

glänzende Blätter vom Schmp. 49—51°. Sie ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und kaltem Benzin, leicht löslich. Die entsprechend erhaltene ζ-Bromönanthylsäure ist noch leichter löslich und schmilzt bei 30—31°.

0.2644 g Sbst.: 0.3171 g CO<sub>2</sub>, 0.1242 g H<sub>2</sub>O. — 0.2159 g Sbst.: 0.1966 g AgJ.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>JO<sub>2</sub>. Ber. C 32.81, H 5.08, J 49.61.

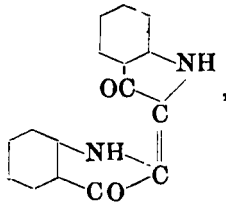
Gef. » 32.71, » 5.22, » 49.21.

Zur Ueberführung der Oxyönanthylsäure in Pimelinsäure wurde der Ester mit Natronlauge verseift, Kohlensäure eingeleitet und mit einem Ueberschuss von Permanganatlösung 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltene Pimelinsäure krystallisirte aus heissem Wasser in Blättern vom Schmp. 103—105°. Sie wurde durch Vergleichung des Calcium- und Silber-Salzes mit der normalen Pimelinsäure identificirt.

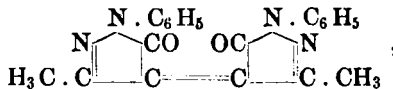
## 142. J. Tambor: Ueber einige Indogenide der Pyrazolreihe.

(Eingegangen am 26. März.)

Nach der Ansicht von Kesselkaul und Kostanecki<sup>1)</sup> enthält der Indigo,



einen offenen α-Naphtochinonring, und als Chromophor des Indigos ist die Atomgruppierung — CO . C : C . CO — anzusehen. Dasselbe complexe Chromophor finden wir auch in dem von Knorr<sup>2)</sup> dargestellten Pyrazolblau,



das nach Knorr eine grosse Analogie in seinen Eigenschaften mit dem Indigo besitzt.

Knorr<sup>3)</sup> zeigte ferner, dass das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon ganz ähnlich wie das ψ-Indoxyl mit Aldehyden und Ketonen in Reaction tritt, und die gebildeten Condensationsproducte entsprechen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1890.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 238, 172.

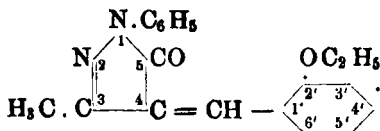
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 238, 179.

— wie Knorr sich ausdrückt — nach ihrer Atomverkettung den Indogeniden der Indigoreihe und stellen gleich diesen gelb bis roth gefärbte Körper dar. Es erschien von Interesse, die Einwirkung von Oxyaldehyden und deren Aethern auf das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon zu studiren, um die Indogenide der Pyrazolreihe mit den Verbindungen, die das complexe Chromophor,  $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$ , enthalten und die von Kostanecki mit seinen Schülern<sup>1)</sup> dargestellt wurden, zu vergleichen. Es bilden sich intensiv orange gefärbte Verbindungen, die viel tiefer gefärbt sind, als die entsprechenden Indogenide und Carbindogenide.

Bei dem Studium der Einwirkung des (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolons auf die freien Oxyaldehyde hat es sich gezeigt, dass die Reaction unter Bildung complicirter Körper, die noch einer Untersuchung bedürfen, verläuft; hingegen geht die Reaction glatt, wenn man statt der freien Oxyaldehyde deren Alkyläther verwendet.

(2')-Aethoxy-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon.

(Gemeinsam mit Hrn. Ernst.)



Molekulare Mengen *o*-Aethoxybenzaldehyd und *t*-Pyrazolon<sup>2)</sup> werden in einem Kölbchen im Oelbade 5—10 Minuten auf 135° erhitzt; die erkaltete und erstarrte, dunkel gefärbte Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält nadelförmige, orangerothe Krystalle, die bei 142° schmelzen. Lösung in reiner, concentrirter Schwefelsäure carmoisinroth.

0.1896 g Sbst.: 0.5204 g  $\text{CO}_2$ , 0.1083 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1827 g Sbst.: 15.1 ccm N (10.5°, 710 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 74.50, H 5.88, N 9.15.

Gef. » 74.85, » 6.34, » 9.24.

(3')-Aethoxy-(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon,

gebildet durch 15 Minuten langes Erhitzen gleicher Moleküle *m*-Aethoxybenzaldehyd und *t*-Pyrazolon auf 130°.

Aus Alkohol orangerothe Prismen, die bei 107° schmelzen. Die Schwefelsäurelösung der Krystalle erscheint braun, auf Wasserzusatz gelb.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 720, 2138, 1184.

<sup>2)</sup> Der Kürze halber bezeichne ich das (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon als *t*-Pyrazolon (technisches Pyrazolon).

0.211 g Sbst.: 0.576 g CO<sub>2</sub>, 0.1089 g H<sub>2</sub>O. — 0.1724 g Sbst.: 14.4 ccm N (16°, 714 mm).

Gef. C 74.35, H 5.73, N 9.13.

(4')-Aethoxy-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon,

entstanden durch Erhitzen molekularer Mengen von t-Pyrazolon und *p*-Aethoxybenzaldehyd. Aus verdünntem Eisessig orangerothe Nadeln, die bei 130° schmelzen.

0.2152 g Sbst.: 0.5862 g CO<sub>2</sub>, 0.1268 g H<sub>2</sub>O. — 0.1488 g Sbst.: 12 ccm N (10.5°, 719 mm).

Gef. C 74.29, H 6.54, N 9.10.

(4')-Methoxy-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon.

(Anisal-Phenylmethylpyrazolon.)

Erhitzt man molekulare Mengen t-Pyrazolon und Anisaldehyd, so bildet sich nach dem Erkalten eine rothe Schmelze. Aus ihrer alkoholischen Lösung fallen zunächst wohl ausgebildete, orangefarbige, nadelförmige Krystalle aus, und später setzen sich auf dem Boden des Krystallisationsgefäßes in rosettenförmiger Anordnung weisse Krystalle ab. Die Trennung geschieht am besten durch Digeriren mit kaltem Benzol, von dem der rothe Körper leicht aufgenommen wird.

Nach dem Abdunsten des Benzols behandelt man den rothen Rückstand mit verdünnter, warmer Natronlauge, in welcher derselbe unlöslich ist, während allfällige beigemengte Spuren des weissen Körpers in Lösung gehen. Der auf diese Weise gereinigte, rothe Körper, das Anisal-Phenylmethylpyrazolon, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 128.5°. Die geringe Menge des weissen Körpers war für eine Untersuchung unzulänglich; aus Alkohol krystallisirt, schied er sich in weissen Nadelchen ab, die unter Gasentwicklung bei 148° schmolzen.

0.1567 g Sbst.: 0.4247 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O. — 0.1799 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 722.5 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.96, H 5.47, N 9.59.

Gef. » 73.91, » 5.99, » 9.70.

Das Anisal-Phenylmethylpyrazolon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Im Gegensatze zum *o*- und *m*-Oxybenzaldehyd vereinigt sich die *p*-Verbindung beim Erhitzen mit t-Pyrazolon glatt zu dem

(4')-Oxy-(1)-phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon,

das zuerst aus Eisessig und dann aus Alkohol krystallisirt, orange-gelbe Nadeln darstellt, die bei 226° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe lösen.

0.1820 g Sbst.: 0.4888 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O. — 0.12 g Sbst.: 11 ccm N (14.5°, 711 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.38, H 5.03, N 10.07.

Gef. » 73.20, » 5.11, » 10.10.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn molekulare Mengen der beiden Componenten in Alkohol gelöst, mit 10-proc. Natronlauge vermischt werden. Säuert man nach 24 Stdn. die dunkelrothe Lösung mit verdünnter Salzsäure an, so fällt, neben einem orangefelben Körper, in sehr kleiner Menge noch ein weisser, nadelförmiger aus; durch Digeriren mit kaltem Aether, von dem die gelbe Verbindung leicht aufgenommen wird, werden Beide getrennt. Die Analyse und der Schmelzpunkt (226°) bestätigen die Identität des orangefelben Körpers mit dem durch Erhitzen dargestellten

(4')-Oxy-(1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon.

0.1634 g Sbst.: 0.4392 g CO<sub>2</sub>, 0.0753 g H<sub>2</sub>O. — 0.1226 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 722.3 mm).

Gef. C 73.30, H 5.12, N 10.24.

Die Acetylverbindung, wiederholt aus Aether krystallisirt, stellt hellroth gefärbte Nadeln dar, die bei 137° schmelzen.

0.1902 g Sbst.: 0.4978 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O. — 0.1815 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 715 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.25, H 5.00, N 8.75.

Gef. » 71.37, » 5.23, » 8.82.

Der weisse Körper konnte aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden.

(3', 4')-Dioxybenzal-(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3')-methylläther.

(Gemeinsam mit Hrn. Liciński.)

Werden molekulare Mengen t-Pyrazolon und Vanillin im Oelbade so lange auf 140° erhitzt, bis die flüssige Masse erstarrt, so erhält man nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol ziegelrothe Blättchen, aus Aether prachtvoll glänzende, rothe Prismen, die bei 169° schmelzen. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich und wird von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen.

0.2270 g Sbst.: 0.5826 g CO<sub>2</sub>, 0.1108 g H<sub>2</sub>O. — 0.2348 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 715.9 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.13, H 5.19, N 9.09.

Gef. » 69.99, » 5.42, » 9.23.

Die Acetylverbindung dieses Indogenides krystallisirt aus Alkohol in langen, ziegelrothen, seidenglänzenden Nadeln. Schmp. 143—144°.



$C_{28}H_{26}N_4O_4$ . Ber. C 69.70, H 5.39, N 11.61.  
Gef. » 70.11, » 5.70, » 11.81.

Lösung in concentrirter Schwefelsäure orangeroth.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen kann der rothe Körper leicht in den gelben übergeführt werden, und umgekehrt.

Wird der rothe Körper mit Phenylmethylpyrazolon erhitzt, so erhält man aus der aus Alkohol umkrystallisirten Schmelze den bei 209° schmelzenden

(3'4')-Dioxybenzal-bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3')-methyläther.

Wird hingegen diese Verbindung mit Vanillin kurze Zeit auf 140° erhitzt, so färbt sich dieselbe momentan roth. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt der Körper bei 169° und erweist sich identisch mit dem

(3'4')-Dioxybenzal-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3')-methyläther.

Auch durch Condensation mit Natronlauge entstehen die beiden erwähnten Körper.

1 Th. Vanillin und 1 Th. Phenylmethylpyrazolon wurden in 10 Th. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 5 Th. 30-procentiger Natronlauge versetzt. Die Lösung färbte sich rothbraun. Nach 24 Stdn. wurde dieselbe in verdünnte Salzsäure gegossen, die sich abscheidenden Klumpen wurden nach kurzer Zeit ganz fest und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das Gemisch beider Körper wurde in der früher besprochenen Weise durch Aether getrennt und die Körper selbst wurden durch ihren Schmelzpunkt sicher identificirt. Durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen molekularer Mengen Piperonal und Phenylmethylpyrazolon auf 130—140° entsteht der

(3'4')-Dioxybenzal-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3'4')-methylenäther,

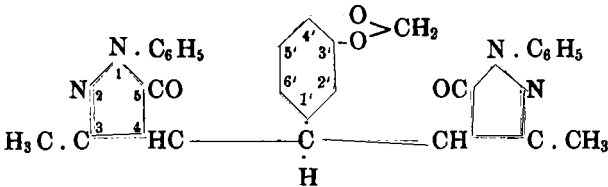
der durch Krystallisation aus Eisessig und dann aus Alkohol in schönen, glänzenden, ziegelrothen Nadeln erhalten wurde, die bei 166—167° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe lösen.

0.2708 g Sbst.: 0.6980 g  $CO_2$ , 0.1178 g  $H_2O$ . — 0.2490 g Sbst.: 21.3 ccm N (17°, 720.2 mm).

$C_{18}H_{14}N_2O_3$ . Ber. C 70.58, H 4.57, N 9.15.  
Gef. » 70.29, » 4.83, » 9.37.

Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Phenylmethylpyrazolon und 1 Mol.-Gew. Piperonal etwa 5 Minuten auf 120°, so entsteht der

(3'4')-Dioxybenzal-bis-(1)-phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon-(3'4')-methylenäther.



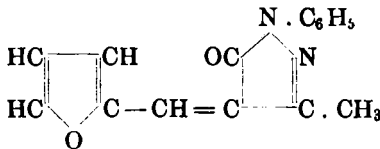
Der Körper wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen Nadelchen erhalten, die bei 143° unter Gasentwicklung schmelzen. Lösung in concentrirter Schwefelsäure röthlich-gelb.

0.1916 g Sbst.: 0.4899 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O. — 0.2741 g Sbst.: 29.7 ccm N (24°, 714.9 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.  
Gef. » 69.73, » 5.29, » 11.64.

Anschliessend an die Aether aromatischer Aldehyde haben wir noch das Furfurol in den Kreis unserer Untersuchung gezogen.

Furfural-Phenylmethylpyrazolon,



Furfurol und t-Pyrazolon reagiren bereits in der Kälte; beim Mischen der Componenten tritt Rothfärbung ein. Erwärmt man die Mischung auf dem Wasserbade, so geht das Phenylmethylpyrazolon in Lösung und diese bräunt sich nach kurzer Zeit, woran man das Ende der Reaction erkennt. Die erstarrte Masse krystallisirt aus Alkohol in violet gefärbten Nadeln, die bei 111—112° schmelzen. Diese lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe; auf Wasserzusatz geht dieselbe zuerst in Grün, dann in Violet und schliesslich in Schwachblau über.

0.1944 g Sbst.: 0.5108 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O. — 0.1691 g Sbst.: 18.2 ccm N (20.5°, 712.9 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.42, H 4.75, N 11.11.  
Gef. » 71.66, » 5.09, » 11.55.

Durch 6-stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Furfural-Phenylmethylpyrazolons mit t-Pyrazolon bildet sich das

**Furfural-bis-Phenylmethylpyrazolon,**

welches sich nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung ausscheidet. Dasselbe, mehrmals aus Alkohol krystallisirt, stellt kleine, schwach braun gefärbte Prismen dar, die, mit ihren Spitzen zusammen stossend, prachtvolle Rosetten bildeten. Schmp. 172—173°.

Bemerkenswerth sind die Farbenreactionen, welche der Körper beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure zeigt; die Krystalle färben sich prächtig blau, während die Lösung grün erscheint und bald in Grüngelb übergeht.

0.228 g Sbst.: 0.5904 g CO<sub>2</sub>, 0.1152 g H<sub>2</sub>O. — 0.1842 g Sbst.: 22.3 ccm N (16.5°, 717.1 mm).

C<sub>35</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.42, H 5.16, N 13.14.

Gef. • 70.62, • 5.61, • 13.32.

Das Furfural-bis-Phenylmethylpyrazolon kann durch Kochen mit Furfurol sehr leicht in das Furfural-Phenylmethylpyrazolon übergeführt werden.

Hrn. Professor Dr. v. Kostanecki danke ich herzlich für die stets gewährte Unterstützung.

Bern, Universitätslaboratorium.

**143. Julius Schmidt: Ueber die elektrolytische Oxydation von Ketoximen — eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen.**

[Mittheilung aus dem chemisch-technolog. Laboratorium der K. Technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Unsere Kenntniss der aliphatischen Nitrosoverbindungen ist bisher auf eine verhältnissmässig geringe Zahl von Individuen beschränkt geblieben, wohl deshalb, weil nur wenige Methoden zur Gewinnung dieser interessanten Körperklasse zur Verfügung stehen.

V. Meyer<sup>1)</sup> hat sich lange vergebens bemüht, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete Körper der aliphatischen Reihe fette Nitrosoverbindungen zu erhalten.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroparaffine lieferte ihm dann die Pseudonitrole<sup>2)</sup> — die ersten Repräsentanten aliphatischer Nitrosoverbindungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 3067; 16, 610; 21, 1293.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 175, 120.