Die Malonsäurereaction stellt demnach eine spezifische Reaction auf Chinone dar, als Folge der in ihnen erleichterten Beweglichkeit im Benzolkern befindlicher Wasserstoff- und Halogen-Atome.

Das Auftreten der gleichen Reaction in der Indongruppe ist nun deshalb interessant, weil dadurch von Neuem in schärfster Weise die nahen Beziehungen hervortreten, welche sich immer mehr zwischen Chinonen und Indonen herausstellen.

So riechen, wie bekannt, Dichlorindon und Dibromindon chinonähnlich, sie geben leicht Anilide und stehen in ihrer Farbfähigkeit den Chinonen nicht nach. Manche Reactionen der Chinone, so namentlich die Reductionsfähigkeit, sind allerdings bei den Indonen noch ausführlicher zu studiren.

Bei den Indonen ist Aussicht vorhanden, manche Reactionen bequemer untersuchen zu können, als dies bei den Chinonen möglich war, weil die erstere Verbindungsgruppe weit weniger empfindlich gegen Autoxydationen, Reductionen u. A. ist, als die so ungemein empfindlichen Chinone.

Ob in der grossen Zahl der hierher gehörigen Farbreactionen praktisch brauchbarere, als bei den Chinonen sich finden werden, lässt sich heute noch nicht entscheiden.

Die ausführliche Untersuchung der oben skizzirten Verbindungen ist in meinem Laboratorium in Angriff genommen.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

484. A. Michaelis und H. Röhmer:

Ueber eine einfache Ueberführung der Pyrazolone in Pyrazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. November.)

Bei der Untersuchung der Constitution der früher von Michaelis und Burmeister¹⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester erhaltenen und als (1)-Phenyl-(3.5)-pyrazolidon bezeichneten Verbindung fanden wir, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf diesen Körper je nach der Temperatur entweder ein Phenylchlorpyrazolon oder ein Phenylchlorpyrazol,

entstand. Dieses Ergebniss legte es nahe, den gleichen Versuch mit dem Knorr'schen 1-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon auszuführen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1502.

Das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen das genannte Pyrazolon ist schon von Knorr ¹⁾ studirt worden: es bildet sich nur 1-Phenyl-3-methyl-4-dichlor-5-pyrazolon, sodass also das Pentachlorid nur chlorirend wirkt und das Sauerstoffatom nicht angreift. Zu unseren Versuchen erhitzen wir je 6 g Phenylmethylpyrazolon (1 Mol.-Gew.) mit 8 g Phosphoroxychlorid (1½ Mol.-Gew.) 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150°. Das erhaltene flüssige Reactionsproduct wurde zur Zerstörung des überschüssigen Oxychlorides in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und die abgetrennte ätherische Lösung zweimal mit Natronlauge ausgeschüttelt, um unverändertes Pyrazolon zu entfernen. Alsdann wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether entfernt und der Rückstand im luftverdünnten Raume destillirt. Es ging dann ganz constant unter 9 mm Druck eine farblose Flüssigkeit bei 142° über.

Die Analyse ergab, dass ein Phenylmethylchlorpyrazol vorlag:

0.2177 g Sbst.: 0.1612 g AgCl.

0.1874 g Sbst.: 23.6 ccm N (13°, 770 mm).

$C_{10}H_9ClN_2$. Ber. Cl 18.44, N 14.54.

Gef. » 18.37, » 14.99.

Es wird also beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid aus dem Phenylmethylpyrazolon glatt 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff abgespalten und der Sauerstoff durch 1 Atom Chlor ersetzt.

22 g des Phenylmethylpyrazolons gaben 19 g analysenreines, wasserhelles Phenylmethylchlorpyrazol und noch einige Gramm fast reinen Vorlauf. Die Reaction verläuft also quantitativ. Das Pyrazol liefert bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung ein festes, in Nadeln krystallisirendes Phenylmethylpyrazolin, das in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumchromat eine intensiv rothe, beständige Färbung giebt. In concentrirter Salzsäure ist das Pyrazol löslich, wird aber aus dieser Lösung durch viel Wasser wieder abgeschieden.

Wahrscheinlich verhalten sich die meisten anderen, entsprechend constituirten Pyrazolone ganz ähnlich. Wir sind mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und möchten uns dieselben für einige Zeit vorbehalten.

Rostock, November 1898.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 178.