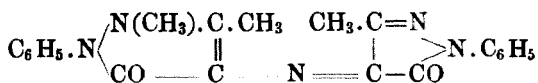


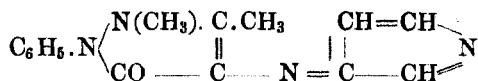
der Eigenschaften und der Spaltung des Körpers kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Verbindung die Methylrubazonsäure darstellt, welcher die Constitution



zukommt.

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

Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass das Nitrosoantipyryn 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.)

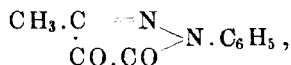
[Aus dem ersten chemischen Institute der Universität Berlin.]

(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 wurde<sup>1)</sup>, 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

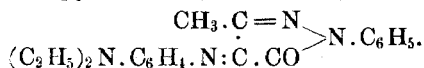
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3051 [1901].

spalteten. Wir erhielten so in glatter Weise und ausgezeichneter Ausbeute das 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolon-(5),



welches bereits von Pschorr und Knorr untersucht, aber in der periodischen Literatur von ihnen noch nicht ausführlich beschrieben worden ist<sup>1)</sup>. Sie erhielten dieses Diketon, indem sie Phenylmethylpyrazolon mit salpetriger Säure in die Isonitrosoverbindung überführten, diese mit Zinn und Salzsäure zum Amin reducirten und das Amidophenylmethylpyrazolon mit Eisenchlorid oxydirten. Die Ausbeute liess zu wünschen übrig, indem bei der Oxydation stets etwas Rubazonsäure gebildet wurde. Die Isolirung des Diketons, des Isatins der Pyrazolonreihe, geschah mittels der Bisulfitverbindung. Das Ketopyrazolon, welches wir erhielten, stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Knorr und Pschorr beschriebenen überein.

Nitrosodiäthylanilin und 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5):*p*-Diäthylamidoanil des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon(5)-ketons(4),



Je 3 g Nitrosodiäthylanilin und Phenylmethylpyrazolon, welches uns von der Direction der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir ihnen auch hier bestens danken, wurden in je 25 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst. Zu jeder der beiden Lösungen giebt man einige Cubikcentimeter Sodalösung. Man erhitzt die Lösung des Nitrosodiäthylanilins zum Sieden, entfernt die Flamme und fügt unter Umschütteln langsam die andere Lösung hinzu. Die Masse bleibt freiwillig weiter im Sieden und färbt sich intensiv dunkelroth. Wenn alles Pyrazolon hinzugegeben ist, kocht man noch einmal auf und lässt dann 24 Stunden im Eisschrank stehen. Hierbei scheidet sich das Condensationsproduct aus. Es bildet grosse, schwarzgrüne Krystalle mit prächtig smaragdgrünem Reflex. Schmp. 117°. Lösung in Alkohol prachtvoll kirschroth, sehr intensiv, färbt Wolle und Seide violettrosa.

0.1904 g Sbst.: 28.5 ccm N (22°, 760.5 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{ON}_4$ . Ber. N 16.79. Gef. N 17.09.

*p*-Dimethylamidoanil des Phenylmethylpyrazolonketons.

3 g Nitrosodimethylanilin und 3.5 g Phenylmethylpyrazolon werden in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, condensirt. Das

<sup>1)</sup> Pschorr, Inaug.-Diss. Jena 1894. Ann. d. Chem. 238, 194.

Product bildet kleine, schwarzgrüne Krystalle mit grünem Reflex, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Schmp. 187°; schwerer löslich als die Diäthylverbindung.

0.1900 g Sbst.: 0.4911 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 70.59, H 5.90.

Gef. » 70.50, » 5.95.

### 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-Pyrazolon(5).

Eines der beiden Condensationsproducte wird in viel Aether gelöst und die Lösung im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Die Schwefelsäure wird alsdann abgelassen und die ätherische Lösung verdampft. Es hinterbleibt eine dunkle Schmiere, welche bald erstarrt. Nach dem Sublimiren oder Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man broncefarbene, glänzende Krystalle, welche bei 119° schmelzen.

0.1936 g Sbst.: 0.4496 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.83, H 4.27.

Gef. » 63.38, » 4.08.

Das Diketon bildet mit Wasser ein Hydrat vom Schmp. 71°, ein Oxim vom Schmp. 157° und ein Phenylhydrazon, welches bei 155° schmilzt. Diese drei Verbindungen sind bereits von Pschorr<sup>1)</sup> beschrieben worden. Beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol erhält man eine intensive, grüne Färbung. Mit *o*-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung entsteht ein Azin vom Schmp. 225°, welches zinnberroth ist und sich in concentrirter Schwefelsäure mit ausserordentlich intensiver, kornblumenblauer Farbe löst.

Die Untersuchung wird auf andere Pyrazolonderivate ausgedehnt.

## 230. Frédéric Réverdin und Pierre Crépieux: Darstellung und Nitrirungsversuche einiger Derivate des Toluol-*p*-sulfochlorids<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 5. April 1902.)

Bei Gelegenheit der Untersuchungen, welche kürzlich veröffentlicht wurden<sup>3)</sup>, hatten wir beobachtet, dass das Toluol-*p*-sulfonanilid bei der Nitrirung sich anders verhält als das Acetanilid, derart, dass sich sofort selbst bei Einwirkung von Salpetersäure der  $D = 1.34$  ein

<sup>1)</sup> Dissert. Jena 1894, S. 23—25.

<sup>2)</sup> Der grösste Theil dieser Untersuchungen wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Dörr ausgeführt, wofür wir ihm unseren Dank ausdrücken.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2996 [1901].