

## 22. A. Michaelis:

## Ueber die Nitroso- und Azo-Verbindungen der 3-Pyrazolone.

(Vorläufige Mittheilung.)

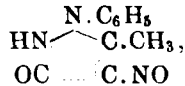
[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 20. December 1904.)

Während die 5-Pyrazolone sehr eingehend untersucht sind, waren bis jetzt die 3-Pyrazolone nur wenig bekannt, da sie viel schwerer als die erstgenannten Pyrazolone zu erhalten sind. Durch die im hiesigen chemischen Institut ausgearbeitete schöne Methode von C. Mayer ist das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon jetzt ein leicht zugänglicher Körper geworden, und ebenso lassen sich nach weiteren, von J. Behrens und A. Drews hier ausgeführten Untersuchungen zahlreiche andere 3-Pyrazolone nach derselben darstellen. Aus einer ausführlichen Abhandlung über diese 3-Pyrazolone, die an anderer Stelle erscheinen wird, möchte ich vorläufig Folgendes mittheilen:

In allen 3-Pyrazolonen lassen sich leicht in 4-Stellung Substituenten einführen. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Eisessig- oder Chloroform-Lösung der 3-Pyrazolone entstehen leicht gut krystallisirende Halogenderivate; durch Natriumnitrit in saurer Lösung, wenigstens bei den 3-Pyrazolonen, die in 5-Stellung Methyl enthalten, Nitrosoverbindungen, die eine intensiv grüne Farbe besitzen, ähnlich den Nitrosoderivaten der Antipyridine.

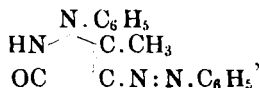
Das 1-Phenyl-5-methyl-4-nitroso-3-pyrazolon,



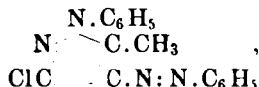
wird erhalten, indem man eine Eisessiglösung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons mit einem kleinen Ueberschuss von Natriumnitrit versetzt und die dunkel gewordene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich dann als krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende Masse aus, die am besten aus Essigester umkrystallisirt wird. Sie bildet dann grüne, derbe Nadeln, schmilzt unscharf bei 159° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Aufschäumen. Durch reducirende Substanzen wird sie in saurer Lösung sofort entfärbt und augenscheinlich in eine noch nicht untersuchte Amidoverbindung übergeführt.

Durch die Bildung dieser Nitrosoverbindung unterscheidet sich das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon charakteristisch von dem isomeren 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, das, wie Knorr nachgewiesen hat, durch salpetrige Säure in eine rothe Isonitrosoverbindung übergeht.

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die alkalische Lösung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons entsteht ferner leicht eine Azoverbindung,



welche dunkelgelbe, goldglänzende Blättchen bildet und bei 99—100° schmilzt. Während man bekanntlich die Azoverbindung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons auch als Phenylhydrazon auffassen kann, liegt in dieser Verbindung sicher ein Azokörper vor, da in 4-Stellung nur ein Wasserstoffatom vorhanden ist. Durch Phosphoroxchlorid wird dieser Azokörper in ein 3-Chlorpyrazol,



übergeführt, in welchem das Chloratom viel fester als in dem entsprechenden 5-Chlorpyrazol-4-azobenzol gebunden ist. Durch Reduction in saurer Lösung geht diese Verbindung in eine farblose Substanz über, wahrscheinlich in dieselbe Amidoverbindung, wie man sie aus der Nitroverbindung erhält.

Die weitere Untersuchung aller hier beschriebenen und angedeuteten Körper behalte ich mir vor.

### 23. Felix B. Ahrens: Ueber $\gamma$ -Methyl-pyridin.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 21. December 1904.)

Das  $\gamma$ -Methylpyridin war bisher sehr schwer zugänglich und ist deshalb noch wenig untersucht worden. Im Folgenden beschreibe ich ein Verfahren, welches geeignet ist,  $\gamma$ -Picolin in grösseren Mengen zu gewinnen. Als Ausgangsmaterial dient das von der Fabrik für Theerproducte in Erkner in den Handel gebrachte » $\beta$ -Picolin«; aus demselben werden zunächst mit einem 14-kugeligen Le Bel-Aufsatz alle bis 140° siedenden Antheile langsam abdestillirt; die höher siedenden Basen werden allmählich und unter Umschütteln in die berechnete Menge 30 proc. alkoholischer Salzsäure eintropfen gelassen. Es krystallisirt aus dieser Lösung in weissen Nadeln das Chlorhydrat des  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-pyridins aus; dasselbe wird abgenutzt und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen. Die alkoholische Lösung mit Waschkohol wird so scharf wie möglich auf dem Wasser-