

228. Fr. Pröscher: Ueber eine neue Synthese der Methylrubazonsäure.

(Eingegangen am 4. April 1902.)

In Band 34, 2737 [1901] dieser Berichte bringt Jaffé eine Mittheilung über einen rothen Farbstoff, der nach der Einnahme von Pyramidon im Urin auftritt. Jaffé hat nachgewiesen, dass derselbe ein Pyrazolonderivat ist, und die von Knorr entdeckte und genauer beschriebene Rubazonsäure¹⁾ darstellt. Im Folgenden möchte ich eine bis jetzt noch nicht beschriebene Darstellungsmethode der Methylverbindung der Rubazonsäure mittheilen, die vielleicht einiges Interesse haben dürfte.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung derselben dient Nitrosoantipyrin und Phenylmethylpyrazolon. Condensirt man monomolekulare Mengen beider Substanzen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so tritt nach kurzer Zeit die Reaction ein, indem die grüne Farbe der Lösung in dunkelpurpurroth umschlägt. Die Umsetzung ist nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Zur Gewinnung des Farbstoffes giesst man die alkoholische Lösung in schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser, wobei die Methylrubazonsäure sich in rothen Flocken abscheidet. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser ist dieselbe analysenrein.

$C_{21}H_{23}O_2N_5$. Ber. C 67.13, H 5.34, N 18.74.

Gef. » 67.20, » 5.24, » 18.67.

Die Methylrubazonsäure ist in Wasser, Benzol, Aether und verdünnten Säuren unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform. In verdünntem Ammoniak und Alkalien löst sie sich mit prachtvoll dunkelpurpurrother Farbe auf. In krystallisirter Form konnte sie nicht erhalten werden.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Körper in Amidophenylmethylpyrazolon (Amidoantipyrin) und das von Knorr und Pschorr entdeckte Phenylmethylketopyrazolon gespalten. Unabhängig von mir wurde das gleiche Diketon der Pyrazolonreihe bei der Spaltung des aus der Condensation von Nitrosodimethylanilin und Phenylmethylpyrazolon entstehenden Farbstoffes von F. Sachs und H. Barschall²⁾ erhalten.

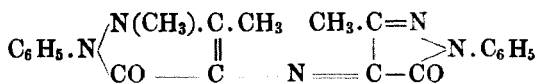
Im Hinblick auf die Entstehungsweise, welche eine Uebertragung der von P. Ehrlich und F. Sachs gefundenen Condensation von aromatischen Nitrosobasen mit Methylenverbindungen³⁾ auf das Nitrosoantipyrin darstellt, ferner in Berücksichtigung der Analysenresultate,

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 192.

²⁾ Diese Berichte 34, 3051 [1901].

³⁾ Diese Berichte 32, 2341 [1899].

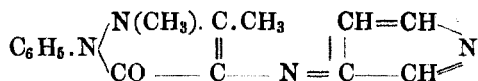
der Eigenschaften und der Spaltung des Körpers kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Verbindung die Methylrubazonsäure darstellt, welcher die Constitution



zukommt.

Die Methylrubazonsäure wird bereits kurz in der Dissertation Pschorr's (Jena 1894, S. 26) erwähnt, er erhielt sie aus Amidoantipyrin und der Bisulfitverbindung des Phenylmethylketopyrazolons als amorphe, nicht analysirte Masse.

Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass das Nitrosoantipyrin auch sonst leicht zur Erzeugung von Indaminfarbstoffen verwendet werden kann. So vereinigt es sich leicht mit Pyrrol zu einem Farbstoff, dem wohl die Constitution



zukommen dürfte. Sehr glatt vereinigt es sich ferner z. B. mit Toluylendiamin zu einem Farbstoff von stumpfer, rother Nuance.

Frankfurt a. M. Kgl. Institut für experimentelle Therapie.

229. Franz Sachs und Hermann Barschall: Ueber Ketopyrazolone.

(Erste Mittheilung.)

[Aus dem ersten chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1902.)

Im Anschluss an die vorhergehende Arbeit von Hrn. F. Pröscher theilen wir hier kurz unsere Ergebnisse über eine neue Darstellung von *o*-Diketonen der Pyrazolreihe mit. Wir bedienten uns hierzu, wie schon im vorigen Jahre angedeutet wurde¹⁾, der auch bei der Darstellung des Triketopentans von uns angewandten Methode zur Ueberführung von Methylengruppen in Ketogruppen, indem wir Phenylmethylpyrazolon in alkoholischer Lösung mit Nitrosodialkylanilinen condensirten und das entstandene Reactionsproduct mit Mineralsäuren

¹⁾ Diese Berichte 34, 3051 [1901].