Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Rostock.

Ueber die Thiopyrazolone;

von *A. Michaelis*.

(Eingelaufen am 4. März 1908.)

Nachdem es gelungen war, Azoverbindungen der Thiopyrazolone¹⁾, sowie Thiopyrine und Pseudothiopyrine²⁾ der verschiedensten Art zu erhalten, musste es von Interesse sein, auch die Muttersubstanzen aller dieser Körper, die Thiopyrazolone, zu isoliren.

Frühere Versuche, diese Verbindungen durch Abspaltung von Methyl aus den Thiopyrinen oder Pseudothiopyrinen zu gewinnen, hatten nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, da das Methyl zu fest an den Schwefel gebunden war. Während sich das jodwasserstoffsäure Antipyrin beim Erhitzen glatt in Jodmethyl und Phenylmethylpyrazolon spaltet, wurde das jodwasserstoffsäure Thiopyrin auf diese Weise nur in das entsprechende Salz des Pseudothiopyrins umgelagert³⁾ und das Pseudothiopyrin oder Thiomethylpyrazol blieb auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohre auf 200°

¹⁾ Diese Annalen **338**, 183.

²⁾ Diese Annalen **320**, 1; **331**, 197.

³⁾ Diese Annalen **331**, 199.

unverändert. Neuere Versuche zeigten, dass auch Erhitzen mit einem Gemische von Eisessig und 48-procentiger Bromwasserstoffsäure, das neuerdings von R. Stoermer⁴⁾ mit so schönem Erfolge zum Entalkylieren angewandt wurde, sowohl beim Erhitzen am Rückflusskühler wie im Einschmelzrohre auf hohe Temperatur ohne Wirkung war. Andere Pseudothiopyrine dagegen wurden zwar durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren verändert, spalteten dabei aber Schwefel ab, wie das Pseudomethylthiopyrin, das so in Phenyldimethylpyrazol überging⁵⁾:

Später gelang es mir, in Gemeinschaft mit R. Pander⁶⁾, das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon auf andere Weise aus dem Thiopyrin zu erhalten, indem dasselbe durch Einwirkung von Benzoylchlorid in das Chlormethylat des Benzoylthiopyrazolons übergeführt, aus diesem das Chlormethylat abgespalten und das erhaltene Benzoylthiopyrazolon durch Erhitzen mit Salzsäure verseift wurde. Folgende Gleichungen erläutern diesen Prozess:

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 321.

⁵⁾ Michaelis und Möller, diese Annalen **331**, 239.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2774.

In entsprechender Weise erhielt ich in Gemeinschaft mit E. Dulk⁷⁾ das p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon, wobei jedoch die Benzoylverbindung zweckmässiger mit Alkali verseift wird.

Diese Darstellungsmethode leidet unter dem Uebelstande, dass bei der Destillation des Chlormethylates des Benzoylthiopyrazolons immer auch eine Spaltung in Benzoylchlorid und Thiopyrin stattfindet, welches letzteres sich bei der hohen Temperatur in Pseudothiopyrin umlagert:

Man erhält daher ein Gemisch von Phenylmethylthiopyrazolon mit Pseudothiopyrin, das nur unter Verlust an ersterem getrennt werden kann.

Eine zweite Darstellungsweise der Thiopyrazolone ist neuerdings von R. Stoermer und D. Johannsen⁸⁾ beobachtet worden. Während beim Erhitzen von Pyrazolonen mit Phosphorpentasulfid nach Andreoci⁹⁾ Reduction zu den entsprechenden Pyrazolen erfolgt, fanden die genannten Chemiker, dass diese Pyrazolone beim Erhitzen in Xylollösung mit Phosphorpentasulfid in Thiopyrazolone übergeführt werden, ähnlich wie nach Hantzsch¹⁰⁾ das Acetamid in Benzollösung durch Schwefelphosphor in Thioacetamid, Pyrrolidon nach J. Tafel und P. Lawaczek¹¹⁾ in Thiopyrrolidon übergeht. Das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon sowie die entsprechende Toly-

⁷⁾ Ueber das 1-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate, Inaug.-Dissert. Rostock 1906.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 3701.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 648.

¹⁰⁾ Diese Annalen **250**, 264.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2842.

verbindung konnten nach dieser Methode bequem erhalten werden.

Das Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolon

endlich lässt sich direct aus dem entsprechenden Phenylmethylbenzoyl-5-chlorpyrazol, dessen Chloratom nach Michaelis und Bender¹²⁾ leicht beweglich ist, durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Alkalisulfhydrat darstellen

Die Ergebnisse der genaueren Untersuchung der angeführten Thiopyrazolone bilden den Inhalt der nachfolgenden Abhandlung.

Die Thiopyrazolone sind schön krystallisirende Verbindungen, deren einfache Repräsentanten meist farblos sind, während die in 4-Stellung substituirten Derivate vielfach gelb gefärbt sind, wie das 1-Phenyl-3,4,4-trimethyl- und das 1-Phenyl-3-methyl-4,4-diäthylthiopyrazolon⁸⁾ sowie das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolon. Die Schmelzpunkte derselben liegen, soweit die Thiopyrazolone bis jetzt untersucht sind, niedriger als die der entsprechenden Pyrazolone.

	-thiopyrazolon	-pyrazolon
	Schmelzp.	Schmelzp.
1-Phenyl-3-methyl-	109°	127°
1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-	45—46°	55—56°
1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-	112°	118°
1-Tolyl-3-methyl-	135°	138°

Die in 4-Stellung nicht völlig substituirten Thiopyrazolone besitzen noch basische Eigenschaften, indem sie sich in Säuren lösen und noch krystallisirte salzsaure Salze, sowie Platin-doppelsalze bilden. Sie sind ferner leicht löslich auch in verdünnten Alkalien, einschliesslich Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien unter Salz-bildung, indem sie sich ganz wie Thiophenole z. B. entsprechend der Formel

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 523.

verhalten. Mit Quecksilberoxyd bilden sie leicht Mercaptide:

mit Quecksilberchlorid Chlormercaptide:

und mit allen oxydirenden Substanzen Disulfide:

Die Neigung zur Entstehung solcher Disulfide ist so gross, dass die Thiopyrazolone stark reducirend wirkende Körper sind. Eine salzsaure Lösung derselben bleicht Lackmuspapier in kurzer Zeit, Indigolösung fast sofort und entfärbt eine Kaliumpermanganatlösung. Mit Jod lässt sich die Lösung der Thiopyrazolone in kohlensaurem Alkali ebenso titrieren wie eine Natriumbiosulfatlösung. Bei weiterem Zusatz von Jod findet, wenn auch langsam, ein Ersatz des Wasserstoffatoms in 4-Stellung statt. Aehnlich wirken auch die übrigen Halogene¹³⁾. Versetzt man eine salzsaure Lösung der Thiopyrazolone mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht nur, ganz vorübergehend, zuerst eine grünliche, dann eine bleibende weisse Trübung

¹³⁾ Auch die Pyrazolone entfärben Jodlösung, wahrscheinlich unter Bildung von Bispyrazolonen, sie entfärben auch in alkalischer Lösung Indigolösung, nicht aber in saurer Lösung wie die Thiopyrazolone, sie bleichen auch nicht Lackmuspapier.

von ausgeschiedenem Disulfid, die erst auf Zusatz von Alkohol verschwindet, während eine ebensolche Lösung eines Pyrazolons sich mit Eisenchlorid tief braun färbt. Diese Reaction kann sehr gut zur raschen Unterscheidung der Pyrazolone und Thiopyrazolone benutzt werden. Eine alkoholische Lösung der Thiopyrazolone färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend schwarzbraun.

Durch Wasserstoffsuperoxyd werden die Thiopyrazolone in alkalischer Lösung zu 5-Sulfosäuren oxydirt, z. B. zu

die sehr gut charakterisirte, beständige Verbindungen darstellen.

Gegen reducirende Körper sind die Thiopyrazolone dagegen sehr beständig, indem z. B. das 1-Phenylmethylthiopyrazolon weder in salzsaurer Lösung durch Zink, noch in alkoholischer Lösung durch Natrium verändert wird.

Durch Jodmethyl werden die Thiopyrazolone sowohl in alkoholischer wie in alkalischer Lösung sofort in Pseudothiopyrine übergeführt:

Die directe Ueberführung in ein Thiopyrin gelang so in keiner Weise, während bekanntlich die Pyrazolone durch Jodalkyle leicht in Antipyrene übergehen.

Schüttelt man eine alkalische Lösung der Thiopyrazolone mit Benzoylchlorid, so entsteht leicht ein gut krystallisirendes Benzoylthiopyrazolon, eine Reaction, die zweckmässig zur Charakterisirung der Thiopyrazolone benutzt werden kann.

Durch Einwirkung von Diazoniumchloriden auf die alkalische Lösung der Thiopyrazolone tritt leicht der Azorest in

4-Stellung, indem intensiv gefärbte Verbindungen z. B. von der Formel

entstehen, die mit den früher¹⁴⁾ aus den Azoverbindungen der 5-Chlorpyrazole durch Kaliumsulfhydrat erhaltenen Körpern identisch waren.

Versetzt man eine Eisessiglösung der Thiopyrazolone mit Natriumnitrit, so nimmt erstere eine intensiv grüne Färbung an, indem wahrscheinlich eine Nitrosoverbindung entsteht. Dieselbe lässt sich jedoch nicht isoliren, da sie nach kurzer Zeit, auch bei starker Abkühlung, unter Entwicklung von Stickoxyd in ein Disulfid übergeht.

Die Thiopyrazolone reagiren aber nicht allein in der Thiophenolform, sondern vermögen auch mit Ketonen und Aldehyden Verbindungen wie echte Pyrazolone zu bilden.

Erhitzt man Aceton mit Phenylmethylthiopyrazolon im Wasserbade im Einschmelzrohre, so entsteht der Hauptsache nach das normale Condensationsproduct

in farblosen, langen Nadeln. Ein starker Geruch des ursprünglichen Reactionsproductes nach Schwefelwasserstoff zeigte aber schon, dass noch eine Nebenreaction stattgefunden hatte. In der That gelang es einen zweiten Körper zu isoliren, bei dessen Bildung das Thiopyrazolon wieder in der Thiophenolform in Reaction getreten war, indem Condensation von zwei Mol. Thiopyrazolon mit einem Mol. Aceton stattgefunden hatte und ausserdem ein Mol. Schwefelwasserstoff ausgetreten war:

¹⁴⁾ Michaelis, Leonhard und Wahle, diese Annalen **338**, 189. Annalen der Chemie **361**. Bd.

Es war hier also direct eine Condensation eingetreten, wie sie nach den Untersuchungen von Michaelis und Zilg¹⁵⁾ bei den Ketobispyrazolonen durch die Einwirkung von Phosphoroxchlorid erfolgt, das einem Mol. eines solchen Ketobispyrazolons ein Mol. Wasser entzieht:

Die Bildung dieser Verbindungen ist wohl durch die Neigung zur Schliessung des inneren sechsgliedrigen Ringes bedingt, den man als einen Dimethyl- γ -pyron-, bzw. Thiopyronring bezeichnen kann:

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 370.

Das Anhydroisopropylphenylmethylpyrazolon schmilzt bei 163°, die jetzt erhaltene entsprechende Schwefelverbindung bei 174°. Beide bilden farblose, gut ausgebildete Krystalle.

Beim Erhitzen des Phenylmethylthiopyrazolons mit Acetophenon trat ebenfalls der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, es gelang jedoch nur das normale Condensationsproduct zu isoliren.

Auch mit Benzaldehyd condensiren sich die Thiopyrazolone schon beim Erhitzen im Wasserbade. Es bildet sich dann nur wenig Schwefelwasserstoff, indem das normale Condensationsproduct als gut krystallisirender, völlig farbloser Körper entsteht.

Das Phenylmethyl-5-pyrazolon ist sehr geneigt, durch oxydirende Mittel in ein Bisphenylmethylpyrazolon überzugehen. Auch das entsprechende Thiopyrazolon bildet eine solche Bisverbindung, doch wird hierbei auch der am Schwefel gebundene Wasserstoff weggenommen, so dass hier ein innerer sechsgliedriger Ring

entsteht. Diese Verbindung bildet sich durch Erhitzen des 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolons mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohre unter Abspaltung von Benzoësäure und Bromwasserstoffsäure:

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Destillation der Disulfide unter Abspaltung von Wasserstoff. Bei dem

p-Tolylmethyl-5-thiopyrazolon wurde in entsprechender Weise nur ein öliges Körper erhalten.

Durch Erhitzen der Thiopyrazolone mit Kupfer oder Silber oder bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid wird denselben der Schwefel entzogen, indem Pyrazole entstehen.

Wenn ich zum Schlusse dieser Uebersicht die Thiopyrazolone mit den Pyrazolonen vergleiche, so ergibt sich folgendes Resultat:

1) Thiopyrazolone und Pyrazolone zeigen das *gemeinschaftliche* Verhalten:

a. Beide condensiren sich leicht mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt im Verhältniss 1 : 1 Molgew. zu Benzylidenverbindungen. Diese sind aber in der *Pyrazolonreihe intensiv roth* gefärbt, in der *Thiopyrazolonreihe farblos*.

b. Ebenso condensiren sich beide mit Ketonen unter Wasseraustritt im Verhältniss von 1 : 1 und 1 : 2 Molgew. Im letzteren Falle verlieren aber die so entstehenden Ketobisthiopyrazolone sogleich noch ein Mol. H_2S , indem ringförmige Verbindungen entstehen, welche sich in der Pyrazolonreihe erst unter Anwendung wasserentziehender Mittel bilden.

c. Beide bilden mit Diazoniumchloriden gefärbte Azoverbindungen.

d. Beide haben sowohl basischen wie sauren Charakter, sie können also beide auch in der Enolform reagiren, doch ist dies bei den Thiopyrazolonen öfter der Fall, auch haben diese Verbindungen einen stärker sauren Charakter. Entsprechend der grossen Affinität des Schwefels zum Quecksilber bilden sie leicht Mercaptide.

2) Thiopyrazolone und Pyrazolone *unterscheiden* sich wesentlich durch folgendes *abweichende Verhalten*:

a. Die Pyrazolone bilden mit Jodalkylen Antipyrine, die Thiopyrazolone nicht die entsprechenden Thiopyrine, sondern Pseudothiopyrine. Dementsprechend bilden die Azoderivate der Pyrazolone Azoantipyrine, die Azoderivate der Thiopyrazolone Azopseudothiopyrine.

b. Die Pyrazolone bilden mit salpetriger Säure Isonitrosoverbindungen, die Thiopyrazolone unbeständige Nitrosoverbindungen, die rasch in Disulfide übergehen.

c. Bei der Oxydation geben die Pyrazolone Bispyrazolone unter Verknüpfung zweier Pyrazolonreste durch je ein Kohlenstoffatom, die Thiopyrazolone dagegen Disulfide unter Verknüpfung durch je ein Schwefelatom. Bei der Oxydation der Thiopyrazolone durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen Sulfonsäuren.

d. Die Bispyrazolone geben bei weiterer Oxydation Pyrazolblau, indem zwei Pyrazolonreste durch doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome verknüpft werden, die Disulfide dagegen unter Abspaltung von Wasserstoff farblose Verbindungen, indem je zwei Thiopyrazolonreste durch ein Schwefelatom und ein Kohlenstoffatom verknüpft werden.

I. Ueber das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate;

bearbeitet von *Robert Pander* ¹⁶⁾.

1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon,

Zur Darstellung dieser Verbindung vom Thiopyrin aus unterwirft man, wie schon angegeben, das Chlorbenzoylat des Thio-

¹⁶⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1906. Diese und die folgenden Untersuchungen sind von mir revidirt und ergänzt. Meinen Assistenten Herrn Dr. Mühlberg und Herrn Omar Schmidt sage ich für die werthvolle Hülfe, die sie mir dabei leisteten, meinen aufrichtigen Dank.

pyrins der Destillation. Es ist aber nicht nöthig, diese Verbindung im reinen krystallisirten Zustande anzuwenden, sondern es genügt, die Componenten zusammenzubringen, die sich sogleich unter schwacher Erwärmung vereinigen. Man verfährt danach in folgender Weise: 20 g Thiopyrin werden in einem Destillationskölbchen mit 14 g Benzoylchlorid (je ein Molgew.) übergossen und das Ganze unter langsamem Anwärmen im luftverdünnten Raume destillirt. Unter starker Dunkelfärbung des Kolbeninhaltes beginnt bei 80° unter 16 mm Druck die Abspaltung des Chlormethyls, wobei der Druck vorübergehend stark zurückgeht, und ist bei 120° beendet. Erhitzt man stärker, so geht zwischen 155° und 170° wenig eines dicken Oeles über, das in der Vorlage sofort erstarrt und wesentlich aus salzsaurem Pseudothiopyrin besteht, während von 170° bis 260° ein anfangs hellgelbes, mit Zunahme der Temperatur sich röthlich färbendes Oel destillirt, in dem sich allmählich ein fester Körper abscheidet. Diese Fraction besteht aus einem Gemisch von Benzoylthiopyrazolon und Pseudothiopyrin und wird sogleich nochmals unter vermindertem Drucke destillirt. Man fängt dabei den über 220° unter 16 mm Druck siedenden Theil für sich auf, der hauptsächlich Benzoylthiopyrazol enthält und übergiesst diesen mit Ligroin. Beim Reiben erstarrt dann das Oel bald zu einer krystallinischen Masse, die man abpresst und aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Je 10 g des so erhaltenen reinen Benzoylthiopyrazolons, das unten näher beschrieben wird, erhitzt man nun mit einem Gemisch gleicher Volume concentrirter Salzsäure und Wasser drei bis vier Stunden im Einschmelzrohre auf 120°. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoësäure abfiltrirt und die salzsaure Lösung wiederholt unter Zusatz von Wasser eingedampft, um noch vorhandene Benzoësäure und möglichst alle Salzsäure zu verflüchtigen. Den öligen Rückstand reibt man nach dem Erkalten unter Zusatz von wenig kaltem Wasser, bis er fest geworden ist, und krystallisirt die körnige Masse aus Alkohol um.

Zur Darstellung des Phenylmethylthiopyrazolons nach der Methode von Stoermer und Johansen verfährt man nach unseren Erfahrungen am besten in folgender Weise:

In eine Lösung von 20 g Phenylmethylpyrazolon in 200 g gewöhnlichem, über Natrium destillirtem Steinkohlentheerxylol, die in einem Paraffinbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt ist, bringt man allmählich und unter Umschütteln 10 g fein zerriebenes (destillirtes) Phosphorpentasulfid, das mit 40 g ausgeglühtem reinem Sand vermischt ist. Nach Verlauf einer Stunde giesst man die Xylollösung von dem im Kolben festhaftenden Rückstande ab und schüttelt sie nach dem Erkalten zweimal mit verdünnter Natronlauge aus, die alles Thiopyrazolon aufnimmt. Die alkalische Flüssigkeit wird zur völligen Entfernung allen Xylols nochmals mit Aether ausgeschüttelt und dann unter Abkühlung mit Salzsäure schwach übersättigt. Das anfangs flockig abgeschiedene, bald krystallinisch werdende Thiopyrazolon wird abfiltrirt, getrocknet und am besten zuerst in Chloroform gelöst. Von der filtrirten Lösung wird dann das Chloroform abgedunstet und der Rückstand aus nicht zu viel Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so 6 g reines Phenylmethylthiopyrazolon und noch einige Gramm aus dem im Kolben hinterbleibenden festen Rückstande, der das Thiopyrazolon wahrscheinlich als thiophosphorsaures Salz enthält, durch Behandeln mit Wasser oder Alkohol; doch ist diese Menge sehr wechselnd.

Die Analyse des Phenylmethylthiopyrazolons führte zu der Formel $C_{10}H_{10}N_2S$.

I.	0,1529 g	gaben	0,3540 CO_2	und	0,0774 H_2O .
	0,1690 g	„	21,2 ccm	Stickgas bei	17^0 und 764 mm Druck.
	0,1858 g	„	0,2306	$BaSO_4$.	
II.	0,1320 g	„	0,3072 CO_2	und	0,0668 H_2O .
	0,1435 g	„	18,5 ccm	Stickgas bei	18^0 und 762 mm Druck.
	0,1972 g	„	0,2462	$BaSO_4$.	

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2S$	Gefunden	
		I.	II.
C	63,15	63,11	63,40
H	5,26	5,62	5,60
N	14,73	14,63	14,92
S	16,84	17,00	17,08

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon bildet farblose Krystalle, die zwar rhombischen Habitus besitzen aber entsprechend der mikroskopischen Untersuchung verschiedener Dünnschliffe dem monoklinen System angehören.

Fig. I zeigt das Aussehen der Krystalle mit dem vorderen (Ortho-)Pinakoid $8P8$, Prismen $8P$, Klinodoma $P8$, Ortho-

doma $P8$ und seitlichem (Klino-)Pinakoid $8P8$. Eine Messung der Winkel war nicht auszuführen, da die Flächen zu matt waren. Das Thiopyrazolon schmilzt bei $109-110^\circ$, siedet unter 760 mm Druck bei 294° , zuletzt unter theilweiser Zersetzung und ist in Wasser sehr schwer, aber doch etwas, in Alkohol leicht, in Chloroform sehr leicht und in Aether schwer löslich. Erhitzt man die alkoholische Lösung längere Zeit, so scheint eine Veränderung des Thiopyrazolons einzutreten, da die letzte Mutterlauge immer eine dicke, ölige Masse bildet, aus der sich keine Krystalle mehr erhalten lassen. Es ist deshalb beim Umkrystallisiren des Thiopyrazolons zweckmässig, nicht zu viel Alkohol anzuwenden und nur kurze Zeit zu er-

hitzen. Auch in concentrirter Salzsäure löst sich das Thiopyrazolon leicht, schwerer in verdünnter Säure. Versetzt man die Lösung in concentrirter Säure mit Wasser, so tritt zwar eine Trübung ein, es wird aber das Thiopyrazolon nicht in merklicher Menge ausgefällt. Dasselbe ist ferner in wässrigen ätzenden und kohlen-sauren Alkalien leicht löslich und wird aus diesen Lösungen beim Neutralisiren unverändert wieder gefällt. Durch oxydirende Substanzen wird es sehr leicht in ein Disulfid übergeführt. Es entfärbt desshalb Jodlösung, Indigolösung, Kaliumpermanganat und bleicht in saurer Lösung Lackmuspapier. Durch eine eingestellte Jodlösung lässt es sich leicht titriren, wie folgende Zahlen ergeben.

I. 0,2117 g Thiopyrazolon wurden in wässrigem Natriumcarbonat gelöst, etwas saures Natriumcarbonat hinzugefügt und mit einer Jodlösung, die auf 1 ccm 0,01809 g Jod enthielt, unter Zusatz von Stärke als Indicator titirt. Die Titration ist beendet, sobald beim Umrühren die Blaufärbung nicht momentan verschwindet. Allmählich verschwindet die Blaufärbung auch bei weiterem Zusatz von Jod, da dieses langsam auch auf das Wasserstoffatom in 4-Stellung einwirkt. Es wurden so verbraucht 8,1 ccm Jodlösung.

II. 0,1968 g der Thiopyrazolone verbrauchten in gleicher Weise titirt 7,45 ccm der Jodlösung.

Da ein Mol. Thiopyrazolon ein Atom Jod verbraucht, entsprechen 1 ccm Jodlösung 0,02706 g Thiopyrazolon. Danach ergiebt sich:

	Angewandt	Gefunden	Differenz
I.	0,2117 g	0,2191	+ 0,0074
II.	0,1968 g	0,2015	+ 0,0047

Die Zahlen stimmen annähernd; gefunden ist durch Titration immer etwas zu viel Thiopyrazolon, da das Jod leicht weiter wirkt.

Gegen Reductionsmittel ist das Phenylmethylthiopyrazolon wie schon oben angegeben sehr widerstandsfähig. Destillirt man

es mit molekularem Silber oder erhitzt man es mit fein vertheiltem Kupfer unter Zusatz von Toluol auf 180° , so geht es in Phenylmethylpyrazolon über. Ebenso erhält man dasselbe, indem man gleiche Theile des Thiopyrazolons mit Sand mischt, einen halben Theil Phosphorpentasulfid hinzufügt und das Gemisch rasch mit grosser Flamme aus einem kleinen Kölbchen destillirt.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{10}N_2S, HCl$. Löst man das Thiopyrazolon in concentrirter Salzsäure, versetzt die Lösung mit etwas Alkohol und lässt das Ganze an der Luft verdunsten, so scheidet sich dies Salz in schön ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen aus, die auf Thon an der Luft getrocknet werden.

0,1820 g gaben 0,1126 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15,6	15,3

Das Salz verliert leicht Salzsäure und wird durch Wasser sogleich in seine Componenten gespalten. Es schmilzt bei 145° und ist auch in concentrirter Salzsäure löslich.

Platindoppelsalz. Versetzt man eine Lösung des Thiopyrazolons in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber, etwas klebriger Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Da das Doppelsalz sich beim Verdunsten dieser Lösung harzig ausschied, wurde die Lösung mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen analysirt.

0,2650 g gaben 0,0402 Pt.

Danach hat das Salz die etwas ungewöhnliche Zusammensetzung $(C_{10}H_{10}N_2S, HCl)_4PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	15,69	15,16

Das Doppelsalz bildet ein gelbes Pulver, das bei 115° erweicht und bei 175° schmilzt. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Silbersalz. Das normale Salz,

fällt als weisser Niederschlag auf Zusatz der berechneten Menge von Silbernitrat in alkoholischer Lösung zu einer ebensolchen Lösung des Thiopyrazolons. Es enthielt jedoch stets etwas zuviel Silber, da leicht daneben ein Doppelsalz mit Silbernitrat entsteht.

0,2230 g hinterliessen beim Glühen 0,0862 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	36,30	38,65

Versetzt man dagegen eine alkoholische Lösung des Thiopyrazolons mit einem Ueberschuss einer wässrigen Lösung von Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach der Silber- und Wasserbestimmung die Zusammensetzung

besitzt. Das Wasser wurde von dem lufttrocknen Niederschlage erst bei 120° abgegeben.

0,3790 g gaben 0,1694 Ag.

0,2641 g verloren bei 120° 0,0088 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
Ag	44,5	44,69
H ₂ O	3,71	3,33

Eine ammoniakalische Lösung des Thiopyrazolons gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, der nur 29,4 pC. Silber enthielt. Er entspricht nahezu der Formel

(Berechnet 27,6 Ag.)

Das Phenylmethylpyrazolon bildet bekanntlich ein Silbersalz, das der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{AgN}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ entspricht.

Quecksilbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{S.Hg.S.N}_2\text{H}_9\text{C}_{10}$. Zur Darstellung desselben versetzt man eine Lösung des Thiopyrazolons in Toluol mit gelbem Quecksilberoxyd, erhitzt bis zum Sieden, filtrirt

heiss und lässt die Lösung verdunsten. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, das beim Reiben mit Ligoïn fest und krystallinisch wird. Das dann weiss aussehende Salz wird bei 57° durchsichtig, läuft aber erst gegen 70° zu einer Flüssigkeit zusammen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in kaltem, etwas in heissem Ligoïn.

0,2005 g gaben 0,0811 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	34,60	34,86

Quecksilberchloridsalz, $C_{10}H_9N_3S.HgCl$. Das Salz wird leicht erhalten, indem man eine alkoholische Lösung des Thiopyrazolons mit einer ebensolchen Lösung von Quecksilberchlorid erhitzt und dann mit Wasser versetzt. Das flockig ausgefallene Salz wird abfiltrirt, sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und aus heissem Toluol umkrystallisirt.

0,2170 g gaben 0,1195 HgS.

0,1438 g „ 0,0494 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Hg	47,11	47,46
Cl	8,36	8,48

Es bildet kleine, weisse Krystalle und schmilzt bei 196°.

1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazolon, $C_{10}H_9N_2S.CH_3$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Thiopyrazolons mit Jodmethyl, so tritt sogleich fühlbare Erwärmung ein, zum Zeichen, dass eine Umsetzung stattgefunden hat. Auf Zusatz von Aether scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus wenig Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt wurde¹⁷⁾. Er

¹⁷⁾ Herr Pander giebt an, in dieser Weise das Jodmethylat des Thiopyrins erhalten zu haben. Ich habe aber so stets das oben beschriebene jodwasserstoffsäure Phenylmethylthiomethylpyrazol erhalten. Bei hoher Temperatur kann sich natürlich auch das Thiopyrinjodmethylat bilden, da sich das Pseudothiopyrin unter diesen Umständen mit Jodmethyl verbindet. M.

hatte dann, nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator, den Schmelzp. $174-175^{\circ}$ und erwies sich auch seinen sonstigen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als jodwasserstoffsäures Pseudothiopyrin¹⁸⁾.

0,1874 g gaben 0,1310 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	38,25	37,78

Durch Wasser wird aus dem Salz sofort das flüssige Pseudothiopyrin abgeschieden, das mit Aether aufgenommen und durch seinen Siedep. $306-307^{\circ}$ sowie durch Darstellung seines Jodmethyldes (Schmelzp. 192°) identificirt wurde.

Ebenso geht auch das Thiopyrazolon durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Jodmethyl in das Thiomethylpyrazol oder Pseudothiopyrin über.

1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon, $C_{10}H_9N_2S.CO.C_6H_5$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus Thiopyrin ist schon oben angegeben. Man erhält sie aus dem Thiopyrazolon, indem man eine alkalische Lösung desselben mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid schüttelt und den anfangs öligen, bald erstarrenden Körper aus heissem Ligroin umkrystallisirt.

Die Analysen des aus dem Thiopyrin dargestellten Körpers ergaben:

- I. 0,1281 g gaben 0,3250 CO_2 und 0,0570 H_2O .
 0,1320 g „ 11 ccm Stickgas bei 14° und 757 mm Druck.
 0,1939 g „ 0,1584 $BaSO_4$.
 II. 0,1633 g „ 0,4150 CO_2 und 0,0746 H_2O .
 0,1490 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.
 0,2013 g „ 0,1632 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	69,38	69,16	69,25
H	4,76	4,76	5,02
N	9,52	9,76	9,64
S	10,88	11,19	11,07

¹⁸⁾ Michaelis, diese Annalen **331**, 201.

Das Phenylmethylbenzoylthiopyrazolon krystallisirt in langen, weissen Nadeln, schmilzt bei 93° und ist in Wasser und Natronlauge nicht, in Aether, Chloroform und Alkohol leicht löslich. Am besten krystallisirt es aus heissem Ligroin.

1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon,

Versetzt man eine Eisessiglösung der Benzoylverbindung mit Brom, so verschwindet die Farbe desselben bald, indem das Bromatom in 4-Stellung eintritt. Nach Zusatz der berechneten Menge des Halogens überlässt man das Ganze einige Stunden sich selbst, giesst es dann in viel Wasser, filtrirt den flockigen Niederschlag ab und krystallisirt ihn nach sorgfältigem Auswaschen aus Alkohol um.

0,1800 g gaben 0,0898 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	21,44	21,22

Das Benzoyl-4-bromthiopyrazolon bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 116° . Durch Erhitzen mit Salzsäure geht es in das unten beschriebene Bisphenylmethylthiopyrazolon über.

1-Phenyl-3-methyl-5-benzolsulfothiopyrazolon,

Die Verbindung wird durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Thiopyrazolons mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzolsulfochlorid erhalten und der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen. Sie bildet ein gelbes, nicht erstarrendes Oel.

0,1252 g gaben 0,1752 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	19,39	19,16

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-thiopyrazolon,

Versetzt man eine abgekühlte alkalische Lösung des Thiopyrazolons mit der entsprechenden Menge wässrigen Phenyl-diazoniumchlorides, so färbt sich das Gemisch sofort roth und scheidet auf Zusatz von Säure ein rothes, bald erstarrendes Oel ab, das aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so prächtige rothe Nadeln, die bei 97° schmolzen und sich auch in allen anderen Eigenschaften mit dem von Michaelis und Leonhard¹⁴⁾ durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol erhaltenen Körper identisch erwiesen.

0,0845 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 18° und 764,5 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	19,04	18,97

Das Thiopyrazolon verhält sich also gegen Diazoniumchlorid wie ein Pyrazolon.

1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und salpetrige Säure.

Um festzustellen, ob das Thiopyrazolon eine Nitrosoverbindung bildet, wurden folgende Versuche angestellt.

Eine alkalische Lösung des Thiopyrazolons wurde mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt und dann das Gemisch mit Salzsäure übersättigt. Es schied sich sofort ein Niederschlag aus, der dort, wo sich grössere Mengen zusammenballten, eine deutlich grüne Farbe zeigte, während die feinen Theile fast weiss erschienen. Beim Ausschütteln mit Aether wurde eine gelbliche Lösung erhalten, die beim Verdunsten nur das nachfolgend beschriebene Disulfid hinterliess.

Wurde eine Lösung des Thiopyrazolons in Eisessig mit Natriumnitrit versetzt, so färbte sich die Lösung deutlich grün. Wenn man aber mit Wasser verdünnte und mit Aether aus-

schüttelt, wurde wiederum nur das Phenylmethylpyrazoldisulfid erhalten. Da sonach augenscheinlich eine Nitrosoverbindung ursprünglich gebildet war, diese sich aber leicht zersetzte, so stellten wir nachfolgenden Versuch an:

1 g des Thiopyrazolons wurde in etwa 6 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und 0,456 g einer 80-procentigen Natriumnitritlösung, in wenig Eiswasser gelöst, hinzugefügt. Das Gemisch färbte sich augenblicklich tief dunkel und entwickelte nach kurzer Zeit unter Aufschäumen reichliche Mengen von Stickoxyd, indem sich die Flüssigkeit gleichzeitig heller färbte und einen röthlichen Ton annahm. Beim Verdünnen mit Eiswasser und Ausschütteln mit Aether wurde auch hier nur das Disulfid erhalten.

Die zuerst entstehende Nitrosoverbindung hatte sich danach auch in der Kälte sehr bald unter Bildung des Disulfids zersetzt:

Disulfid des Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons,

Diese Verbindung entsteht wie schon oben angegeben sehr leicht aus dem Thiopyrazolon durch fast alle Oxydationsmittel. Man stellt es am besten dar, indem man eine alkalische Lösung des Thiopyrazolons in einen Scheidetrichter bringt, etwas mehr als die berechnete Menge Jod, in wässrigem Jodkalium gelöst, hinzufügt und das ölig abgeschiedene Disulfid mit Aether ausschüttelt. Die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann im Vacuumexsiccator neben Schwefelsäure verdunstet, wobei das Disulfid als gelbes, sehr dickes Oel hinterbleibt.

0,1442 g gaben 0,1820 BaSO₄.

	Berechnet
S	16,93

Gefunden
17,26

Das Disulfid erstarrt beim Abkühlen oder Aufbewahren nicht und ist unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Es löst sich auch noch in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung sogleich wieder ausgeschieden. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelblichen, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag.

Destillirt man das Disulfid im luftverdünnten Raume, so geht es in die unten beschriebene Bisverbindung über.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Thiopyrazolone mit der doppelten Menge alkoholischer Jodlösung, als zur Bildung des Disulfides nöthig ist, so verschwindet allmählich bei längerem Stehen ebenfalls die Farbe des Jods, indem sich bei kühlem Wetter ein weisser, krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der ein Monojodderivat des Disulfides

darstellte. Noch leichter bildet sich die entsprechende Bromverbindung.

1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-sulfosäure,

Die Oxydation des Thiopyrazolons zu der 5-Sulfosäure wird am besten in stark verdünnter alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt, wobei intermediär die vorhergehende Verbindung entsteht.

Zur Ausführung der Reaction löst man zweckmässig je 5 g des Thiopyrazolons in wenig Natronlauge, verdünnt die Lösung mit Wasser auf 500 ccm und setzt unter Umschütteln so lange 30-procentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis sich der zuerst gebildete weisse Niederschlag wieder gelöst hat und

die Flüssigkeit auch auf weiteren Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd klar bleibt. Man dampft dann bis zur Zersetzung des überschüssigen Superoxydes ein, übersättigt mit Salzsäure und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und die so erhaltene Lösung verdampft. Den Rückstand löst man in Wasser, kocht die meist trübe Lösung mit etwas reiner Thierkohle und verdampft das Filtrat, wobei die Säure als ein sprödes Glas zurückbleibt. Dieses wird in wenig absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung in den Vacuumexsiccator gebracht. Die Säure scheidet sich dann in ziemlich derben Krystallen aus, die man mit Aether wäscht und auf Thon trocknet.

0,1668 g gaben 0,1622 BaSO₄.

0,1511 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	13,44	13,30
N	11,76	11,62

Die 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-sulfonsäure bildet weisse, harte Krystalle und ist in Wasser und Alkohol mit stark saurer Reaction leicht löslich, unlöslich in Aether. Sie schmilzt ganz rein bei 235°, doch wird der Schmelzpunkt durch geringe Beimengungen sehr leicht heruntergedrückt.

Der Sulfosäurerest ist ziemlich fest gebunden; erhitzt man die Säure am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure oder dampft sie mit dieser ab, so wird sie nicht verändert. Erhitzt man sie dagegen mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 150°, so wird sie in Schwefelsäure und Phenylmethylpyrazol gespalten:

Versetzt man eine wässrige Lösung der Säure mit Bromwasser, so verschwindet die Farbe des Broms sofort, ohne dass eine Abspaltung von Schwefelsäure stattfindet. Beim Verdampfen hinterbleibt eine gut krystallisirende Phenylmethylbrompyrazol-5-sulfosäure, die bei 225° schmilzt und durch

weitere Einwirkung von Brom in Schwefelsäure und Brompyrazol gespalten wird.

Die Phenylmethylpyrazol-5-sulfosäure ist mit dem 1-p-Sulfo-phenyl-3-methylpyrazol isomer,

welches von Claisen und Roosen¹⁹⁾ durch Erwärmen einer Lösung des Natriumsalzes des Acetessigsäurealdehydes mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure erhalten wurde.

Natriumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Man neutralisirt eine Lösung der Säure mit Natriumcarbonat, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Aus der Lösung krystallisirt das Salz allmählich in derben Prismen.

0,1057 g gaben 0,0293 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	8,84	8,98

Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Baryumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Das Salz wird durch Zusatz von aufgeschlämmtem Baryumcarbonat zu einer heissen wässrigen Lösung der Sulfosäure und Eindampfen des Filtrates erhalten. Es lässt sich sowohl aus Alkohol wie aus Wasser umkrystallisiren und enthält im letzteren Falle ein Mol. H_2O .

0,2422 g verloren, bei 110° getrocknet, 0,0073 H_2O .

0,3505 g gaben 0,1310 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2,85	3,01
Ba	21,83	21,99

¹⁹⁾ Diese Annalen **278**, 301.

Sulfochlorid,

Die Verbindung wird erhalten, indem man molekulare Mengen der ganz trocknen Säure und Phosphorpentachlorid vorsichtig in einem Kölbchen über der directen Flamme erwärmt und die erhaltene dunkle Flüssigkeit nach dem Erkalten in wenig Eiswasser giesst, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu zersetzen. Man zieht das unveränderte Sulfochlorid sogleich mit Aether aus, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und lässt das Filtrat im Vacuumexsiccator verdampfen. Das Sulfochlorid bleibt dann völlig rein in Krystallen zurück.

0,1331 g gaben 0,0735 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13,84	13,67

Das Sulfochlorid bildet weisse, feine Nadeln, schmilzt bei 101° und ist leicht in Aether und Chloroform löslich. Von Wasser wird es erst beim Erhitzen zersetzt, indem sich die Säure zurückbildet.

Sulfamid, C₁₀H₉N₂.SO₂.NH₂.

Reibt man das beschriebene Sulfochlorid mit kohlensaurem Ammoniak zusammen, oder schüttelt man es mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so wird das Chlor durch NH₂ ersetzt. Die in Wasser nicht lösliche Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,0827 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 14° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	17,72	17,95

Das Sulfamid bildet kleine Prismen, schmilzt bei 243° und ist in Natronlauge löslich.

Anilid, $C_{10}H_9N_2SO_2 \cdot NHC_6H_5$.

Man erwärmt das Sulfochlorid mit etwas mehr als zwei Molgew. Anilin kurze Zeit auf freier Flamme und giesst das erhaltene braune Oel in kaltes Wasser, wobei es erstarrt. Dann wird der Ueberschuss von Anilin durch Digeriren mit wenig Essigsäure weggenommen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1150 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 14° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13,41	13,51

Das Anilid krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 127° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-thiopyrazolon,

Benzaldehyd reagirt mit dem Phenylmethylthiopyrazolon beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser, doch erhält man leicht nur harzige oder schwer krystallisirbare Producte, wenn man nicht ganz bestimmte Bedingungen innehält. Man verfährt am besten in folgender Weise.

Das Thiopyrazolon wird mit dem vierfachen Gewicht an Benzaldehyd im Reagensglase oder Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade sechs Stunden lang erhitzt und dann noch einige Minuten auf der directen Flamme bis zum Sieden des Benzaldehydes. Von der dicklichen Flüssigkeit wird dann im Wasserdampfströme der überschüssige Benzaldehyd *völlig* abgetrieben und die zurückbleibende harte Masse aus siedendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

0,1604 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 9° und 764 mm Druck.

0,1742 g „ 0,1415 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
N	10,07	10,10
S	11,51	11,07

Das Benzylidenthiopyrazolon bildet weisse, feine Nadeln und schmilzt bei 183—184°. Es ist schwer löslich in Aether, mässig leicht in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Erhitzt man Benzaldehyd mit dem Thiopyrazolon direct längere Zeit zum Sieden, so erhält man eine zwar feste, aber nicht krystallinische Substanz von derselben Zusammensetzung, die unscharf bei 191° schmilzt. In allen Fällen wird die Krystallisationsfähigkeit der Benzaldehydverbindung auch schon durch Spuren anhängenden Benzaldehydes sehr vermindert.

In der Mutterlauge der normalen Benzylidenverbindung ist noch, wie es scheint, eine zweite, niedriger schmelzende Verbindung von geringerem Schwefelgehalt befindlich, die wir aber nicht isolirt haben, da sie sich in zu kleiner Menge bildet.

1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon,

Zum Studium der Einwirkung von Aceton auf das Phenylmethylthiopyrazolon wurden 6 g des letzteren mit etwa 30 g reinem Aceton (aus Bisulfit) 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt, der eine gelbliche Flüssigkeit darstellte, aus der sich einige Krystalle am Boden des Rohres ausgeschieden hatten und stark nach Schwefelwasserstoff roch, wurde verdampft und der Rückstand mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so, ausser einer harzigen in den letzten Mutterlaugen befindlichen Substanz, zwei Körper erhalten, von denen der eine, in Alkohol schwer löslich, zuerst auskrystallisirte und Nadeln bildete, während darauf der zweite leichter lösliche in dicken, kurzen Prismen krystallisirte.

Der schwer lösliche Körper erwies sich als die normale Isopropylenverbindung von oben angegebener Zusammensetzung.

0,1277 g gaben 0,3161 CO₂ und 0,0669 H₂O.

0,1486 g „ 16 ccm Stickgas bei 14° und 745 mm Druck.

0,1898 g „ 0,1932 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	67,84	67,53
H	6,08	5,86
S	13,91	13,19
N	12,17	12,40

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon bildet farblose, glänzende, lange Nadeln, schmilzt bei 204° und ist schwer löslich in Alkohol und in Aether, leichter in Chloroform, nicht in Alkali. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Kaliumpermanganatlösung, so wird dieselbe sogleich reducirt. Bei näherer Untersuchung gelang es, so einen farblosen, krystallisirten Körper zu erhalten, der bei 150° schmolz, dessen Menge aber zu gering war, um ihn näher zu erforschen.

Der zweite oben erwähnte, in Alkohol leichter lösliche Körper entsprach der Analyse nach der Formel $C_{23}H_{22}N_4S$.

0,2555 g gaben 0,6676 CO_2 und 0,1320 H_2O .

0,1554 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 14° und 769,5 mm Druck.

0,2201 g „ 0,1278 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	71,50	71,23
H	5,70	5,73
S	8,34	8,51
N	14,46	14,61

Danach ist die Verbindung durch Condensation von zwei Mol. des Thiopyrazolons mit einem Mol. Aceton entstanden unter Austritt von einem Mol. H_2O und einem Mol. H_2S .

Sie entspricht, wie in der Einleitung ausgeführt, der Formel

Diese Verbindung bildet derbe Krystalle, schmilzt bei 176°

und ist in Alkohol und Aether erheblich leichter löslich als die vorhergehende.

Versetzt man eine Lösung des Thiopyrazolons in Aceton mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich wie es scheint ein drittes Condensationsproduct, indem das Aceton mit dem SH des Thiopyrazolons reagirt. Wir haben den so entstehenden Körper noch nicht näher studirt.

1-Phenyl-3-methyl-4-phenylisopropyl-5-thiopyrazolon,

Ebenso leicht wie mit Aceton condensirt sich das Phenyl-methylpyrazolon mit Acetophenon, indem man die Componenten im Einschmelzrohre im Wasserbade 12 Stunden lang erhitzt. Der flüssige Rohrinhalt, der auch hier nach Schwefelwasserstoff roch, wurde mit Wasserdampf erhitzt, um das überschüssige Acetophenon zu entfernen, und der anfangs ölige, bald fest werdende Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es konnte hier nur ein Körper isolirt werden, der die Zusammensetzung des normalen Condensationsproductes $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ besass.

0,1997 g gaben 0,5381 CO_2 und 0,0949 H_2O .

0,1412 g „ 12 ccm Stickgas bei 23° und 764,5 mm Druck.

0,1746 g „ 0,1425 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
C	73,97	73,48
H	5,47	5,34
N	9,58	9,63
S	10,95	11,11

Die Verbindung bildet farblose oder schwach gelb gefärbte glänzende Nadeln, schmilzt bei $135\text{--}136^\circ$ und ist ziemlich schwer löslich in Alkohol. Eine zweite Verbindung mit geringerem Schwefelgehalt liess sich nicht isoliren.

Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon,

Diese Verbindung wird durch Erhitzen des Phenylmethyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolons mit Alkali oder concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Benzoësäure und Bromwasserstoffsäure erhalten, indem man die genannte Verbindung mit der Säure im Einschmelzrohre auf 150° erhitzt. Man giesst die wässrige Säure mit der ausgeschiedenen Benzoësäure von dem am Boden des Rohres befindlichen Körper ab, der entweder fest ist oder ein dickes, bald erstarrendes Oel bildet. Dieser Körper, der die Bisverbindung darstellt, wird entweder aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt oder in wenig Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, indem man das Disulfid im luftverdünnten Raume destillirt und das bald erstarrende Destillat wie oben angegeben behandelt.

Die Analysen führten zu der oben angegebenen Formel.

- I. 0,1680 g gaben 0,3928 CO₂ und 0,0662 H₂O.
 II. 0,1491 g „ 19 ccm Stickgas bei 24° und 766 mm Druck.
 0,1196 g „ 0,1484 BaSO₄.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	63,82	63,75	63,59
H	4,25	4,34	4,58
N	14,89	14,91	—
S	17,02	16,97	17,14

Bei einer Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann ergab eine 1,6-procentige Lösung in Benzol eine Gefrierpunktsniedrigung von 0,24°.

Berechnet		Gefunden
Molgew.	376	353

Das Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon bildet weisse, verfilzte Nadelchen und schmilzt bei 198°. Es ist schwer lös-

lich in Alkohol und in Aether, leicht in Chloroform und wird aus dieser Lösung durch Alkohol in Nadeln ausgefällt. Es ist sowohl gegen Oxydations- wie gegen Reduktionsmittel sehr widerstandsfähig. Erhitzt man dasselbe mit Jodmethyl unter Zusatz von Alkohol 15 Stunden im Wasserbade, so lagert sich ein Mol. Jodmethyl an. Der ausgeschiedene schuppenförmige Körper wird abfiltrirt, mit alkalischem Wasser zur Entfernung von etwas ausgeschiedenem Jod abgewaschen und aus viel heissem Wasser umkrystallisirt.

0,1465 g gaben 0,0650 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{16}N_4S_2, CH_3J$	
J	24,51	23,96

Das Jodmethylat bildet kleine, weisse, leicht gelblich werdende Nadelchen, die sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr schwer löslich sind. Es schmilzt unter Abgabe von Jodmethyl bei 198° .

Man könnte dem Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrin auch die Constitutionsformel

geben, welche der des Pyrazolblaus entsprechen würde. Bei der Leichtigkeit der Bildung des Disulfides, also der grossen Affinität der Schwefelatome zueinander und der völligen Farblosigkeit der Verbindung halten wir aber die oben angegebene Formel für wahrscheinlicher.

2. Ueber das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate;

bearbeitet von *Erich Lehmann*²⁰⁾.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon,

Dieses Thiopyrazolon wurde durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf das von Michaelis und Bender¹²⁾ dargestellte 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol erhalten. Wie die genannten Chemiker gezeigt, ist in diesem 5-Chlorpyrazol das Chloratom lange nicht so fest gebunden wie in den meisten andern 5-Chlorpyrazolen, so dass es sich leicht gegen —NH_2 , $\text{—NHC}_6\text{H}_5$ oder —OH austauschen lässt. Dem entsprechend reagirt es auch leicht mit alkoholischem Natrium- oder Kaliumsulfhydrat:

Das Phenylmethyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol wurde nach den Angaben von Michaelis und Bender¹²⁾ durch fünfstündiges Erhitzen des von Nef²¹⁾ beschriebenen Phenylmethyl-4-benzoylpyrazolons mit Phosphoroxychlorid auf 125^0 erhalten. Es scheidet sich nach dem Eingiessen des Rohrinhaltes in Wasser und Neutralisiren mit Soda fest aus und kann durch Abfiltriren,

²⁰⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1907.

²¹⁾ Diese Annalen **266**, 127.

Abwaschen mit wenig kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus Aether leicht in reinem Zustande erhalten werden.

Zur Darstellung des 4-Benzoylthiopyrazolons erhitzt man eine Lösung des Chlorpyrazols in Alkohol mit dem $2\frac{1}{2}$ -fachen der theoretischen Menge Natriumsulfhydrat, das man am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 20-procentige alkoholische Natronhydratlösung bis zur Sättigung gewinnt. Nach vollendeter Reaction filtrirt man vom ausgeschiedenen Chlor-natrium ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, versetzt den Rückstand mit Wasser und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Es fällt dann das Thiopyrazolon als gelber Niederschlag aus, der zur Trennung meist nebenbei gebildeten Disulfides in verdünnter Natronlauge gelöst wird, wobei das Disulfid zurückbleibt. Das Filtrat wird wieder mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Wendet man bei der Darstellung käufliches Natrium- oder Kaliumsulfhydrat an, so ist die Menge des gebildeten Disulfides meist recht beträchtlich, da diese Präparate stets Polysulfide enthalten. Wurde das Benzoyl-5-chlorpyrazol mit dem alkoholischen Natriumsulfhydrat einige Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt, so entstand eine dritte Verbindung, die bei 174° schmolz und 16 pC. Schwefel enthielt. Dieselbe ist noch nicht näher untersucht.

Die Analyse des 4-Benzoylthiopyrazolons ergab:

- I. 0,1950 g gaben 0,4920 CO_2 und 0,0860 H_2O .
 0,0979 g „ 8,3 ccm Stickgas bei 12° und 740 mm Druck.
 0,1360 g „ 0,1078 BaSO_4 .
 II. 0,1494 g „ 0,3802 CO_2 und 0,0701 H_2O .
 0,2240 g „ 0,1786 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	69,39	68,83	69,3
H	4,72	4,90	5,8
N	9,54	9,79	—
S	10,89	10,83	10,95

Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich, so dass sie bei Analyse II mit viel feinpulverigem Kupferoxyd gemischt wurde. In Folge dessen wurde der Wasserstoffgehalt wegen der hygroskopischen Eigenschaften des feinpulverigen Oxydes zu hoch gefunden.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon bildet intensiv dunkelgelbe, röthlich schimmernde Nadeln, schmilzt bei 112° und ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Natronlauge, unlöslich in Wasser. Es löst sich auch in concentrirter Salzsäure, indem eine farblose Lösung entsteht, die beim Erkalten farblose Nadeln des salzsauren Salzes ausscheidet, das sehr leicht wieder Salzsäure abgibt.

Das 4-Benzoylthiopyrazolon reagirt, so weit bis jetzt untersucht, immer in der Thiophenolform. Versetzt man eine alkalische Lösung desselben mit Wasserstoffsuperoxyd, so scheidet sich zuerst ein fester Körper aus, der durch weiteren Zusatz verschwindet, indem klare Lösung entsteht. Wird diese unter Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so erhält man einen stark sauer reagirenden Körper, der aber beim Verdampfen der Lösung harzartig eintrocknete und nicht krystallinisch zu erhalten war. Nach Analogie des Verhaltens der übrigen Thiopyrazolone besteht er ohne Zweifel aus der 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-sulfonsäure,

Die Verbindung wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure allmählich in Schwefelsäure und einen festen, krystallisirenden Körper von basischen Eigenschaften gespalten, der nach der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung die Pyrazolonreaction sehr schön gab. Er besteht daher voraussichtlich aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol. Einmal wurde bei einem Oxydationsversuche des Benzoylthiopyrazolons

dieser Körper in grösserer Menge erhalten. Er schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 84°.

Das *Quecksilbersalz*, $[C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S]_2Hg$, wird leicht durch Zusatz von Quecksilberoxyd zu der heissen Toluollösung des Benzoylthiopyrazolons und Verdunsten des Filtrates erhalten. Es schmilzt bei 201°.

0,2321 g gaben 0,0686 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	25,45	25,48

Das *Quecksilberchloridsalz*, $C_{10}H_8(COC_6H_5)N_2S \cdot HgCl$, scheidet sich auf Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zu einer ebensolchen heissen Lösung des Benzoylthiopyrazolons beim Erkalten krystallinisch aus und wird durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

0,1794 g gaben 0,0626 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	6,91	6,52

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 223° und ist in Wasser und in Aether nicht, in heissem Alkohol mässig leicht löslich.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolondisulfid,

Während die Disulfide des Phenyl- und p-Tolyl-3-methylthiopyrazolons flüssig bzw. harzigfest sind, ist dieses Disulfid durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Es wird in derselben Weise wie die genannten Disulfide durch Behandeln des Benzoylthiopyrazolons in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Jod in wässriger Jodkaliumlösung erhalten, aber nicht ausgeäthert, sondern durch Abfiltriren des ausgeschiedenen Niederschlages und Umkrystallisiren desselben aus heissem Alkohol isolirt. Ebenso kann man es durch Oxydation des Benzoylthiopyrazolons mit der berechneten Menge

Kaliumpermanganat in Eisessiglösung darstellen. Der ausgeschiedene Niederschlag, der neben Braunstein das Disulfid enthält, wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, das Filtrat verdunstet und das erhaltene Disulfid durch Umkrystallisiren gereinigt. Auch bildet es sich leicht direct, wenn man eine alkoholische Lösung von Natriumdisulfid mit dem Benzoyl-5-chlorpyrazol erhitzt, entsteht daher meistens, wie schon oben angeführt, als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylmethylbenzoylthiopyrazolons und zwar mitunter in erheblicher Menge.

0,1779 g gaben 0,4528 CO₂ und 0,0676 H₂O.

0,1684 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 25° und 761 mm Druck.

0,1464 g „ 0,1128 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	69,57	69,41
H	4,46	4,22
S	10,93	10,51
N	9,57	9,68

Das Disulfid krystallisirt beim langsamen Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in schön ausgebildeten, gelben Tafeln, schmilzt bei 156° und ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und in Benzol sowie Chloroform. In Natronlauge ist es nicht löslich, löslich jedoch in concentrirter Salzsäure. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser wieder ausgefällt.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiomethylpyrazol,
(4-Benzoylpseudothiopyrin),

Der Ester wird leicht durch Schütteln einer warmen alkalischen Lösung des 4-Benzoylthiopyrazolons mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl erhalten. Es scheidet

sich bald ein Oel ab, das nach kurzer Zeit erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

0,1391 g gaben 0,1069 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	10,42	10,49

Das Thiomethylpyrazol bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 78° und ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich.

Versetzt man die Eisessiglösung dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat²²⁾, so bildet sich unter Abscheidung von Braunstein leicht das entsprechende *Sulfon*,

das aus Alkohol in farblosen Tafeln krystallisirt und bei 167° schmilzt.

0,1408 g gaben 0,0957 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	9,42	9,33

Dieselbe Verbindung wurde von W. Preuner²³⁾ durch Oxydation des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzylmethylsulfons vermittelst Kaliumpermanganat oder Chromsäure in Eisessiglösung erhalten.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthioäthylpyrazol.

Diese Verbindung wird in ganz entsprechender Weise wie die vorhergehende unter Anwendung von Jodäthyl erhalten oder

²²⁾ Vergl. diese Annalen **331**, 228.

²³⁾ Ueber das 4-Benzyl-thiopyrin, -anilo- und -iminopyrin. Inaug.-Dissert. Rostock 1906.

einfacher direct aus dem 4-Benzoyl-5-chlorpyrazol durch Einwirkung desselben auf Mercaptan in alkalisch-alkoholischer Lösung:

Zur Ausführung der Reaction wurde metallisches Natrium in Alkohol gelöst und die entsprechende Menge Mercaptan und Phenylmethyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol hinzugefügt. Beim Erwärmen am Rückflusskühler schied sich bald Chlornatrium aus und das Filtrat ergab beim Verdunsten das 4-Benzoylthioäthylpyrazol, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde.

0,1440 g gaben 11,3 cem Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

0,1027 g „ 0,0734 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
N	8,7	9,0
S	9,9	9,6

Der Thiopyrazolonäthylester bildet farblose Tafeln und schmilzt bei 98°. Auch hier lässt sich durch Oxydation in Eisessiglösung das entsprechende Sulfon C₁₈H₁₈N₂O.SO₂ erhalten, das in farblosen, schönen Nadeln krystallisirt und bei 122° schmilzt.

0,1787 g gaben 0,1162 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	9,36	8,89

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiophenylpyrazol,

Der Thiopyrazolonphenylester lässt sich nicht direct aus dem Benzoylthiopyrazolon erhalten. Man gewinnt ihn aber leicht durch Einwirkung von Thiophenol auf das Benzoylchlorpyrazol.

Zur Darstellung wurden 0,2 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst, 2 g Thiophenol und 6 g 4-Benzoyl-5-chlorpyrazol hinzugefügt und das Ganze vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es scheidet sich dabei Chlornatrium in reichlicher Menge ab und das Filtrat hinterlässt den Ester in farblosen Krystallen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

0,1640 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

0,1100 g „ 0,0714 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
N	11,40	11,35
S	9,03	8,90

Der Ester krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 104°. Der Schwefel ist in demselben so fest gebunden, dass man 36 Stunden mit reiner Salpetersäure auf 300° erhitzen muss, um ihn quantitativ in Schwefelsäure überzuführen.

Das entsprechende Sulfon, C₂₃H₁₈N₂O.SO₂, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 125°.

0,1678 g gaben 0,0967 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	7,96	7,82

Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin wird das Sulfon wieder zu dem Thioester reducirt.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzylthiopyrazol,

Diesen Ester kann man wiederum durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Benzoylthiopyrazolons mit dem entsprechenden Chlorid, hier also dem Benzylchlorid, erhalten. Er bildet feine Nadeln und schmilzt bei 116°.

0,1184 g gaben 0,0731 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	8,36	8,44

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzoylthiopyrazolon,

Man erhält diese, dem von Nef²¹⁾ dargestellten Phenyl-methyl-dibenzoylpyrazolon entsprechende Thioverbindung leicht durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Thiopyrazolons mit einem geringen Ueberschusse von Benzoylchlorid. Die anfangs ölige, bald erstarrende Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2693 g gaben 0,1658 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	8,05	8,42

Das Dibenzoylthiopyrazolon bildet feine, verfilzte Nadeln und schmilzt bei 107°. Auch hier schmilzt also die Thioverbindung erheblich niedriger als das entsprechende Sauerstoffderivat, indem der Schmelzpunkt des 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibenzoylpyrazolons bei 157° liegt.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thioglycolsäurepyrazolon,

Dieser Körper wird durch Erhitzen einer wässrigen oder alkoholischen, stark alkalischen Lösung des 4-Benzoylthiopyrazolons mit der berechneten Menge Monochloressigsäure erhalten. Der auf Zusatz von Salzsäure ölig ausgeschiedene Körper erstarrt bald beim Abkühlen und Verreiben mit Aether und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1412 g gaben 0,0960 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	9,42	9,2

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 124° und ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Als Säure löst sie sich leicht in wässrigem Alkali.

3. Ueber das 1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate;

bearbeitet von *Erich Dulk*²⁾.

1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon,

Zur Gewinnung dieser Verbindung aus dem p-Tolylthiopyrin (Schmelzp. 212°), das in ähnlicher Weise wie das Thiopyrin unter Anwendung des von Michaelis und Sudendorf²⁴⁾ beschriebenen p-Tolylantipyrynchlorides erhalten und in einer späteren Abhandlung näher beschrieben wird, wurden gleiche Molekulargewichte dieses Thiopyrins und Benzoylchlorid, wie unten bei dem Phenylmethylthiopyrazolon angegeben, destillirt. Nach Abspaltung des Chlormethyls ging das p-Tolyl-3-methyl-5-benzoylpyrazol bei 190—200° unter 15 mm Druck neben p-Tolylpseudothiopyrin als rothbraunes Oel über, das bald erstarrte und wie bei der Phenylverbindung angegeben durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Ligoïn gereinigt wurde.

Aus dieser Benzoylverbindung liess sich das p-Tolylthiopyrazolon durch Erhitzen mit Salzsäure nicht isoliren, da es hierbei dem grössten Theil nach verharzte, doch führte die Verseifung mit Alkali in alkoholischer Lösung leicht zum Ziele. Man versetzt hierzu die in Alkohol gelöste Benzoylverbindung mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali, so dass das Gemisch stark alkalisch reagirt, und erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange, bis eine Probe in Wasser gegossen keine milchige Trübung mehr giebt. Die ganze Flüssigkeit wird dann in das fünf- bis zehnfache Volumen Wasser

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2615.

gegossen und stark mit Salzsäure angesäuert. Das Thiopyrazolon scheidet sich nach 12-stündigem Stehen in schönen Krystallen aus, die aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Etwaige ölige Beimischungen lassen sich vor dem Umkrystallisiren leicht durch Waschen mit Petroläther entfernen.

Nach der Methode von Stoermer und Johannssen⁸⁾ liess sich das 1-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon ganz ebenso, wie bei der Phenylverbindung angegeben, unter Anwendung von Tolylmethylpyrazolon²⁵⁾ mit etwa derselben Ausbeute erhalten.

Die Analysen ergaben:

0,1090 g gaben 0,2583 CO₂ und 0,0584 H₂O.

0,1502 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

0,0813 g „ 0,0928 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	64,69	64,63
H	5,88	5,99
N	13,73	13,66
S	15,68	15,67

Das 1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon bildet grosse, schön ausgebildete Krystalle, die, wie die optische Untersuchung ergab, dem rhombischen System angehören. Figur II giebt eine

²⁵⁾ Zur Darstellung des p-Tolylmethylpyrazolons findet sich in der Literatur (Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 550, Hippmeier, Dissert. Jena Seite 13) nur die kurze Angabe, dass man p-Tolylhydrazin und Acetessigester auf 140° erhitzt. Man erhält aber so auch immer in Alkali unlösliche, unerwünschte Nebenproducte. Zweckmässig verfährt man mit nahezu quantitativer Ausbeute in folgender Weise: Die berechnete Menge des p-Tolylhydrazins und Acetessigesters werden mit einander gemischt, wobei lebhafte Wärmentwicklung eintritt, und das Ganze sich selbst überlassen, bis es zu einer festen Masse, die aus dem Hydrazon besteht, erstarrt ist. Diese wird nun in Natronlauge unter Erwärmen gelöst und das klare Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Das dann ausgefällte Pyrazolon wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Skizze der untersuchten Krystalle ($a = \infty P\infty$, $b = \infty P\infty$, $c = nP\infty$, $d = \infty P\bar{m}$, $d' = \infty P\bar{n}$, $e = mP\infty$). Das Thiopyrazolon schmilzt bei 135° und ist in Chloroform leicht, in Alkohol etwas schwerer, in Aether schwer löslich und in Wasser unlöslich. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie die Phenylverbindung.

Ebenso wird das Tolylmethylthiopyrazolon durch salpetrige Säure wie die Phenylverbindung unter vorheriger Grünfärbung

Fig. II.

der essigsauren Lösung in Disulfid, durch Phenyldiazoniumchlorid in das von Michaelis und Wahle²⁶⁾ untersuchte Tolylmethylthiopyrazolonazobenzol übergeführt.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{12}N_2S.HCl$. Lässt man eine Lösung des Thiopyrazolons in warmer concentrirter Salzsäure erkalten, so scheidet sich das Salz sofort in reichlicher Menge krystallinisch aus. In klaren, durchsichtigen, schön ausgebildeten, farblosen Tafeln wird es erhalten, wenn man eine Lösung des Thiopyrazolons in alkoholischer Salzsäure langsam verdunsten lässt.

0,2293 g gaben 0,1348 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14,71	14,52

²⁶⁾ Diese Annalen **338**, 210.

Das Salz schmilzt bei 183° und wird von Wasser in seine Componenten zerlegt.

Quecksilbersalz, $(C_{11}H_{11}N_2S)_2Hg$, krystallisirt aus Toluol in weissen, verfilzten Nadeln und schmilzt bei 142° .

0,1566 g gaben 0,0601 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	33,00	33,08

Das *Quecksilberchloridsalz*, $C_{11}H_{11}N_2S.HgCl$, bildet, wie die Phenylverbindung erhalten, weisse Prismen und schmilzt bei 208° .

0,0815 g gaben 0,0432 HgS.

	Berechnet	Gefunden
Hg	45,66	45,68

1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol, $C_{11}H_{12}N_2S.CH_3$.

Jodmethyl wirkt auf das Tolylmethylthiopyrazolon in alkoholischer Lösung ebenso energisch ein wie auf die Phenylverbindung. Aether fällt aus der Lösung sofort ein weisses Salz, das sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether als reines jodwasserstoffsäures p-Tolylmethylthiomethylpyrazol erwies.

0,3084 g gaben 0,2111 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	36,7	36,9

Das Salz schmilzt bei 175° und wird von Wasser sogleich in das flüssige Tolylmethylthiomethylpyrazol, das von L. Kaute durch Destillation des p-Tolylthiopyrins schon früher erhalten wurde, und Jodwasserstoffsäure zerlegt.

1-p-Tolyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon, $C_{11}H_{11}N_2S.COC_6H_5$.

Diese wie oben angegeben dargestellte Verbindung krystallisirt aus Ligroin oder aus Alkohol in weissen Nadeln und schmilzt bei 114° . Aus dem Thiopyrazolon lässt sie sich leicht durch Schütteln einer alkalischen Lösung desselben mit der

berechneten Menge Benzoylchlorid erhalten. Die anfangs ölige Verbindung erstarrt schon nach wenigen Minuten.

0,1638 g gaben 0,4201 CO₂ und 0,0781 H₂O.

0,2196 g „ 17,25 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

0,1694 g „ 0,1292 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	70,13	69,95
H	5,19	5,30
S	10,39	10,48
N	9,09	9,15

1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon,

Ebenso leicht wie das Phenylmethylbenzoylthiopyrazolon lässt sich auch die entsprechende Tolyilverbindung in Eisessiglösung bromiren. Die durch Wasser harzig ausgeschiedene Verbindung wird nach dem Waschen mit Wasser durch Erwärmen mit wenig Alkohol ein schweres, krystallinisches Pulver und wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0,1064 g gaben 0,0518 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	20,67	20,72

Die Verbindung bildet glänzende, durchsichtige Prismen und schmilzt bei 104°.

Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure im zuge-schmolzenen Rohre, so wird aus derselben wie bei der Phenyl-verbindung Benzoësäure und Bromwasserstoffsäure abgespalten; man erhält aber nur ein öliges Product, das noch Spuren von Brom enthielt und sich zur Analyse nicht eignete. Durch Ver-seifung mit Alkali scheint unter Abspaltung des Thiobenzoë-säurerestes 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brompyrazolon zu entstehen.

Disulfid des p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolons,

Man stellt diesen Körper, ganz wie bei der Phenylverbindung angegeben, durch Einwirkung von Jod in wässrigem Jodkalium gelöst auf die alkalische Lösung des Tolylmethylthiopyrazolons dar und schüttelt ihn mit Aether aus. Beim Verdunsten der mit Kaliumcarbonat getrockneten, grüngelb gefärbten Lösung im Vacuumexsiccator hinterbleibt das Disulfid als feste Masse, die kleine Mengen Aether hartnäckig zurückhält. Erst durch gleichzeitiges Erwärmen im luftverdünnten Raume wurde die Verbindung rein erhalten.

0,2810 g. gaben 0,3208 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	15,76	15,65

Das Disulfid bildet eine gelbgrünliche, feste Masse, ohne krystallinische Structur, schmilzt bei 74° und ist leicht löslich in Aether und Alkohol, nicht in Alkalien. Sie löst sich auch in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt.

1-p-Tolyl-3-methylpyrazolon-5-sulfosäure,

Die Säure wird ganz wie die Phenylverbindung unter Anwendung des Tolylmethylthiopyrazolons erhalten und krystallisiert aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmelzp. 246°.

0,1642 g gaben 0,3145 CO₂ und 0,0706 H₂O.

0,1164 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 15° und 759 mm Druck.

0,1020 g „ 0,0926 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
C	52,38	52,24
H	4,76	4,81
N	11,11	11,09
S	12,70	12,76

Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2Ba$, vermitteltst aufgeschlammten Baryumcarbonates erhalten, krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen wasserfrei und ist auch in Alkohol löslich.

0,2174 g gaben 0,0794 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,44	21,52

Das *Säurechlorid*, $C_{11}H_{12}N_2SO_2Cl$, bildet, wie die Phenylverbindung erhalten, weisse Nadeln und schmilzt bei 77° .

0,1304 g gaben 0,0686 $AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12,96	13,01

Das *Sulfamid*, $C_{11}H_{11}N_2SO_2NH$, schmilzt bei 227° und krystallisirt aus heissem Alkohol in gut ausgebildeten Prismen.

0,1270 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	16,73	16,81

Das *Sulfanilid*, $C_{11}H_{12}N_2SO_2NHC_6H_5$, ist anfangs ölig, erstarrt aber allmählich und krystallisirt dann aus Alkohol in Nadeln. Es schmilzt bei 118° .

1-p-Tolyl-3-methyl-4-benzyliden-5-thiopyrazolon,

Auch zur Darstellung dieser Verbindung muss man ganz genau die nachfolgend angegebenen Bedingungen innehalten, um dieselbe krystallisirt zu erhalten. 3 g des Thiopyrazolons werden mit 10 g Benzaldehyd im Reagensglase sechs Stunden im Wasserbade, dann einige Minuten über der directen Flamme zum Sieden der Lösung erhitzt und das Ganze nun mit Wasserdampf bis zur völligen Vertreibung des überschüssigen Benzaldehydes behandelt. Im Kolben bleibt dann ein harter, spröder Kuchen zurück, der zerrieben und zuerst mit kaltem, dann

mit warmem Alkohol ausgezogen wird. Es hinterbleibt ein weisses, in Alkohol sehr schwer lösliches Pulver, das man in wenig Chloroform löst. Aus der mit absolutem Alkohol versetzten Lösung krystallisirt die Verbindung in weissen, kurzen Nadelchen.

0,1401 g gaben 0,3791 CO₂ und 0,0701 H₂O.

0,1279 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73,97	73,71
H	5,40	5,55
N	9,50	9,8

Die Benzylidenverbindung schmilzt bei 212° und ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon,

Erhitzt man p-Tolylmethylthiopyrazolon mit wenig mehr als der berechneten Menge Aceton unter Zusatz von Alkohol 12 Stunden im Wasserbade, so entsteht die normale Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten wird.

0,1300 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

0,1247 g „ 0,1204 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
N	11,47	11,64
S	13,12	13,26

Die Verbindung bildet lange, farblose Nadeln, erweicht beim Erhitzen bei 196° und schmilzt bei 206°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in wässrigem Alkali.

Erhitzt man dagegen das Tolylmethylthiopyrazolon mit einer grösseren Menge Aceton unter Zusatz von Alkohol oder nur mit überschüssigem Aceton, so entsteht unter Entwicklung

von Schwefelwasserstoff eine leichter lösliche und niedriger schmelzende Verbindung, die auch durch vielfaches Umkrystallisiren nur schwer von den letzten Resten der normalen Verbindung getrennt werden kann.

0,1574 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 17° und 745 mm Druck.

0,2071 g „ 0,1352 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₅ H ₂₈ N ₄ S	
N	13,52	13,45
S	7,76	8,96

Es ist also auch hier ein Ketobisthiopyrazolon entstanden, das ein Mol. Schwefelwasserstoff unter Ringschliessung verloren hat:

Die Verbindung bildet farblose, gut ausgebildete, nadelartige Krystalle und schmilzt bei 186°. Sie ist in Alkohol mässig leicht, nicht in Wasser und wässrigem Alkali löslich.

1-p-Tolyl-3-methyl-4-phenylisopropyl-5-thiopyrazolon,

Auch mit Acetophenon condensirt sich das Tolylmethylthiopyrazolon leicht beim 12-stündigen Erhitzen der Componenten im Wasserbade, indem auch hier wesentlich nur die normale Verbindung entsteht. Nach dem Entfernen des überschüssigen Acetophenons durch Wasserdampf hinterbleibt ein rasch erstarrendes Oel, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

0,1386 g gaben 0,1060 BaSO₄.

0,0808 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 25° und 762 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	10,46	10,50
N	9,15	9,13

Die Verbindung bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 106°.