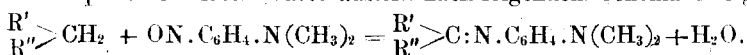


92. Franz Sachs¹ und Paul Alsleben: Kondensationen von Nitrosoverbindungen der Pyrazolreihe.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Januar 1907.)

Vor acht Jahren fanden Ehrlich und Sachs¹⁾ eine Reaktion des Nitroso-dimethylanilins auf, welche sich in der Zwischenzeit als recht fruchtbar erwiesen hat. Bringt man diese Base in alkoholischer Lösung mit einer reaktionsfähigen Methylen- oder Methylverbindung bei Gegenwart von Alkali oder alkalisch reagierenden Körpern zusammen, so wandelt sich die grüne Farbe der Lösung mehr oder weniger rasch in rot, braun oder violett um, während Kondensation der Komponenten unter Wasseraustritt nach folgendem Schema erfolgt:



Die hierbei entstehenden, zur Klasse der Azomethine gehörigen Farbstoffe zeichnen sich meist durch gutes Krystallisationsvermögen aus. Sie weisen ferner die Eigentümlichkeit aller derjenigen Substanzen auf, die eine C:N-Gruppe im Molekül enthalten, d. h. sie sind gegen warme Mineralsäuren unbeständig und werden durch sie unter Wasseraufnahme gespalten. Diese Wasseranlagerung erfolgt stets in der Weise, daß sich Sauerstoff an Kohlenstoff, die Wasserstoffatome an den Stickstoff begeben. Da in den Ausgangsmaterialien die Anordnung eine grade umgekehrte ist, war durch diese Reaktion eine Methode gegeben, Methylenderivate in Ketone, Methylverbindungen in Aldehyde zu verwandeln. Durch Benutzung dieses Verfahrens haben Sachs und seine Schüler eine Reihe interessanter Körper erhalten und beispielsweise das Triketopentan, das Phenyltriketobutan, den 2.4-Dinitro- und den 2.4.6-Trinitrobenzaldehyd gewinnen können.

In der gleichen Weise wie das Nitrosodimethylanilin reagierten, wie Sachs und Bry²⁾ zeigten, auch Nitroso-phenol und Nitrosobenzol. Mit Ausnahme des Nitroso-antipyridins, für das Pröscher³⁾ eine analoge Reaktion fand, waren außerhalb der Benzolreihe bisher keine solche Kondensationen von Nitrosoverbindungen bekannt. Deshalb untersuchten wir, ob sich etwa die tertiären Nitrosokörper der Pyrazolreihe ähnlich verhalten würden, und erhielten hierbei in der Tat mit Leichtigkeit positive Resultate.

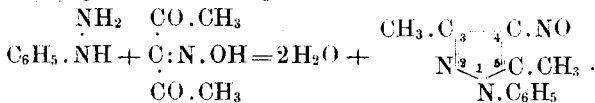
Die Substanzen, welche wir hierzu als Ausgangsmaterialien brauchten, sind neuerdings leicht zugänglich geworden.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2341 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 498 [1901].

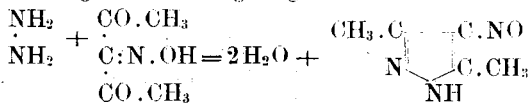
³⁾ Diese Berichte **35**, 1486 [1902].

Gelegentlich seiner Arbeit über Diazoanhydride fand nämlich L. Wolff¹⁾, daß bei der Einwirkung von Isonitroso-acetylaceton auf Hydrazinsulfat oder salzsaures Phenylhydrazin Ringschluß eintrat und Nitrosopyrazole entstanden, die die Nitrosogruppe in 4-Stellung enthielten.

Die Reaktion vollzieht sich unter zweimaligem Wasseraustritt — auch das Wasserstoffatom der Isonitrosogruppe tritt hierbei in Tätigkeit — nach folgender Gleichung:



Auch bei der Kondensation von Isonitroso-acetylaceton mit Hydrazin entsteht kein Isonitrosopyrazol, was doch eigentlich zu erwarten war; dies lehrt, daß die Neigung zur Bildung eines solchen Systems im vorliegenden Falle gering ist.



Wir haben nun zunächst die oben erwähnten Versuche fortgesetzt und sie einerseits auf Isonitroso-benzoylaceton ausgedehnt — übrigens erwähnt auch Wolff²⁾ schon ein Nitrosopyrazol, das er bei der Einwirkung dieses Isonitrosokörpers auf Hydrazinsulfat erhielt —, andererseits zogen wir Derivate des Phenylhydrazins, wie Brom- und Nitrophenylhydrazin, dann auch Tollyhydrazin und Phenylhydrazinsulfosäure in den Kreis unserer Untersuchungen. Schließlich ließen wir auch Semicarbazid auf die beiden Isonitrosodiketone einwirken. In allen diesen Fällen erhielten wir grün gefärbte Nitrosopyrazole; nur eins davon machte eine Ausnahme: das von Wolff³⁾ dargestellte 4-Nitroso-3.5-dimethylpyrazol ist dunkelblau gefärbt.

Die Darstellungsweise ist im großen und ganzen immer dieselbe. Die eine, vom Hydrazin abgeleitete Komponente wird in Wasser resp. Essigsäure oder Eisessig gelöst; hierzu gibt man das Isonitrosoacetylaceton am besten in konzentrierter, wäßriger Lösung, das Isonitrosobenzoylaceton dagegen entweder in festem Zustande oder in verdünnt-essigsaurer Lösung. Man arbeitet gewöhnlich in der Kälte; mitunter tritt aber die Kondensation erst bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme ein. Je niedriger man die Temperatur wählen kann, desto besser ist die Ausbeute, desto geringer ist die Neigung zur Bildung von Nebenprodukten. Zuweilen bilden sich nämlich solche, so bei der Einwirkung von Isonitrosobenzoylaceton auf Nitrophenylhydrazin

¹⁾ Wolff, Ann. d. Chem. **325**, 191 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. **325**, 194.

³⁾ Ann. d. Chem. **325**, 193.

der Hauptsache nach das entsprechende Monophenylhydrazon des Isonitrosodiketons und bei der Einwirkung von Isonitroso-acetylaceton auf Semicarbazid das entsprechende Monosemicarbazon. Die beiden gesuchten Nitrosopyrazole ließen sich hier nur in geringerer Ausbeute gewinnen.

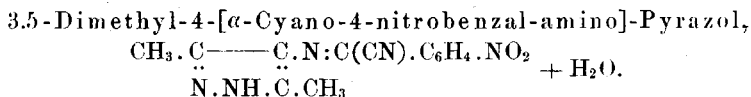
Ob überhaupt die Bildung eines solchen eingetreten ist, läßt sich leicht an dem Farbenumschlag in grün erkennen, den die nur schwach oder garnicht gefärbten Lösungen der Komponenten erleiden. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann das Nitrosopyrazol und eventuell auch das Nebenprodukt ab. Die vorliegenden Nitrosoverbindungen sind sehr beständige Körper; an der Luft sind sie irgend welchen Zersetzungen nicht unterworfen. Eine Ausnahme machen die durch Einwirkung von Isonitrosoacetylaceton und Isonitrosobenzoylaceton auf Phenylhydrazinsulfosäure oder deren Natriumsalz erhältlichen Verbindungen; sie sind scheinbar nur in Lösung vorübergehend existenzfähig.

Diese Nitrosoverbindungen verhalten sich in ihren Eigenschaften dem Nitrosodimethylanilin sehr ähnlich. Bei längerer Einwirkung von alkoholischem Alkali gehen sie beispielsweise in die entsprechenden Azoxyderivate über; sie lassen sich reduzieren, wenn auch die Reduktionsprodukte schwer zu fassen sind, und sie kondensieren sich mit »sauren« Methylenverbindungen. Von derartigen Kondensationsprodukten haben wir seiner Eigenschaften wegen meist das Derivat des Nitrobenzylcyanides dargestellt; auch das Azomethin aus Dinitrotoluol haben wir wiederholt zur Charakterisierung der Nitrosokörper benutzt.

Die erhaltenen Produkte unterscheiden sich, wie übrigens auch schon die Nitrosokörper selbst, durch ihre Färbungen gut von einander; sie sind meist schwer löslich und gut krystallisierend und in ihren Eigenschaften den Kondensationsprodukten aus Nitrosodimethylanilin völlig entsprechend.

Experimenteller Teil.

1. Kondensationen von Nitroso-pyrazolen aus Isonitroso-acetylaceton.



Das von Wolff aus Isonitroso-acetylaceton¹⁾ und Hydrazin dargestellte 3.5-Dimethyl-4-Nitrosopyrazol wurde in alkoholischer Lösung

¹⁾ Wie der Isonitroso-acetessigester gibt auch, wie wir beobachteten, das Isonitrosoacetylaceton mit Eisenpulver eine intensiv blaue Färbung.

zu *p*-Nitrobenzyleyanid gegeben, welches in demselben Lösungsmittel gelöst war. Die Mengen beider Substanzen standen im Verhältnis ihrer Molekulargewichte. Beim Erhitzen ging die Farbe der Flüssigkeit von blau in grün über; auf Zusatz von Ammoniak trat allmählich Farbumschlag in braun ein, und bald fiel ein flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 74 % der Theorie. Zweimal aus Alkohol umkristallisiert, erhält man den Körper in feinen, verfilzten, chromgelben Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Dieses gibt er beim Erhitzen im Toluolbade ab und nimmt dabei eine orangerote Färbung an. Der Farbumschlag tritt zum Teil auch bei mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure ein. Der Körper ist löslich in Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos, auf Zusatz von Wasser fällt ein weißer Niederschlag aus. Mit alkoholischem Alkali bildet der Körper dunkelrote Salze. Nimmt man an Stelle von Ammoniak Piperidin zur Kondensation, so verfährt man am besten folgendermaßen: Zu einem innigen Gemisch beider Komponenten gibt man einen Tropfen Piperidin und erwärmt die Masse zunächst auf dem Wasserbade. Sie wird flüssig und erstarrt dann plötzlich unter Braunfärbung. Aus der Lösung in Eisessig scheidet sich dann der oben beschriebene Körper ab. Seine Farbe geht ebenfalls im Vakuum von gelb in rot über; er schmilzt scharf bei 229°.

Krystallwasserbestimmung:

0.4086 g Sbst. verloren bei 110° 0.024 g an Gewicht.

$C_{13}H_{11}O_2N_5 + H_2O$. Ber. H_2O 6.27. Gef. H_2O 5.88.

Die zur Bestimmung angewandte Substanz hatte durch mehrtägiges Stehen im Exsiccator eine schon etwas rote Färbung angenommen, also schon geringe Mengen Wasser verloren, daher der etwas zu kleine Wert.

0.0678 g Sbst.: 0.1352 g CO_2 , 0.0276 g H_2O . — 0.0930 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1164 g Sbst.: 24.4 ccm (17°, 751 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N_5 + H_2O$. Ber. C 54.35, H 4.53, N 24.38.

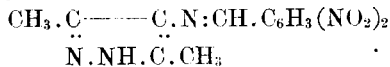
Gef. » 54.38, » 4.56, » 23.95, 24.02.

0.0881 g der wasserfreien Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N_5$. Ber. N 26.02. Gef. N 25.92.

Diese tritt jedoch nur in wäßriger, nicht aber in alkoholischer Lösung auf. Die Blaufärbung rührt jedenfalls von der Bildung eines Eisensalzes des Isonitrosodiketons her.

3.5-Dimethyl-4-[2.4-Dinitrobenzal-amino]-Pyrazol,



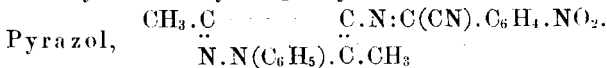
2.5 g des Dimethylnitrosopyrazols und 3.6 g Dinitrotoluol wurden mit 10 ccm Alkohol und 2½ g fester Soda 2 Stunden am Rückfußkühler zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung ging von blau durch grün in braunrot über. Allmählich begann sich aus der Flüssigkeit ein rotbrauner, krystallinischer Körper abzuscheiden. Beim Abkühlen mit Eis nahm die ganze Masse eine breiartige Konsistenz an. Nach dem Abpressen und Trocknen auf Ton ergab sich eine Ausbeute von fast 90 % an Rohprodukt. Der Körper ist löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit gelbbrauner Farbe aufgenommen. Er bildet ein purpurnes Kalium- und ein blaues Kupfersalz. Für die Analyse wurde er aus Alkohol umkrystallisiert: kleine, glänzende, rotbraune Stäbchen mit je einem Einschnitt an den beiden Enden; daneben erhält man auch hellgelbe, längliche, vierseitige Tafeln. Trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Äthylalkohol traten immer wieder beide Formen nebeneinander auf. Eine einheitliche Krystallisation wurde erzielt bei Anwendung von Methylalkohol; gelbbraune, zu Warzen vereinigte, sichelförmig gebogene Nadeln, die bei 195° in eine rote Modifikation übergangen; der Schmelzpunkt liegt bei 212°. Löst man diese Nadeln in Äthylalkohol und läßt letzteren verdunsten, so erhält man dunkelrote, 5 mm lange Nadeln.

0.1532 g Sbst.: 0.2787 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1876 g Sbst.: 40.6 ccm N (24.5°, 757 mm).

C₁₂H₁₁O₄N₅. Ber. C 49.82, H 3.46, N 24.22.

Gef. » 49.61, » 3.31, » 24.16.

3.5-Dimethyl-1-Phenyl-4-[α-Cyano-3-nitrobenzalamino]-



Das von Wolff aus Isonitroso-acetylaceton und salzsaurem Phenylhydrazin dargestellte 3.5-Dimethyl-1-phenyl-4-nitroso-pyrazol wurde mit Nitrobenzyl-cyanid in der bekannten Weise kondensiert. Schon in der Wärme fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert: orangerote, schief abgeschnittene, schimmernde Säulen vom Schmp. 160°. Ausbeute 80 % der Theorie. Der Körper ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in Alkohol, Äther, Petroläther, Eisessig, unlöslich in Wasser. Konzentrierte

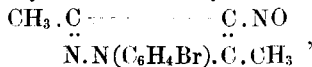
Schwefelsäure nimmt ihn mit intensiv gelber Farbe auf, die auf Wasserzusatz wieder verschwindet. Beim Erhitzen trübt sich die Lösung und scheidet einen weißen Niederschlag ab.

0.1544 g Sbst.: 0.3728 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 22.8 ccm N (19°, 766 mm). — 0.2146 g Sbst.: 37.4 ccm N (19.5°, 765 mm).

C₁₉H₁₅O₂N₅. Ber. C 66.11, H 4.35, N 20.29.

Gef. » 65.87, » 4.47, » 19.74, 20.10.

1-*p*-Bromphenyl-3.5-Dimethyl-4-Nitroso-Pyrazol,



5.7 g *p*-Bromphenyl-hydrazin wurden in verdünnter Essigsäure gelöst und die filtrierte Lösung durch Eis gekühlt. Hierzu wurde eine ebenfalls gekühlte, konzentrierte, wäßrige Lösung von 3.9 g Isonitrosoacetylaceton unter Umschütteln langsam zugegeben. Die Flüssigkeit nahm sofort eine grüne Farbe an und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem dicken, grünen Brei. Nach dem Absaugen und Trocknen betrug die Ausbeute an Rohprodukt fast 95 % der Theorie. Das Pyrazol ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Petroläther, worin es unlöslich ist. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit rubinroter Farbe aufgenommen; diese geht auf Zusatz von Wasser in ein leuchtendes Gelb über.

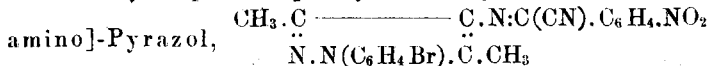
Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: grüne, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 122°.

0.1080 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 745 mm). — 0.1744 g Sbst.: 0.1140 g AgBr.

C₁₁H₁₀ON₃Br. Ber. N 15.00, Br 28.57.

Gef. » 14.98, » 28.31.

3.5-Dimethyl-1-*p*-Bromphenyl-4-[α -Cyano-4-nitrobenzal-



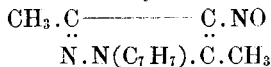
Bei der Kondensation der vorigen Substanz mit *p*-Nitrobenzylcyanid schied sich schon bei einem Kochen von 2—3 Minuten ein krystallinischer Körper ab. Ausbeute fast quantitativ. Der Körper ist in der Wärme ziemlich leicht löslich in Chloroform und Eisessig; sehr schwer löslich ist er in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit gelber Farbe auf; beim Erwärmen oder auf Wasserzusatz wird diese Lösung wieder farblos. Zwecks Analyse wurde der Körper in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung mit Methylalkohol ausgefällt: fächerartig angeordnete, sehr feine Nadelchen. Nach kurzer Zeit aber

(2—3 Minuten) zeigte sich das eigentümliche Phänomen, daß der eben noch krystallinische Körper in eine amorphe, chromgelbe Masse überging. Aus der Mutterlauge schieden sich jedoch nach eintägigem Stehen wieder die oben beschriebenen Nadelchen ab. Der Körper schmilzt unter Rotfärbung bei 218.5°.

0.1530 g Sbst.: 21.4 ccm N (18°, 768 mm).

C₁₉H₁₄O₂N₅Br. Ber. N 16.51. Gef. N 16.40.

1-*p*-Tolyl-3.5-Dimethyl-4-Nitroso-Pyrazol,



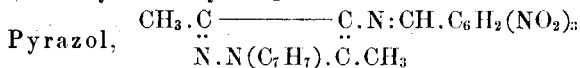
Aus 3.6 g *p*-Tolylhydrazin in essigsaurer Lösung in der Kälte und einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 3.9 g Isonitrosoacetylaceton fällt ein grüner Niederschlag aus. Zur Analyse zweimal aus Essigsäure umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet; glänzende, smaragdgrüne Nadeln vom Schmp. 109.5°.

Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich mit Ausnahme von Petroläther, worin er sehr schwer, und Wasser, worin er unlöslich ist. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit kirschroter Farbe aufgenommen.

0.1424 g Sbst.: 24 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₂H₁₃ON₃. Ber. N 19.53. Gef. N 19.45.

3.5-Dimethyl-1-Tolyl-4-[2.4.6-Trinitrobenzal-amino]-



Gibt man zu den vereinigten acetonischen Lösungen des oben beschriebenen Tolyipyrazols und 2.4.6-Trinitrotoluol einige Tropfen Natronlauge, so geht die grüne Farbe der Lösung nach einem Kochen von 2—3 Minuten in dunkelbraun über; in der Kälte schied sich dann der Körper als dicker Brei ab, der auf Ton abgepreßt und getrocknet wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol erhält man die Verbindung in seidenglänzenden, orangefarbenen, feinen Nadelchen vom Schmp. 235°.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich; nur von Benzol und Toluol wird sie in der Wärme gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf; beim Erwärmen oder auf Wasserzusatz wird die Lösung wieder farblos.

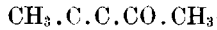
Gegen verdünnte Säuren ist der Körper sehr beständig, weder beim Kochen mit Salpeter- noch mit 40-prozentiger Schwefelsäure tritt Spaltung ein, denn beim Abkühlen fällt der ursprüngliche Körper wieder aus.

Falle trat jedoch die Reaktion — d. h. der Farbumschlag in dunkelbraun — erst nach längerem Kochen — ungefähr 10 Minuten — ein, und ebenso fiel der Körper erst nach längerem Stehen in der Kälte aus. Er wurde aus Eisessig umkrystallisiert und im Trockenschrank bei 100° getrocknet: seidensartig glänzende, orangefarbene, feine Nadelchen vom Schmp. 227°. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von Aceton, das ihn in der Wärme gut löst. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schwach gelber Farbe, welche auf Wasserzusatz oder beim Erwärmen wieder verschwindet. Mit Alkali bildet der Körper rotgefärbte Salze.

0.0930 g Sbst.: 21.2 ccm N (17°, 770 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_6$. Ber. N 26.92. Gef. N 26.80.

2) Monosemicarbazon des 3-Isonitroso-acetylacetons,



Der beim Auskochen mit Benzol (vergl. S. 671) zurückbleibende Körper ist das Semicarbazon. Zwecks Reinigung wurde es in Eisessig gelöst und aus dem Filtrat mit Wasser wieder ausgefällt, abgosaugt und bei 120° getrocknet; schön ausgebildete, lanzettartige, radial angeordnete, schmutzig gelbe Nadeln vom Schmp. 192.5°. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von Alkohol, worin er schwer, und von Eisessig, worin er in der Wärme gut löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit schwach gelber Farbe auf. Mit Alkali bildet er gelbe Salze, aus denen er durch Säuren wieder zurückgebildet wird.

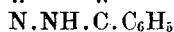
0.0934 g Sbst.: 0.1314 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . — 0.1078 g Sbst.: 27.6 ccm N (16°, 762 mm).

$C_6H_{10}O_3N_4$. Ber. C 38.70, H 5.37, N 30.10.

Gef. » 38.37, » 5.12, » 29.93.

Kondensation von Nitrosopyrazolen aus Isonitroso-benzoylacetone.

3-Methyl-5-Phenyl-4-Nitroso-Pyrazol,



13 g Hydrazinhydrat werden in Wasser gelöst und mit Soda neutralisiert. Gibt man hierzu 1 Mol.-Gew. Isonitroso-benzoylacetone (19.1 g) hinzu, so tritt zunächst eine grünliche Trübung auf, die beim Erhitzen stärker wird. Beim Abkühlen schied sich dann das Pyrazol als dunkelgrüne, amorphe Masse ab, die abgesaugt, getrocknet und dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde: dunkelgrüne, gezähnte Nadeln vom Schmp. 153° (unter Zersetzung). Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Äther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. Mit Alkali bildet er rotgefärbte Salze; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit dunkelroter Farbe.

0.1282 g. Sbst.: 0.3010 g CO₂, 0.0562 g. H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₀H₉ON₃. Ber. C 64.17, H 4.80, N 22.46.

Gef. » 64.03, » 4.91, » 22.42.

Besser geht die Kondensation, wenn man statt Hydrazinsulfat Hydrazinhydrat anwendet. Man verdünnt 1 Mol.-Gew. des letzteren mit Wasser und gibt die berechnete Menge Isonitroso-benzoylacetone zu. Es entsteht eine gelbe Lösung, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur intensiv grün färbt. Beim Erhitzen scheidet sich dann das grüne Nitrosopyrazol in einer Ausbeute von 95 % ab.

3-Methyl-5-Phenyl-4-[α -Cyano-5-nitrobenzal-aminol]-Pyrazol,

CH₃.C — C.N : C(CN).C₆H₄.NO₂

N.NH.C₆H₅

Bei der Kondensation von *p*-Nitrobenzyl-cyanid mit 3-Methyl-5-phenyl-4-nitroso-pyrazol geht die grüne Farbe der Lösung in rot über; beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem roten Kuchen. Das Reaktionsprodukt wurde auf Ton gestrichen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt zirka 70 %. Der Körper ist löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Essigäther, sehr schwer in Alkohol; unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. Er bildet purpurfarbene Alkalisalze. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit rötlicher Farbe, die aber beim Erwärmen verschwindet. Er wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert; schimmernde, gut ausgebildete, hellrote, rhombische Tafeln vom Schmp. 136°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab, daß der Körper bei der Krystallisation 1 Mol. Eisessig addiert hatte. Dieses verliert er beim längeren Erhitzen im Trockenschrank auf 130°. Hiermit ging Hand in Hand eine Farbenänderung von hellrot in ein leuchtendes Rot.

0.1282 g Sbst.: 20.4 ccm N (24°, 760 mm). — 0.4812 g Sbst. verloren bei 130° 0.0752 g an Gewicht.

C₁₈H₁₃O₂N₅, CH₃.COOH. Ber. N 17.91, CH₃.COOH 15.32.

Gef. » 17.76, » 15.62.

Analyse der auf 130° erhitzten Substanz.

0.1472 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 21.6 ccm N (24°, 760 mm).

C₁₃H₁₃O₂N₅. Ber. C 65.25, H 3.94, N 21.15.

Gef. » 65.03, » 4.08, » 21.00.

3-Methyl-5-Phenyl-4-[2,4-Dinitrobenzal-aminol]-Pyrazol.

CH₃.C — C.N : CH.C₆H₃(NO₂)₂

N.NH.C₆H₅

Molekulare Mengen 2,4-Dinitro-toluol und 3-Methyl-5-phenyl-4-nitroso-pyrazol wurden mit 10 ccm Alkohol und 2 g fester Soda am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde begann sich ein

brauner Körper abzuschneiden; er ist löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich im Wasser und Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit gelbbrauner Farbe aufgenommen. Seine Alkalisalze sind dunkelrot gefärbt.

Zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man ihn in schräg abgeschnittenen Säulen von gelbroter Farbe. Bei 130° nimmt er eine schön rote Färbung an und schmilzt bei 240°. Ebenso wie das vorige Kondensationsprodukt nimmt auch der vorliegende Körper beim Umkrystallisieren 1 Mol. Eisessig auf.

0.1370 g Sbst.: 20.6 ccm N (23°, 759 mm). — 0.4480 g Sbst. verloren bei 130° 0.0646 g an Gewicht.

$C_{17}H_{13}O_4N_5$, $CH_3.COOH$. Ber. N 17.03, $CH_3.COOH$ 14.42.

Gef. » 16.91, » 14.60.

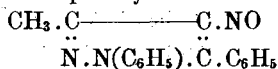
Die auf 130° erhitze Substanz gab bei der Analyse folgende Werte:

0.1318 g Sbst.: 23 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1508 g Sbst.: 0.3208 g CO_2 , 0.0482 g H_2O .

$C_{17}H_{13}O_4N_5$. Ber. C 58.12, H 3.70, N 19.94.

Gef. » 58.02, » 3.58, » 19.90.

3-Methyl-1.5-Diphenyl-4-Nitroso-Pyrazol,



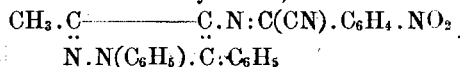
3 g Phenylhydrazin werden in ungefähr 50 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung 5 g Isonitroso-benzoylacetone langsam eingetragen. Unter schwacher Wärmetönung nimmt die anfangs gelbe Lösung eine grüne Farbe an und läßt nach kurzer Zeit einen gelblichgrünen Körper ausfallen; gleichzeitig beobachtet man eine lebhaft Gasentwicklung. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde der Körper in heißem Eisessig gelöst und aus der grünen Lösung mit Wasser wieder ausgefällt. Es entstehen hellgrüne, rhombische Tafeln vom Schmp. 137.5°. Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Wasser und Petroläther, worin er sich nicht löst; konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit dunkelroter Farbe auf.

0.1554 g Sbst.: 21.8 ccm N (22°, 758 mm). — 0.1054 g Sbst.: 0.2816 g CO_2 , 0.0474 g H_2O .

$C_{16}H_{13}ON_3$. Ber. C 73.00, H 4.94, N 16.00.

Gef. » 72.86, » 5.04, » 15.85.

1.5-Diphenyl-3-Methyl-4-[α -Cyano-4-nitrobenzal-amino]-Pyrazol,



Bei der Kondensation der eben beschriebenen Substanz mit *p*-Nitrobenzylcyanid tritt Farbenumschlag in gelbbraun ein. Beim Abkühlen mit Eis

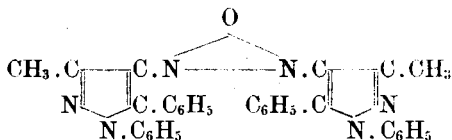
fällt dann in fast quantitativer Ausbeute die Anhydroverbindung aus. Sie ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper mit hellgelber Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser wird diese Lösung farblos. Zur Analyse wurde er aus Alkohol umkrystallisiert; ziegelrote Nadeln vom Schmp. 156°. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols krystallisiert er in sechsseitigen Prismen.

0.1466 g Sbst.: 0.3792 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 18.6 ccn N (24°, 757 mm).

C₂₄H₁₇O₂N₅. Ber. C 70.54, H 4.05, N 17.19.

Gef. » 70.76, » 4.15, » 17.20.

Azoxyverbindung aus 1,5-Diphenyl-3-Methyl-4-Nitroso-Pyrazol,



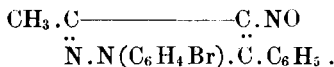
Gibt man zu einer alkoholischen siedenden Lösung des Nitrosopyrazols einige Tropfen Natronlauge, so geht die Farbe der Flüssigkeit von grün allmählich in rotbraun über. Nach ungefähr 5 Minuten tritt Abscheidung eines rotbraunen, krystallinischen Körpers ein. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, in der Wärme gut löslich in Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn in der Wärme mit gelbbrauner Farbe auf. Zwecks Analyse wurde der Körper in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung mittels Alkohol wieder ausgefällt; prächtig schimmernde, gezähnte, hellbraune Blättchen, vom Schmp. 211°.

0.1408 g Sbst.: 0.3870 g CO, 0.0618 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 21.6 ccn N (17°, 766 mm).

C₂₂H₁₆ON₆. Ber. C 75.25, H 5.10, N 16.47.

Gef. » 74.98, » 4.93, » 16.30.

1-*p*-Bromphenyl-5-Phenyl-4-Nitroso-Pyrazol,

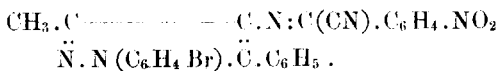


Das in normaler Weise in einer Ausbeute von ungefähr 80 % der Theorie erhaltene Kondensationsprodukt ist leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol und Äther, ebenso in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit tiefbrauner Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser in hellgelb übergeht. Zweimal aus Alkohol

unkrystallisiert: schimmernde, hellgrüne, vierseitige Tafeln mit abgeschrägten Ecken; Schmp. 130°.

0.1680 g Sbst.: 0.0934 g AgBr. — 0.2384 g Sbst.: 25.8 ccm N (19°, 756 mm).
 $C_{16}H_{12}ONr_3$. Ber. N 12.28, Br 23.40.
 Gef. » 12.37, » 23.75.

3-Methyl-5-Phenyl-1-*p*-Bromphenyl-4-[α -Cyan-
 4-nitrobenzal-amino]-Pyrazol,



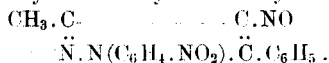
Kondensiert man das oben beschriebene Nitroso-pyrazol in der bekannten Weise mit *p*-Nitrobenzyl-cyanid, so erfolgt schon in der Wärme die Abscheidung eines roten krystallinischen Körpers. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Aceton, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit gelber Farbe auf, jedoch verschwindet diese auf Wasserzusatz. Für die Analyse wurde er aus Eisessig unkrystallisiert: zinnberote Rhomben vom Schmp. 194°.

0.1230 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 758 mm).
 $C_{24}H_{16}O_2N_5Br$. Ber. N 14.40. Gef. N 14.45.

Kondensation von Isonitroso-benzoylacetone mit p-Nitrophenyl-hydrazin.

Beim Erwärmen molekularer Mengen der beiden Komponenten in essigsaurer Lösung geht die anfangs rote Farbe der Flüssigkeit allmählich in gelbbraun über. Beim Abkühlen mit Eis gerann die ganze Masse zu einer dicken Gallerte, die beim Schütteln in einen schmutzig-gelben Niederschlag überging. Zugleich fiel in kleineren Mengen ein dunkelgrüner, krystallinischer Körper aus. Ein einfaches Mittel zur Trennung der beiden Reaktionsprodukte bietet sich in ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eisessig. Während der grüne Körper darin unlöslich ist, geht ersterer leicht in Lösung.

1-*p*-Nitrophenyl-3-Methyl-5-Phenyl-4-Nitroso-Pyrazol,

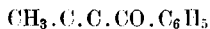


Erwärmt man das oben beschriebene Kondensationsprodukt kurze Zeit mit Eisessig, so erhält man einen dunkelgrünen Rückstand. Dieser stellt das gesuchte Pyrazol dar und entsteht bei der Kondensation nur in geringer Menge. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit bordeauxroter Farbe auf; beim Erwärmen oder auf Wasserzusatz wird die Lösung wieder farblos. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man ihn in olivgrünen Rhomben vom Schmp. 135°.

0.1192 g Sbst.: 0.2712 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.0954 g Sbst.: 15.6 ccm N (24°, 758 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₄. Ber. C 62.33, H 3.90, N 18.18.
Gef. » 62.16, » 3.92, » 18.26.

p-Nitrophenylhydrazon des 3-Isonitroso-Benzoylacetons,

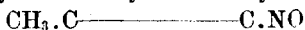


Behandelt man das Kondensationsprodukt, das aus Isonitroso-benzoyl-aceton und Nitrophenylhydrazin entsteht, in der Wärme mit Eisessig, so geht es zum größten Teil in Lösung. Das Filtrat wurde unter Eiskühlung mit Wasser versetzt. Hierbei fiel ein gelber Körper aus; dieser wurde abgesaugt und getrocknet. Er krystallisiert aus Methylalkohol in sechsseitigen, schimmernden, dunkelgelben Säulen, die bei 211° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab, daß das Monophenylhydrazon des Isonitroso-benzoylacetons vorlag. Der Körper ist in der Wärme löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Eisessig; in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und Wasser ist er unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit roter Farbe auf.

0.1190 g Sbst.: 0.2550 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 17.6 ccm N (24°, 757 mm).

C₁₆H₁₄O₄N₄. Ber. C 59.00, H 4.30, N 17.18.
Gef. » 59.12, » 4.29, » 17.00.

1-Carbaminyl-3-Methyl-5-Phenyl-4-Nitroso-Pyrazol,



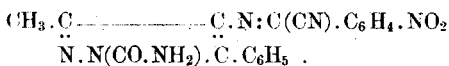
Aus 2.22 g Semicarbazid-chlorhydrat in konzentrierter wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat und einer essigsäuren Lösung von 3.84 g Isonitroso-benzoylacetone. Es tritt Grünfärbung ein, und bei gelindem Erwärmen besteht nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem dicken, grünen Brei. Für die Analyse wurde die Substanz zweimal aus Essigsäure umkrystallisiert und bei 100° getrocknet: grüne, feine Nadeln, die unter Zersetzung und Braunfärbung bei 128° schmelzen.

Sie ist in der Wärme gut löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser; von Petroläther wird sie garnicht gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit rubinroter Farbe auf.

0.1220 g Sbst.: 0.2560 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1172 g Sbst.: 24.2 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₁H₁₀O₂N₄. Ber. C 57.39, H 4.35, N 24.35.
Gef. » 57.23, » 4.45, » 24.18.

3-Methyl-1-Carbaminyl-5-Phenyl-4-[α -Cyano-4-nitrobenzal-
amino]-Pyrazol,

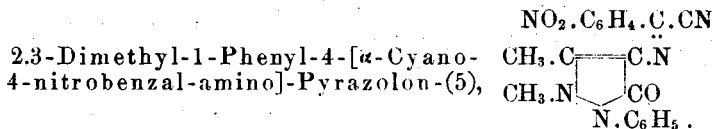


In üblicher Weise erhalten. In der Kälte ziemlich leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit weinroter Farbe auf, welche auf Wasserzusatz wieder verschwindet. Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus Alkohol umkrystallisiert: zinnoberrote, zu Warzen vereinigte, feine Nadelchen vom Schmp. 235°.

0.1486 g Sbst.: 27.2 cem N (17°, 770 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_6$. Ber. N 22.46. Gef. N 22.38.

III. Kondensation mit Nitroso-Antipyrin.



Die Kondensation von Nitroso-antipyrin mit *p*-Nitrobenzylcyanid erfolgte in der gewöhnlichen Weise. Die Anhydroverbindung schied sich schon beim Versetzen mit Ammoniak als brauner Niederschlag ab, der filtriert, getrocknet und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde: dünne, glänzende, gelbrote Blättchen vom Schmp. 270°.

Der Körper ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Aceton, schwer in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Äther und Wasser. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos.

0.1264 g Sbst.: 0.2917 g CO_2 , 0.0452 g H_2O . — 0.1296 g Sbst.: 21.6 cem N (18°, 755 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_5$. Ber. C 63.15, H 4.15, N 19.39.

Gef. » 62.93, » 4.01, » 19.13.