

Nach dem Erkalten erfolgt kein Niederschlag. Man versetzt nun mit 100 ccm Wasser, fügt so viel Salzsäure (1.19) hinzu, daß die Flüssigkeit auf Lackmus nur noch ganz schwach alkalisch reagiert und verdampft den Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Zu der erkalteten Lösung gibt man hierauf noch so viel Salzsäure (1.19), daß Kongopapier gerade schwach gebläut wird, wobei die Aminobenzarsinsäure in Form eines weißen, krystallisierten Niederschlages anfällt, der durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden kann.

Dünne, eiskrystallähnliche Blättchen aus Wasser. Gleicht im physikalischen und chemischen Verhalten der isomeren Anthranilarsinsäure.

0.1750 g Sbst.; 0.1045 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_7H_8O_5$  NAs. Ber. As 28.74. Gef. As 28.83.

### 603. A. Michaelis und Konrad Schenk:

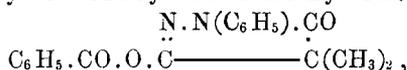
#### Über in 4-Stellung alkylierte 1-Phenyl-3.5-pyrazolidone und über die Antipyridine der Malonsäurereihe.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1908.)

In einer früheren Mitteilung haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, daß sich das 1-Phenyl-3.5-pyrazolidon und Derivate desselben durch Kondensation der betreffenden Acetylhydrazine mit Malonsäure oder alkylierten Malonsäuren und Phosphortrichlorid erhalten lassen. Wir haben jetzt einige in 4-Stellung alkylierte Phenyl-3.5-pyrazolidone näher untersucht und auch die denselben entsprechenden Antipyridine oder antipyridinähnlichen Körper dargestellt.

1-Phenyl-3-benzoyl-4.4-dimethyl-3.5-pyrazolidon,



Schüttelt man eine alkalische Lösung des 1-Phenyl-4.4-dimethylpyrazolidons, dessen Darstellung und Eigenschaften bereits in der früheren Mitteilung beschrieben sind, mit Benzoylchlorid, so scheidet sich diese Verbindung als bald erstarrendes Öl aus. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 80°.

0.2102 g Sbst.: 16.6 ccm N (14°, 751 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$ . Ber. N 9.11. Gef. N 9.28.

Die Verbindung ist unlöslich in wäßrigen Alkalien. In ganz analoger Weise erhält man unter Anwendung von Benzolsulfochlorid auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3568 [1907].

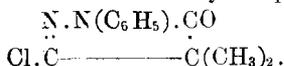
die entsprechende Benzolsulfoverbindung  $(C_6H_5)(CH_3)_2C_3N_2(O_2SO_2C_6H_5)$ , die aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln kristallisiert und bei  $99^\circ$  schmilzt.

0.1980 g Sbst.: 0.1308 g  $BaSO_4$ . — 0.2780 g Sbst.: 20 ccm N ( $13^\circ$ , 749 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O_4S$ . Ber. S 9.31, N 8.14.

Gef. » 9.07, » 8.46.

1-Phenyl-3-chlor-4,4-dimethyl-5-pyrazolon,



Die Verbindung wird durch 10-stündiges Erhitzen des 1-Phenyl-dimethylpyrazolidons mit überschüssigem Phosphoroxychlorid auf  $150^\circ$  im Einschmelzrohr erhalten und nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser durch Ausschütteln mit Äther und Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt.

0.1986 g Sbst.: 0.1289 g  $AgCl$ .

$C_{11}H_{11}N_2OCl$ . Ber. Cl 15.93. Gef. Cl 16.05.

Das 3-Chlorpyrazolon bildet eine farblose, leicht gelb werdende, ölige Flüssigkeit und siedet unter 56 mm Druck bei  $198\text{--}199^\circ$ . Es ist identisch mit dem von Michaelis und Röhmer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1-Phenyltrimethyl-3,5-pyrazolidon erhaltenen Körper, der unter gleichzeitiger Bildung von Chlor-methyl entstand.

Diesen Reaktionen nach verhält sich das 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidon ganz entsprechend wie ein 3-Pyrazolon, z. B. wie das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon:



das auch den oben genannten Chloriden gegenüber in der Phenolform reagiert und ganz analoge Verbindungen liefert<sup>2)</sup>. Es ist dies offenbar nicht allein durch die beiden Körpern gemeinschaftliche Atomgruppe  $\text{HN} \cdot \text{CO}$  bedingt, sondern auch durch die Analogie der gegenüberstehenden Atomgruppen  $\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}$ , von denen die eine durch den Carbonylrest, die andere durch die Doppelbindung elektronegativen Charakter besitzt. Ganz anders verhalten sich dagegen das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon und das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, die auch analog konstituiert sind, bei denen aber der gemeinschaftlichen Atomgruppe  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$  die zwar ähnlichen, aber ihrer

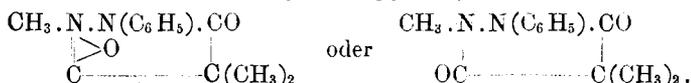
<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 3003 [1898].

<sup>2)</sup> Vergl. Michaelis, Ann. d. Chem. **338**, 278, 285.

Basizität nach verschiedenen Reste  $\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  und  $\text{N}:\text{C}\cdot\text{CH}_3$  gegenüberstehen, indem das Pyrazolidon nach im hiesigen Chemischen Institut von H. Horn<sup>1)</sup> ausgeführten Versuchen von Phosphoroxychlorid bei mäßig hohen Temperaturen nicht verändert, bei höheren unter Bildung eines braunen, wenig charakteristischen Körpers weitgehend zerstört wird, während das 5-Pyrazolon glatt ein 5-Chlorpyrazol bildet.

Dieser Analogie, gegenüber den 3-Pyrazolonen, entsprechend gibt auch das 1-Phenyl-4.4-dimethyl-3.5-pyrazolidon mit Jodmethyl einen antipyrinartigen Körper.

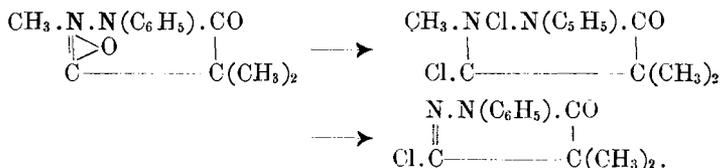
1-Phenyl-2.4.4-trimethyl-3.5-pyrazolidon, Dimethylmalonyl-antipyrin.



Diese Verbindung ist bereits von Michaelis und Röhmer erhalten, damals aber als ein 1-Phenyl-3-methoxy-4.4-dimethyl-5-pyrazolon aufgefaßt worden, da durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf diese Verbindung das oben beschriebene 1-Phenyl-3-chlor-4.4-dimethylpyrazolon entstand:



Nach den späteren Untersuchungen von Michaelis und Pasternak<sup>2)</sup>, bzw. Michaelis und Mayer<sup>3)</sup> über das Verhalten von Phosphoroxychlorid gegen 5- und 3-Antipyrine konnte das 3-Chlorpyrazolon aber auch entstehen, wenn das Methyl nicht an Sauerstoff in 3-Stellung, sondern an Stickstoff in 2-Stellung gebunden war, indem sich zunächst das Antipyrinchlorid bildete und von diesem dann Chlor-methyl abgespalten wurde:



Um nun zu entscheiden, welche von beiden Konstitutionsformeln die richtige sei, verfahren wir ähnlich wie Knorr<sup>4)</sup>, als er untersuchte, ob ein Methyl des Antipyrins an Stickstoff gebunden sei, in-

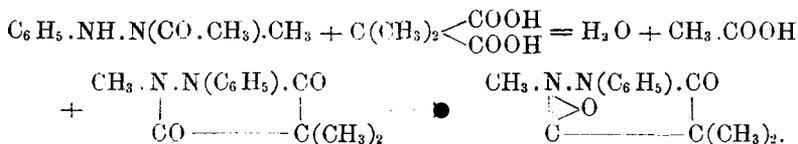
<sup>1)</sup> Inaugural-Dissert. Rostock 1907.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 2398 [1899].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **338**, 273.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **238**, 203.

dem wir von dem symmetrischen Methylphenylhydrazin ausgingen und die Acetylverbindung desselben mit Dimethylmalonsäure unter Zusatz von Phosphortrichlorid kondensierten:



Zur Ausführung der Reaktion wurden 4 g Dimethylmalonsäure mit 2.5 g symmetrischem Acetylmethylphenylhydrazin (das wir der Freundlichkeit der Höchster Farbwerke verdanken) zu einem innigen Gemisch verrieben und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 5 g Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird darauf in Wasser gelöst, die Lösung ausgeäthert, die abgehobene ätherische Flüssigkeit mit Sodalösung geschüttelt, um aufgenommene Säure zu binden, und die Ätherlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das beim Reiben oder beim Stehen im Vakuumexsiccator zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die aus einem Gemisch von unverändertem Acetylmethylphenylhydrazin und dem Antipyrin bestand. Dieses kann leicht durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin in die beiden Bestandteile zerlegt werden; zuerst krystallisiert das Acetylmethylphenylhydrazin, darauf das Antipyrin in farblosen großen Tafeln.

0.1284 g Subst.: 14.4 ccm N (16°, 751 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. N 12.87. Gef. N 13.09.

Die Verbindung schmolz bei 70°, löste sich in Natronlauge, und aus dieser Lösung wurde durch Säure ein bei 178° schmelzender Körper ausgefällt, zeigte also alle charakteristischen Eigenschaften, die dem von Michaelis und Röhmer durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung des 1-Phenyl-3.5-pyrazolidons erhaltenen 1-Phenyltrimethylpyrazolidon zukommen. Es ist danach mit Sicherheit nachgewiesen, daß diese Verbindung nicht, wie früher angenommen, ein Sauerstoff-, sondern ein Stickstoffäther ist. Danach ist auch die Hauptstütze für die Ansicht, daß die 3.5-Pyrazolidone 3-Hydroxypyrazolone seien, gefallen, so daß hierfür keine zwingenden Gründe mehr vorliegen, wenn es auch sicher ist, daß die 3.5-Pyrazolidone häufig in der Hydroxylform reagieren.

Das 1-Phenyl-2.4.4-trimethylpyrazolidon, das man auch als Dimethylmalonylantipyrin bezeichnen kann, da es in einem ähnlichen Verhältnis zu dem Malonsäureester steht, wie das Antipyrin zum Acetessigester, wird auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkoholisch-alkalische Lösung des 1-Phenyl-4.4-dimethyl-3.5-pyrazolidons

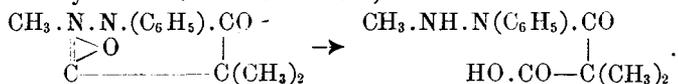
erhalten (5 g Pyrazolidon, 7 g Jodmethyl, 2,5 g Kalihydrat in Alkohol gelöst), nicht jedoch durch Erhitzen dieses Pyrazolidons im Einschmelzrohr mit Jodmethyl (wohl aber mit Dimethylsulfat).

Seiner Konstitution nach steht das Dimethylmalonylantipyryn in naher Beziehung zu dem 3-Antipyryn:



und hat auch wie dieses in kleinen Dosen stark antipyretische, in großen Dosen giftige Eigenschaften, wie schon früher in der Abhandlung von Michaelis und Röhmer angegeben. Auch hat es einen bitteren Geschmack, gibt aber in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid nur eine sehr schwache Färbung.

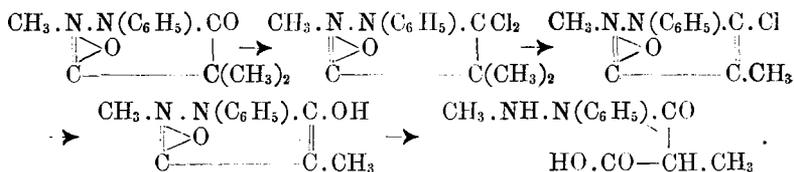
Das 1-Phenyl-2.4.4-trimethylpyrazolidon unterscheidet sich von allen anderen Antipyrynen dadurch, daß es sich durch Natronlauge leicht aufspalten läßt, indem es unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in den bei 178° schmelzenden, oben angeführten Körper übergeht, der durch Erhitzen oder wasserentziehende Mittel leicht wieder in das Pyrazolidon zurückverwandelt wird. Michaelis und Röhmer nahmen an, daß die Wasseraufnahme entweder unter Spaltung des Pyrazolidons in der Atomgruppe CO—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Bildung einer Carbonsäure oder durch Hydroxylierung der 3-CO-Gruppe stattfände. Letztere Annahme bevorzugten sie, da die Verbindung ziemlich indifferent war. Wir haben nun nachgewiesen, daß dieses nicht der Fall ist, sondern daß die durch Aufspaltung erhaltene Substanz in wäßriger Lösung sauer reagiert und beständige Salze bildet, also jedenfalls eine Carbonsäure ist, die durch Aufspaltung entstanden sein muß. Es erscheint uns am wahrscheinlichsten, daß diese Aufspaltung zwischen dem Kohlenstoffatom 3 und dem Stickstoffatom 2 stattgefunden hat, da bei der Bildung des Antipyryns aus dem 1-Phenyl-4.4-dimethylpyrazolidon, das selbst von Natronlauge nicht verändert wird, nur in der Atomgruppe CO—NH eine Veränderung erfolgt. Es würde also bei der Wasseraufnahme ein Phenylmethylhydrazid der Dimethylmalonsäure entstehen<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> Das gewöhnliche Antipyryn wird nach Knorr durch Kochen mit alkoholischem Kali (diese Berichte 25, 711 [1892]) oder besser durch Erhitzen dieser Substanzen im zugeschmolzenen Rohr (diese Berichte 39, 3265 [1906]) gespalten, indem symmetrisches Methylphenylhydrazin entsteht; wahrscheinlich bildet sich dabei intermediär Phenylmethylhydraziderotonsäure, die dann weiter gespalten wird.

Daß ein solcher Körper sich leicht wieder zu einem Ring schließen kann, ist augenscheinlich. Von Interesse ist es in dieser Beziehung, daß sich auch der ganz ähnlich konstituierte  $\beta$ -Phenylhydrazinpropion-säureester,  $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , nach Harries und Loth<sup>1)</sup> leicht zu dem 1-Phenyl-3-pyrazolidon schließt.

Durch diese Auffassung des 1-Phenyl-2.4.4-trimethylpyrazolidons als Antipyrin und die Erklärung der Spaltung desselben wird auch die Konstitution einer Verbindung aufgeklärt, die Michaelis und Röhmer bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das genannte Pyrazolidon neben dem oben angeführten 1-Phenyl-3-chlor-5-pyrazolon erhalten hatten, und deren Deutung Schwierigkeiten machte. Während das Chlorpyrazolon gegen Wasser indifferent ist, wurde diese zweite Verbindung, ein fester, bei 70° schmelzender Körper, von gleicher empirischer Formel wie das Chlorpyrazolon, durch Wasser in einen chlorfreien Körper übergeführt, bei dem das Chlor durch Hydroxyl ersetzt war, und der dazu noch die Elemente von 1 Mol. Wasser aufgenommen hatte. Derselbe verhielt sich wie eine Säure und schmolz bei 173°. Die Bildung und Konstitution ergibt sich jetzt leicht nach folgenden Formeln:



Die feste, mit dem 1-Phenyl-3-chlor-5-pyrazolon isomere Verbindung war also ein 5-Chlor-3-antipyrin und die durch Wasser oder Alkali daraus entstehende Säure das Phenylmethylhydrazid einer Monomethylmalonsäure, dessen Schmelzpunkt auch dem des oben genannten Hydrazids der Dimethylmalonsäure entspricht.

*s*-Methylphenylhydrazid der Dimethylmalonsäure,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ .

Von dieser Verbindung, die, wie wir fanden, in wäßriger Lösung deutlich und stark sauer reagiert, haben wir, um sie als Säure sicher zu charakterisieren, folgende Salze hergestellt.

Natriumsalz. Zur Gewinnung desselben versetzt man unter gelindem Erwärmen Natronlauge mit so viel der Säure, daß diese überschüssig bleibt, also nicht völlig gelöst wird, dampft das Filtrat zur Trockne ein und kristallisiert den Rest aus wasserhaltigem Alkohol um. Das Salz enthält dann 2 Mol. Wasser und bildet weiße Blättchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 514 [1891].

0.3836 g Sbst : 0.0478 g Gewichtsverlust bei 105°. — 0.4345 g Sbst.:  
0.1016 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 12.24, Na 7.13.

Gef. » 12.40, » 7.88.

0.3358 g des bei 105° getrockneten Salzes: 0.0904 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na. Ber. Na 8.93. Gef. Na 8.73.

Bleisalz, [CH<sub>3</sub>.NH.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO.O]<sub>2</sub>Pb. Versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung des Natriumsalzes tropfenweise mit Bleiacetat, so daß letzteres nicht im Überschuß vorhanden ist, so scheidet sich dieses Salz beim Stehen oder Reiben mit einem Glasstab als weißer Niederschlag aus, der ausgewaschen und getrocknet wird.

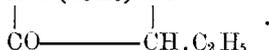
0.2042 g Sbst.: 0.0922 g PbSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Pb. Ber. Pb 30.55. Gef. Pb 30.84.

Die Darstellung eines Äthylesters durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure gelang nicht, da hierdurch Ringschluß eintrat.

1-Phenyl-4-äthyl-3.5-pyrazolidon,

HN.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO

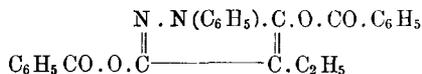


Diese Verbindung, der erste Repräsentant eines in 4-Stellung alkylierten 3.5-Pyrazolidons, wird leicht durch Kondensation von 10 g Äthyl-malonsäure und 12 g Acetyl-phenylhydrazin mit 15 g Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad erhalten und scheidet sich bei Zusatz von Wasser zu dem Reaktionsgemisch als halbester, bald völlig erstarrender Körper aus, der aus viel heißem Wasser oder wäßrigem Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute 7 g reine Substanz.

0.1353 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 749 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 13.75. Gef. N 13.90.

Das Pyrazolidon bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 105°. Schüttelt man eine alkalische Lösung desselben mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein öliger, bald erstarrender Körper aus, der aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert wird. Es ist die Dibenzoylverbindung und enthält wahrscheinlich beide Benzoyl an Sauerstoff gebunden:



0.1726 g Sbst.: 9.6 ccm N (11°, 764 mm).

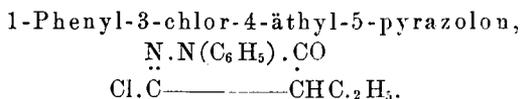
C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 6.81. Gef. N 6.72.

Das Dibenzoylpyrazolidon bildet weiße Prismen, schmilzt bei 120° und ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und seiner Konstitution entsprechend unlöslich in wäßrigen Alkalien. Eine Verbindung von entsprechender Konstitution wird unter Anwendung von Benzolsulfochlorid erhalten

0.1208 g Sbst.: 6.2 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{23}H_{20}N_2O_6S_2$ . Ber. N 5.80. Gef. N 6.07.

Die Dibenzolsulfoverbindung schmilzt bei 189°.



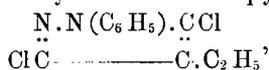
Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid läßt sich das 1-Phenyl-4-äthylpyrazolidon je nach der Menge desselben und der Höhe der Temperatur in ein Mono- oder Dichlorid überführen, indem entweder ein Sauerstoffatom oder beide mit je 1 Atom Wasserstoff als Hydroxyl austreten. Das Monochlorid, das wahrscheinlich das Chloratom in 3-Stellung enthält, wird dargestellt, indem man gleiche Moleküle des 4-Äthylpyrazolidons und Phosphoroxychlorids 10 Stunden auf 100° im Einschmelzrohr erhitzt, das feste Reaktionsprodukt mit erwärmtem, wäßrigem Ammoniak löst und aus dem Filtrat das Chlorid mit Salzsäure fällt. Es ist fest und wird aus wäßrigem Alkohol einige Male umkrystallisiert.

0.2332 g Sbst.: 0.1490 g AgCl.

$C_{11}H_{11}N_2OCl$ . Ber. Cl 15.93. Gef. Cl 15.80.

Das Chlorid bildet große, farblose Krystalle, schmilzt bei 130° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther und wäßrigen Alkalien, nicht in Ligroin.

Das 1-Phenyl-4-äthyl-3.5-dichlor-pyrazol,

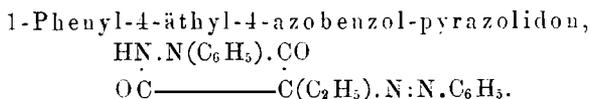


wird erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. des 4-Äthylpyrazolidons mit 4 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird darauf in Wasser gegossen, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zersetzen, und das Dichlorpyrazol durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt.

0.1361 g Sbst.: 0.1611 g AgCl.

$C_{11}H_{10}N_2Cl_2$ . Ber. Cl 29.41. Gef. Cl 29.27.

Das Dichlorid krystallisiert aus Alkohol in großen, weißen Krystallen und schmilzt bei 81°. Es ist unlöslich in wäßrigen Alkalien.



Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf 5-Pyrazolone, welche in 4-Stellung nicht substituiert sind, entstehen leicht gefärbte

Azoverbindungen, während solche bis jetzt nicht erhalten werden konnten, wenn sich in der 4-Stellung ein Alkyl befindet, wie z. B. im 1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-pyrazolon. Das 4-Äthyl-3.5-pyrazolidon bildet jedoch so sehr leicht eine Azoverbindung, indem man zu einer alkalischen Lösung desselben die berechnete Menge Diazobenzolchlorid zusetzt. Die Azoverbindung scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus, der möglichst trocken gesaugt und dann aus wäßrigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird.

0.1365 g Sbst.: 0.3299 g CO<sub>2</sub>, 0.0658 g H<sub>2</sub>O. — 0.2404 g Sbst.: 38 ccm N (17°, 742 mm).

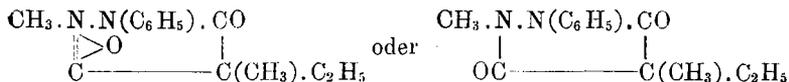
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.17, H 5.23, N 18.22.

Gef. » 65.91, » 5.39, » 18.17.

Das 1-Phenyl-4-äthyl-4-azobenzol-pyrazolidon bildet hellgelbe, fast weiße Blättchen, die sich in wäßrigen Alkalien mit intensiv roter Farbe lösen, und schmilzt bei 188°.

1-Phenyl-2.4-dimethyl-4-äthyl-3.5-pyrazolidon.

Methyläthylmalonyl-antipyrin,



Diese Verbindung entsteht leicht durch Einwirkung von Jodmethyl (3 Mol.-Gew.) auf eine Lösung des Phenyläthylpyrazolidons (1 Mol.-Gew.) in alkoholischem Kali (3 Mol.-Gew.). Nach 24-stündigem Stehen wird der Alkohol verdampft und das abgeschiedene, bald erstarrende Öl aus Ligroin umkrystallisiert.

0.2574 g Sbst.: 25.8 ccm N (13°, 763 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 12.09. Gef. N 12.01.

Dieses Antipyrin bildet farblose Blättchen und schmilzt bei 62°.

s-Methylphenylhydrazid der Methyläthylmalonsäure,



Das oben beschriebene Antipyrin löst sich leicht in Natronlauge, und aus dieser Lösung wird durch Salzsäure die oben genannte Säure gefällt, die sich nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als rein ergab.

0.1856 g Sbst.: 17.3 ccm N (14°, 756 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 11.22. Gef. N 11.03.

Die Säure bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 149° und wird durch alle wasserentziehende Mittel wieder in das Antipyrin übergeführt.