Chloroform, in der Hitze in Alkohol und Eisessig leicht löslich. In verdünnter Sodalösung ist er in der Kälte kaum löslich,

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Journ. chem. Soc. N.F. 50, 230 und 51, 69.

³⁾ Bistrzycki und Oehlert, diese Berichte 27, 2632.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 2284; vergl. Allendorff, diese Berichte 24, 2351.