

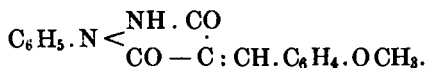
182. Th. Asher: Ueber einige Derivate des 1-Phenyl-3.5-pyrazolidons und über das 1-*p*-Tolyl-3.5-pyrazolidon.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

A. Michaelis und R. Burmeister¹⁾ haben früher durch Einwirkung von Alkali auf Malonylesterphenylhydrazid eine wohlcharakterisirte ringförmige Verbindung, das 1-Phenyl-3.5-pyrazolidon erhalten, das zum Malonsäureester in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon zum Acetessigester. Ich habe einige weitere Derivate dieser schönen Verbindung untersucht und das entsprechende *p*-Tolylpyrazolidon dargestellt.

1-Phenyl-4-methoxybenzyliden-3.5-pyrazolidon.



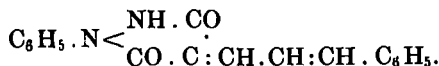
Die Verbindung wird leicht durch Erhitzen von Phenylpyrazolidon mit überschüssigem Anisaldehyd erhalten. Das Pyrazolidon löst sich dabei mit rother Farbe klar auf, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei rother Nadeln. Diese werden abgesogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.95.

Die Verbindung bildet gelbrothe Nadeln, die bei 246° schmelzen und in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und in Eisessig leicht löslich sind.

1-Phenyl-4-styrylen-3.5-pyrazolidon.

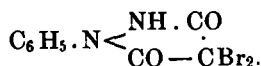


Wird wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von Zimmtaldehyd erhalten und bildet dunkelrothe Nadeln, die bei 252° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.65,

Gef. » » 9.73,

1-Phenyl-4-dibrom-3.5-pyrazolidon,

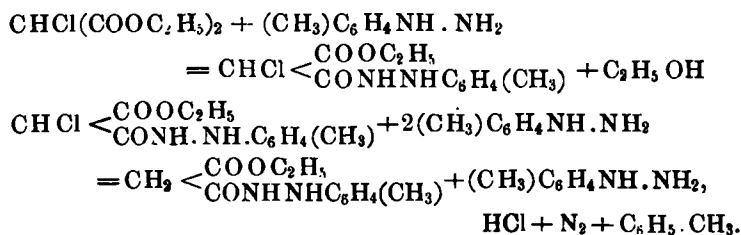


Das Dibromid wird dargestellt, indem man das Pyrazolidon in Chloroform löst und das doppelte Gewicht Brom hinzufügt. Nachdem man das Ganze noch kurze Zeit erwärmt hat, lässt man das Lösungsmittel

¹⁾ Diese Berichte 25, 1502.

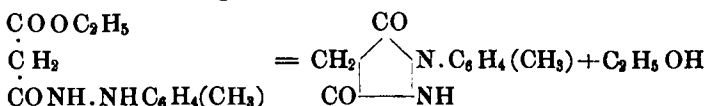
Man verfährt am besten in folgender Weise:

100 g *p*-Tolyhydrazin (3 Mol.) werden mit 55 g Chlormalonsäureester (1 Mol.) übergossen und das Gemisch unter häufigem Umschütteln mehrere Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt unter schwacher Wärmeentwicklung ein Entweichen von Stickstoff, das Gemisch fängt an, sich zu verflüssigen und bildet später, so lange noch Gasentwicklung bemerkbar ist, ein fast klares, dunkelrothes Oel, das erst zum Schluss der Reaction zu einem dicken Brei von salzsaurem *p*-Tolyhydrazin erstarrt. Nachdem die Reaction beendet ist, bringt man den Brei auf ein Filter, saugt die Flüssigkeit vom salzsaurem Tolyhydrazin ab und wäscht so lange mit Aether nach, bis letzteres vollkommen weiss ist. In der ätherischen Lösung ist nun das Malonylestertolyhydrazid enthalten, welches auch beim Verdunsten des Aethers nicht auskrystallisirt. Es entsteht, indem zuerst ein Oxäthyl des Chlormalonsäureesters durch einen Tolyhydrazinrest ersetzt und alsdann das Chloratom durch Wasserstoff substituirt wird, wobei 1 Mol. Tolyhydrazin unter Bildung von Salzsäure, Stickstoff und Toluol zerfällt:



Zur Darstellung des Pyrazolidons schüttelt man die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge wiederholt aus und neutralisirt die klare alkalische Flüssigkeit unter Abkühlung mit verdünnter Salzsäure. Das in Form eines Krystallbreies ausgeschiedene Pyrazolidon wird auf dem Saugfilter von der anhaftenden Flüssigkeit befreit, abgepresst und mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei die anfangs goldgelb gefärbten Blättchen weiss werden.

Die Bildung des Pyrazolidons erfolgt unter Abspaltung von Alkohol nach der Gleichung:



Analyse: Ber. Procente: C 63.16, H 5.26, N 14.74.
Gef. » » 62.93, 63.07, » 5.44, 5.55, » 14.89, 14.86.

Das 1-*p*-Tolyl-3.5-pyrazolidon bildet weisse Blättchen, die bei 204° schmelzen, und ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem

Aether und in Alkohol. Aus Benzol, in dem es nur wenig löslich ist, krystallisirt es in flachen Nadeln. In Ammoniakflüssigkeit löst es sich leicht auf, scheidet sich aber beim Verdunsten derselben unverändert wieder aus, während das Phenylpyrazolidon ein Ammoniumsalz bildet.

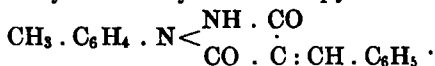
Ein basisches Bleisalz, $C_{10}H_9N_2O_2 \cdot Pb \cdot OH$ wird erhalten, indem man die Lösung des Pyrazolidons in Ammoniakflüssigkeit vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt und alsdann eine heisse wässrige Lösung von essigsaurem Blei hinzufügt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der mit heissem Wasser gewaschen und gefrocknet ein gelbbraunes Pulver bildet.

Analyse: Ber. Procente: Pb 50.05.

Gef. " " 50.76.

Aldehyde und Ketone condensiren sich leicht unter Wasseraustritt mit dem Pyrazolidon, indem sehr beständige, gefärbte Körper entstehen.

1-*p*-Tolyl-4-benzyliden-3.5-pyrazolidon,



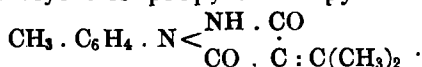
Erwärmt man das Pyrazolidon mit etwas mehr, als der berechneten Menge Benzaldehyd, so entsteht unter Abscheidung von Wasser eine dunkelrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Brei von dunkelrothen Nadeln erstarrt. Diese werden auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.07.

Gef. " " 10.13.

Die Verbindung schmilzt bei 253° .

1-*p*-Tolyl-4-isopropylen-3.5-pyrazolidon,

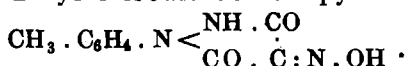


Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nöthig, das Pyrazolidon am Rückflusskühler eine Zeit lang mit überschüssigem Aceton zu kochen, wobei ersteres mit gelber Farbe in Lösung geht. Beim Stehen oder Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich die neue Verbindung in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden und bei 174° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 12.51.

Gef. " " 12.17.

1-*p*-Tolyl-4-isonitroso-3.5-pyrazolidon,



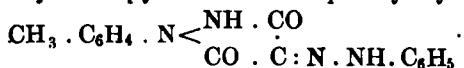
Versetzt man eine Lösung des Tolyipyrazolidons in verdünnter Natronlauge mit der berechneten Menge Natriumnitrit und gießt die

durch Eis gekühlte Lösung in ebenfalls gekühlte, verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich die Isonitrosoverbindung als hellrother Niederschlag aus, der abgesogen und aus heissem Eisessig umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Procente: N 19.35.
Gef. » » 19.13.

Das Tolylysonitrosopyrazolidon bildet rothe Nadelchen, die bei 182° schmelzen und in heissem Wasser schwer, leichter in heissem Eisessig löslich sind. Auch in verdünntem Alkali lösen sie sich leicht.

1-*p*-Tolyl-3.5-pyrazolidon-4-phenylhydrazon,

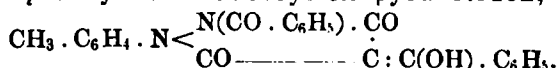


Diese Verbindung, deren Analogon in der Phenylreihe früher als Azoverbindung aufgefasst wurde, entsteht leicht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Pyrazolidon. Zur Darstellung derselben löst man das Pyrazolidon in verdünnter Natronlauge, setzt unter Eiskühlung eine kalte Lösung von Diazobenzolchlorid hinzu und filtrirt den sich ausscheidenden gelbrothen Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen aus heissem Eisessig umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Procente: N 19.05.
Gef. » » 19.23.

Das Hydrazon bildet goldgelbe Blättchen, die bei 234° schmelzen und in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer, in Eisessig und in heisser verdünnter Natronlauge leicht löslich sind.

1-*p*-Tolyl-2.4-dibenzoyl-3.5-pyrazolidon,

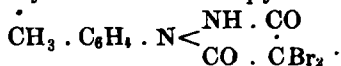


Die Verbindung (deren Constitution noch nicht ganz sicher ist) wird nur erhalten, wenn man die alkalische Lösung des Pyrazolidons mit überschüssigem Benzoylchlorid schüttelt, wobei sie sich als halb-feste Masse ausscheidet. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 72.36, H 4.52, N 7.04.
Gef. » » 72.21, » 4.68, » 7.18.

Der Körper bildet weisse Blättchen die bei 133° schmelzen.

1-*p*-Tolyl-4-dibrom-3.5-pyrazolidon,



Die Dibromverbindung krystallisirt leichter als die des Phenylpyrazolidons und scheidet sich direct aus der mit dem doppelten Gewicht Brom versetzten Chloroformlösung des Tolylypyrazolidons beim

Verdunsten in harten Prismen aus, die zur Reinigung nochmals aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: Br 45.98.

Gef. » » 46.20.

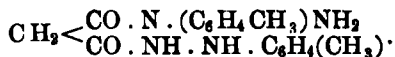
Das Bromid schmilzt bei 174° und ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, leicht in Aether und verdünnter Natronlauge.

Erhitzt man das Tolylypyrazolidon einige Minuten mit Tolylyhydrazin, so löst es sich klar auf, und es scheiden sich beim Erkalten feine Krystalle in grosser Menge aus, die mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse dieser Verbindungen führte zu der Formel $C_{17}H_{20}N_4O_2$, d. h. zu einer Verbindung gleicher Moleküle des Tolylypyrazolidons und Tolylyhydrazins:

Analyse: Ber. Procente: C 65.33, H 6.41, N 17.95.

Gef. » » 65.25, » 6.54, » 18.09.

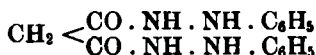
Die Verbindung hat wahrscheinlich die Constitution



Sie bildet weisse Blättchen, die bei 182° schmelzen und basische Eigenschaften zeigen, indem sie sich in kalter concentrirter und warmer verdünnter Salzsäure lösen.

Versuche zur Darstellung eines *o*-Tolylypyrazolidons durch Einwirkung von *o*-Tolylyhydrazin auf Chlormalonsäureester führten nicht zu dem gewünschten Resultat, da niemals krystallisirte Reactionsproducte zu erhalten waren.

Zum Schluss habe ich noch die Einwirkung des Malonylchlorids $CH_2(COCl)_2$ auf Phenyl- und *p*-Tolyly-Hydrazin untersucht, um festzustellen, ob in dieser Weise ein Pyrazolidon oder (bei Anwendung von Phenylhydrazin) das von E. Fischer und Passmore erhaltene α -Malonylphenylhydrazid $CH_2 < \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} > N \cdot NHC_6H_5$, oder endlich das bei 184° schmelzende Dihydrazid



entsteht.

Das Malonylchlorid wurde nach den Angaben von V. Auger¹⁾ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Malonsäure erhalten:



50 g gepulverte und getrocknete Malonsäure wurden mit 120 g Thionylchlorid übergossen und etwa drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei völlige Lösung eintrat. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde alsdann bei vermindertem Druck

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 22, 387.

(27 mm) destillirt, wobei das Malonylchlorid bei 58° übergang. Die Ausbeute an reinem Chlorid ist nicht bedeutend. Aus 50 g der Säure erhielt ich etwa 22 g Malonylchlorid.

Je 2 g dieses Chlorids wurden nun zu einer Lösung von 4.6 g Phenylhydrazin in Aether tropfenweise hinzugefügt; von ausgeschiedenem salzsaurem Phenylhydrazin wurde abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Der noch etwas erhitzte Rückstand wurde mit wenig Aether versetzt, um eine harzige Substanz zu entfernen, und die hinterbleibenden weissen Blättchen aus Alkohol umkrystallisirt. Es ergab sich, dass das bei 184° schmelzende Dihydrizid $\text{CH}_2(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)_2$ vorlag:

Analyse: Ber. Procente: N 19.72.
Gef. » » 19.97.

Durch Einwirkung von Malonylchlorid auf salzsaures *p*-Tolylhydrazin wurde, wie zu erwarten, das Tolylypyrazolon, jedoch in schlechter Ausbeute, erhalten.

Rostock, den 15. April 1897.

183. B. Gosio: Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird.

(Entgegnung an Herrn O. Emmerling.)

[Eingeg. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. O. Emmerling.]

In Nummer 17 dieser Zeitschrift (14. December 1896) hat Emmerling¹⁾ über einige seiner Versuche Bericht erstattet, aus denen die Unwahrscheinlichkeit hervorgehen soll, dass sich aus arsenhaltigen Tapeten durch Einwirkung der Mikroorganismen, welche auf ihnen leben, giftige Gase entwickeln können.

Da nun dieses Resultat in directem Widerspruch mit demjenigen steht, zu welchem ich in meiner Schrift: »Ueber die Einwirkung einiger Schimmelpilze auf feste Arsenpräparate«²⁾ gelangt bin, so sehe ich mich genöthigt, einige Gegenbemerkungen zu machen.

Dass sehr viele Keime jeder Gattung in Berührung mit Arsenik ein sogar üppiges Leben zu führen im Stande sind, ohne es in flüchtige Verbindungen zu verwandeln, ist eine Thatsache, welche ich in meinen Schriften vollkommen festgestellt zu haben glaube. In denselben habe ich sogar nachzuweisen versucht, dass die Zahl der in dieser Beziehung als activ zu betrachtenden Mikroorganismen eine ausserordentlich spärliche ist. Dass dagegen Arten existiren, welche eine solche Activität im höchsten Grade besitzen, ist ein nunmehr unbestreitbares, wiederholt bestätigtes Factum.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2728.

²⁾ Riv. d'igiene e sanità pubblica. An. III, No. 8—9, und Archives italiennes de Biologie, Tom. XVIII, Fasc. II.