I. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Oxymethylenaceton und auf Acetonoxalsäure;

von *L. Claisen* und *P. Roosen*.

Von den in der Ueberschrift erwähnten beiden Umsetzungen soll zunächst die des Phenylhydrazins mit dem *Oxymethylenaceton* beschrieben werden. Da letzteres nur in seinen Salzen beständig ist — in freiem Zustande condensirt es sich bekanntlich sofort zu Triacetylbenzol — wurde von der Natriumverbindung ausgegangen, welche nach dem von Claisen und Stylos¹⁾ aufgefundenen Verfahren, durch Einwirkung von Natriumäthylat oder besser noch von metallischem Natrium auf eine ätherische Lösung von Aceton und Ameisenäther, leicht und in beliebiger Menge gewinnbar ist.

Zur Darstellung des Pyrazols wurden je 108 g des scharf abgepressten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes in einer mässigen Menge Eiswasser gelöst und unter gutem Umrühren mit einer unter Abkühlung bereiteten Auflösung von 108 g Phenylhydrazin in 120 g Eisessig versetzt. Das Pyrazol, welches sich unter Wärmeentwicklung sofort als gelbes Oel abschied, wurde mit Aether aufgenommen, einige Male mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und in mehreren Portionen rasch destillirt. Aus 650 g Natriumsalz wurden so 330 g eines schwach gelblich gefärbten, chinolinartig riechenden Oeles erhalten, dessen Siedepunkt zwischen 250 und 260° lag²⁾. Bei nochmaliger Destillation ging die

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1144.

²⁾ Dieses nur durch Destillation gereinigte Product färbt, wenn man es in concentrirter Salzsäure löst und einen Fichtenspahn eintaucht, den letzteren dunkelroth; es scheint demnach in kleiner Menge einen Körper der Pyrrol- oder Indolgruppe zu enthalten. Die gleiche Beobachtung wurde von Knorr (diese Annalen **238**, 200) bei dem aus dem Phenylmethylpyrazolon dargestellten rohen Phenylmethylpyrazol gemacht. Die reinen Phenylmethylpyrazole zeigen diese Reaction nicht.

Hauptmenge bei 254—257° über (Druck 725 mm); das innerhalb dieser Grenzen aufgefangene Product war nahezu farblos, hatte bei 15° das specifische Gewicht 1,0805 und besass, wie die folgenden Analysen zeigen, annähernd die Zusammensetzung eines Phenylmethylpyrazols.

- I. 0,3552 g gaben 0,9813 CO₂ und 0,20 H₂O.
 II. 0,1261 g „ 19,25 ccm Stickgas bei 8° und 725 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂	Gefunden
C	75,95	75,35
H	6,33	6,26
N	17,72	17,58

Wie schon früher mitgetheilt wurde, kann dieses Oel durch Einstellen in eine Kältemischung partiell zum Erstarren gebracht werden. Als nach längerem Abkühlen auf —20° der noch flüssige Antheil abgesaugt wurde ³⁾, blieb das Product auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Aus 330 g des Rohproductes gewannen wir 90 g des krystallinischen Körpers; nach sorgfältigem Abpressen der letzten Oelspuren gab derselbe Zahlen, die genau auf das *Methylphenylpyrazol* stimmten:

- I. 0,2349 g gaben 0,6531 CO₂ und 0,1371 H₂O.
 II. 0,1323 g „ 21 ccm Stickgas bei 10° und 721 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂	Gefunden
C	75,95	75,82
H	6,33	6,48
N	17,72	18,00

³⁾ Statt der wenig bequemen, von einer Kältemischung umgebenen Absaugetrichter bedient man sich in solchen Fällen zweckmässig einer vereinfachten Form des alten, jetzt wenig mehr gebrauchten Carmichael'schen Absaugers (Jahresbericht 1870, 922). Eine beiderseitig offene Glasröhre wird an dem einen Ende mit Leinwand überbunden und mit dieser in das abgekühlte und partiell erstarrte Gemisch bis auf den Boden des Gefässes eingesenkt, während das andere Ende mit einer zweihalsigen Flasche und diese mit der Pumpe verbunden wird. Durch zeitweiliges Zusammenstampfen der krystallinischen Masse kann man es leicht erzielen, dass das Oel bis auf geringe Spuren in die zweihalsige Flasche hinübergesogen wird.

Von dem während des Abkühlens flüssig gebliebenem Antheil des Rohgemenges wird weiter unten, bei den Pyrazol-derivaten der Acetonoxalsäure, die Rede sein. Was das krystallinische Pyrazol betrifft, so sind seine Eigenschaften dieselben, wie sie Knorr⁴⁾, kurz nach unserer ersten vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand, für sein (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol (aus dem Acetessigäther-Pyrazolon) angab. Der Körper schmilzt bei 37° und siedet bei 254—255° (720 mm Druck, Faden bis 200° im Dampf). Mit Natrium und Alkohol reducirt, zeigt er auf Zufügen von Salzsäure und Eisenchlorid in ausgezeichnet schöner Weise die Pyrazolinreaction. In verdünnter Salzsäure ist er ziemlich leicht löslich und diese Lösung kann stark mit Wasser verdünnt werden, ehe merkliche Disso- ciation des Salzes eintritt.

Zur Charakterisirung der Verbindung wurde noch das *Platindoppelsalz*⁵⁾ und das *Jodmethylat* dargestellt. Ersteres scheidet sich reichlich in hellgelben Nadeln ab, wenn die Lösung der Base in dem mehrfachen Gewicht rauchender Salzsäure mit concentrirter Platinchloridlösung versetzt wird. Das aus heisser rauchender Salzsäure umkrystallisirte Salz schmolz lufttrocken (krystallwasserhaltig) bei 153°, das bei 100° getrocknete (wasserfreie) bei 173°, beide Male unter Zersetzung.

0,3307 g des getrockneten Salzes gaben 0,0886 Platin.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt	26,82	26,79

Zur Darstellung des *Jodmethylats* wurde die Base mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl während einiger Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erwärmt und der nach dem Erkalten erstarrte Rohrinhalt aus wenig Alkohol, worin die Verbindung ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet kleine Würfelchen, schmilzt bei 144°, ist in Aether wenig

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 178.

⁵⁾ Ueber dieses Platindoppelsalz vergl. auch Andreocci, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 648 und 955.

löslich und wird dadurch aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt.

0,2412 g gaben 0,1881 Jodsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_8N_2)CH_3J$	
J	42,33	42,15

(1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure,

$(1)-C_6H_5-(C_3H_2N_2)-COOH-(3).$

20 g der krystallisirten Base wurden mit 400 ccm Wasser und 8 g Aetzkali versetzt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade durch allmähliches Zufliessenlassen einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser oxydirt. Ein mittelst Saugpumpe durchgesaugter Luftstrom hielt die Mischung in beständiger Bewegung. Das Permanganat war nach 5 Stunden verbraucht. Durch Abdestilliren mit Wasserdampf konnte eine beträchtliche Menge (circa 10 g) der Base unverändert wiedergewonnen werden; es musste also ein Theil der entstandenen Säure vollständig verbrannt worden sein, was durch den Nachweis von oxalsaurem Kalium in der wässrigen Lösung seine Bestätigung fand. Aus der vom Hyperoxyd abgesaugten und genügend eingeeengten alkalischen Flüssigkeit schied Salzsäure einen weissen Niederschlag ab, welcher aus siedendem Wasser, worin er ziemlich reichlich löslich war, umkrystallisirt wurde und sich beim Erkalten in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 146° abschied. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

I. 0,3143 g gaben 0,7362 CO_2 und 0,123 H_2O .

II. 0,3452 g „ 47,7 ccm Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_8N_2O_2$	
C	63,83	63,88
H	4,26	4,34
N	14,89	14,91

Das Silbersalz ist ein anfangs gallertartiger, beim Erhitzen pulverig werdender, nicht sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

0,3814 g gaben 0,14 metallisches Silber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_7N_3O_2Ag$	
Ag	36,61	36,70

Der *Methyläther* wurde durch Erhitzen des vorigen Salzes mit der dreifachen Menge Jodmethyl während einiger Stunden auf 100° (im geschlossenen Rohre) dargestellt. In Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, wird er aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77° abgeschieden.

I. 0,1175 g gaben 0,2809 CO_2 und 0,0532 H_2O .

II. 0,0682 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{10}N_2O_2$	
C	65,34	65,20
H	4,95	5,03
N	13,86	13,94

(1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol-(3)-carbonsäure,

Auf Acetonoxaläther wirkt Phenylhydrazin lebhaft, unter starker Erwärmung und sofortiger Wasserausscheidung, ein. Zur Mässigung der Reaction wurde der Aether in Eisessig gelöst und unter Abkühlen mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Nachdem sie mehrere Stunden gestanden, erhitzen wir die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler zum Sieden, gossen sie nach dem Erkalten in Wasser, trennten das ausgefallene Oel und trockneten es in ätherischer Lösung über Chlorcalcium. Eine Probe, unter gewöhnlichem Druck destillirt, siedete unter einiger Zersetzung und Hinterlassung eines nicht unbeträchtlichen Rückstandes bei 317—322°; unter vermindertem Druck (30 mm) wurde der Siedepunkt bei circa 215—220° gefunden. Da der Aether nicht fest zu erhalten war, wurde er verseift; zu seiner alkoholischen Lösung fügten wir das Doppelte der berechneten Menge Natronhydrat (letzteres in

wenig Wasser gelöst) und erwärmten so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe der Flüssigkeit sich klar mit Wasser mischte. Als nach dem Abdunsten des Alkohols der Rückstand mit Wasser wieder aufgenommen und mit der genügenden Menge Salzsäure versetzt wurde, schied sich die Säure als Oel ab, welches binnen kurzem krystallinisch erstarrte. Die Säure musste, wie dies auch durch das Folgende bestätigt wird, Krystallwasser oder Krystallalkohol enthalten, da ihr anfänglich bei 96—98° liegender Schmelzpunkt sich nach längerem Trocknen bei 100° auf 133—135° erhöhte.

Auch aus der freien Acetonoxalsäure kann die Pyrazolcarbonsäure leicht erhalten werden, indem man die concentrirte wässrige Lösung der ersteren mit der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin (letzteres in dem zehnfachen Gewicht Wasser gelöst) versetzt und einige Zeit stehen lässt. Unter Benutzung dieser von Herrn Theobald gemachten Beobachtung und der Thatsache, das Natriumacetonoxaläther in Berührung mit der erforderlichen Menge Normalalkali zu natriumacetonoxalsaurem Alkali

verseift wird, lässt sich die Darstellung der (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol-(3)-carbonsäure sehr einfach auf die folgende Weise bewirken:

Durch Zusammenmischen von alkoholischem Natriumäthylat mit Aceton und Oxaläther unter guter Abkühlung bereitet man sich nach dem früher von Claisen und Stylos⁶⁾ angegebenen Verfahren Natriumacetonoxaläther. Das colorirte, scharf abgepresste, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete und schliesslich fein gepulverte — am besten gesiebte — Salz wird in Portionen von 36 g mit je 200 ccm Normalkalilauge übergossen und unter öfterem Durchschütteln so lange damit stehen gelassen, bis eine Probe der gelblichen Lösung beim Ansäuern keine Oelfällung mehr giebt, was in der Regel nach

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2189.

einer Stunde der Fall ist. Alsdann fügt man, um die (in Wasser leicht lösliche) Acetonoxalsäure frei zu machen, 40 g rauchende Salzsäure hinzu; wird nunmehr eine Lösung von 21,6 g Phenylhydrazin in 400 g Wasser und 20 g rauchender Salzsäure zugesetzt, so scheidet sich unter merklicher Wärmeentwicklung die Pyrazolcarbonsäure als schwach gelblich gefärbtes Oel ab, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Nach dieser Vorschrift wurden aus 414 g Natriumacetonoxaläther in einem Tage 460 g der rohen Säure gewonnen. Diese, in der Regel noch etwas gelblich gefärbt, löst man zur Reinigung unter Erwärmen in Natriumcarbonat auf, filtrirt von etwas ungelöst bleibendem Oel ab, fällt mit Salzsäure wieder aus und krystallisirt die in diesem Zustande bei circa 96—100° schmelzende Säure mehrmals aus siedendem Wasser um, bis sie den Schmelzpunkt 106° zeigt. Die so gereinigte Säure ergab lufttrocken bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I.	0,2347 g gaben	0,5208 CO ₂	und	0,1197 H ₂ O.
II.	0,1655 g	"	19,2 ccm Stickgas bei 13° und 709 mm Druck.	
		Berechnet für		Gefunden
		C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂		
	C	60,00		60,52
	H	5,45		5,66
	N	12,73		12,77

Es liegt demnach die Säure mit einem Molekül Krystallwasser C₁₁H₁₀N₂O₂ + H₂O vor, welche, wie aus der folgenden Bestimmung hervorgeht, ihr Wasser bei längerem Erhitzen auf 100° abgibt.

- I. 2,0813 g der lufttrocknen Säure verloren beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz 0,1686 H₂O.
 II. 0,3099 g verloren 0,0236 H₂O.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
8,18	8,10	7,61

Die Säure (die wasserhaltige) ist recht schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Wasser, unter welchem sie zunächst zu einem Oel schmilzt; die erkaltende Lösung

trübt sich erst milchig und scheidet dann die Säure in hübschen, bald kürzeren, bald längeren Prismen und Nadeln ab. In Alkohol ist sie leicht, in Aether nur mässig löslich; aus der verdunstenden ätherischen Lösung krystallisirt sie in glänzenden Täfelchen. Gute Krystallisationsmittel sind heisses Benzol und heisser verdünnter Alkohol.

Nach Verlust ihres Krystallwassers, welches zum Theil auch bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure entweicht, schmilzt die Säure bei 136° ; bei gesteigertem Erhitzen beginnt sie sich von 200° ab unter Kohlensäureentwicklung zu zersetzen; beim Destilliren wird sie völlig in Kohlensäure und Phenylmethylpyrazol zerlegt. Die Analyse der entwässerten Säure ergab Uebereinstimmung mit der Formel $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

- I. 0,2517 g gaben 0,6034 CO_2 und 0,1183 H_2O .
 II. 0,2455 g „ 0,5887 CO_2 „ 0,1116 H_2O .
 III. 0,1042 g „ 13 ccm Stickgas bei 12° und 720 mm Druck.
 IV. 0,2267 g „ 27,6 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	65,35	65,38	65,40
H	4,95	5,22	5,05
N	13,86	14,02	13,86

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die wasserfreie Säure wieder in die wasserhaltige verwandelt, ein Beweis, dass in der letzteren in der That die Pyrazolcarbonsäure $+ 1H_2O$ und nicht das isomere Phenylhydrazon der Acetonoxalsäure

vorliegt.

Das Silbersalz, $C_{11}H_9N_2O_2 \cdot Ag$, wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Silbernitrat als gelatinöser, beim Erhitzen dichter werdender Niederschlag gefällt; es ist ziemlich lichtbeständig.

0,5449 g gaben 0,1907 metallisches Silber.

	Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_2Ag$	Gefunden
Ag	34,95	34,99

Das *Natriumsalz*, $C_{11}H_9N_2O_2Na$, hinterbleibt nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung als dicker, farbloser Syrup, welcher erst nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure zu einer weissen Masse erstarrt. Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

	Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_2Na$	Gefunden
C	58,9	58,6
H	4,0	4,4
N	12,5	12,4
Na	10,3	10,2

Die physiologischen Wirkungen dieses Natriumsalzes sind von den Herren Professor Tappeiner und Dr. Canné untersucht worden⁷⁾. Während, wie die Genannten gefunden haben, das (1)-Phenyl-(3,5)-Dimethylpyrazol bzw. sein Chlormethylat stark giftig ist, indem es eine bald eintretende Lähmung des centralen Nervensystems bewirkt, zeigt das oben beschriebene Natriumsalz solche Wirkungen nur in geringem Grade; es ist noch weniger giftig wie Antipyrin. Eigenthümlich ist ihm dagegen eine stark harntreibende Wirkung, die schon bei kleinen Gaben (1—2 g) hervortritt, welche das centrale Nervensystem noch unbeeinflusst lassen; bei drei Versuchen am Menschen wurde die normale tägliche Harnproduction von 1300—1700 ccm auf 2300—2900 ccm erhöht; Versuche an Kaninchen ergaben einen diuretischen Effect von 2—5 pC. des Körpergewichts, der dem am Coffein gefundenen gleichkommt, dem des Theobromins aber nachsteht. Temperaturherabsetzende Wirkungen besitzt das Salz, im Gegensatz zu Antipyrin, nicht.

⁷⁾ Vergl. den Bericht im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 1892, 295.

Auf das Silbersalz wirkt Methyljodid nach kurzem Zusammenstehen schon in der Kälte lebhaft ein. Die im geschlossenen Rohre vorgenommene Umsetzung wurde durch einstündiges Erhitzen im Wasserbade beendet und darauf das Product mit Aether extrahirt. Das hinterbleibende Oel siedete unter 109 mm Druck unzersetzt bei 255—256° und erwies sich bei der Analyse als der gesuchte *Methyläther*.

I. 0,3022 g gaben 0,7391 CO₂ und 0,1505 H₂O.

II. 0,2491 g „ 28,5 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂	Gefunden
C	66,67	66,70
H	5,56	5,53
N	12,96	13,03

Das *Amid* der Säure resultirte in schönen, centimeterlangen, anscheinend monoklinen Säulen, als wir die concentrirte alkoholische Lösung des Aethers mit concentrirtem Ammoniak versetzten und die klare Mischung einige Zeit stehen liessen. Es schmilzt bei 146° und ist in Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser ebenfalls reichlich, in kaltem Wasser schwer löslich.

I. 0,118 g gaben 0,2835 CO₂ und 0,0595 H₂O.

II. 0,143 g „ 26,1 ccm Stickgas bei 14° und 740 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O	Gefunden
C	65,67	65,52
H	5,47	5,60
N	20,90	20,90

Benzolazoderivat der (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol-(3)-carbonsäure,

Diese Säure wurde von Herrn Dr. Theobald durch successive Einwirkung von Diazobenzolchlorid und von Phenyl-

hydrazin auf Acetonoxalsäure dargestellt, also nach dem Verfahren, dessen sich schon früher Beyer und Claisen⁸⁾ zur Gewinnung anderer Benzolazo-Pyrazole bedient hatten.

Bei allmählichem Zugeben von wässrigem Diazobenzolchlorid (ein Molekül) zu einer abgekühlten Lösung von einem Molekül Acetonoxalsäure in zwei Molekülen Normalnatronlauge färbt sich die Flüssigkeit röthlich-bräunlich und gegen Ende des Zufügens scheidet sich etwas eines gelblichen Körpers, vielleicht Diazoamidobenzol, ab. Aus der davon abfiltrirten Lösung fallen Mineralsäuren einen hellgelben Niederschlag, welcher sich aus heissem verdünntem Methylalkohol gut umkrystallisiren lässt und daraus in gelben, bei 179—180° unter Zersetzung schmelzenden Nadelchen erhalten wird. Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton; von Natriumcarbonat wird sie leicht mit hell orangegelber Farbe gelöst und durch Mineralsäuren wieder gefällt. Durch mehrstündiges Erwärmen mit Natronlauge wird sie in oxalsaures Salz und das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds, $\text{Cl}_3\text{-CO-CH=N-NH-C}_6\text{H}_5$, gespalten. Die Analyse der Säure ergab folgende Werthe:

- I. 0,2983 g gaben 0,6193 CO_2 und 0,1252 H_2O .
 II. 0,1547 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 17° und 700 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	56,41	56,62
H	4,27	4,66
N	11,97	12,28

Die Verbindung, welche, je nachdem man den Ausführungen von Claisen und Beyer⁹⁾ oder den Darlegungen von

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1697; daselbst (S. 1705) ist auch der Aethyläther der Benzolazoacetonoxalsäure beschrieben als gelbe krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 115—116°.

⁹⁾ loc. cit.

Pechmann's¹⁰⁾ den Vorzug giebt, als *Benzolazo-Acetonoxalsäure*

oder als

β-Phenylhydrazon der α-β-γ-Triketonormalvaleriansäure

aufzufassen ist, reagirt mit Phenylhydrazin im Sinne der ersteren Formel, indem sie durch dieses in das in der Ueberschrift formulierte Benzolazoderivat der Pyrazolreihe verwandelt wird. Es genügt, die Lösung der Säure in dem zehnfachen Gewicht Alkohol mit der heissen wässrigen Lösung der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin zu versetzen, so scheidet sich die neue Verbindung sehr rasch in feinen atlasglänzenden gelben Nadelchen aus; mehrmals aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in der Wärme umkrystallisirt,

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3190. Für die aus Diazobenzolchlorid und den Alkalisalzen der 1,3-Diketone und Ketonoxaläther entstehenden Verbindungen hatten Beyer und ich die Azoformel bevorzugt erstens wegen der von uns nachgewiesenen Löslichkeit dieser Körper in Alkalien und zweitens wegen des Verhaltens gegen Phenylhydrazin, mit welchem sie Benzolazopyrazole liefern. Den von v. Pechmann gegen unsere Auffassung geltend gemachten Gründen möchte ich selbst noch den hinzufügen, dass die betreffenden Verbindungen (geprüft wurden „Benzolazoacetylaceton“ und „Benzolazoacetonoxaläther“) in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Rothfärbung geben, was bei Substanzen, welche die Atomgruppierung

enthalten, doch eigentlich der Fall sein sollte. Wenn somit auch v. Pechmann's Auffassung als die richtigere erscheint, so zeigt doch andererseits das Verhalten gegen Phenylhydrazin, dass man es in diesen Körpern mit ziemlich labilen Complexen zu thun hat, welche sich unter gewissen Bedingungen leicht in die andere Form umlagern.

schmilzt sie unter Gasentwicklung bei 206—207°. Die Säure wird von Natriumcarbonat leicht mit hellgelber Farbe gelöst; auch in Eisessig ist sie leicht löslich. Durch concentrirte Schwefelsäure und Kaliumdichromat wird keine Färbung erzeugt.

I. 0,1932 g gaben 0,4743 CO₂ und 0,0885 H₂O.

II. 0,1974 g „ 33,8 ccm Stickgas bei 16° und 713 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₂	Gefunden
C	63,67	66,95
H	4,57	5,09
N	18,30	18,70

(1)-Phenylpyrazol-(3,5)-dicarbonsäure,

Diese Säure, schon von Balbiano durch Oxydation des (1)-Phenyl-(3,5)-dimethylpyrazols (aus Acetylaceton) dargestellt, lässt sich bequemer aus der (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol-(3)-carbonsäure nach folgendem Verfahren gewinnen. 62 g der letzteren werden in 600 ccm Wasser unter Zufügen von 12 g festem Aetznatron gelöst und in der Siedehitze mit einer Auflösung von 90 g Kaliumpermanganat in einem Liter Wasser oxydirt. Nachdem das letztere verbraucht ist und die Flüssigkeit sich entfärbt hat, was nach circa drei Stunden der Fall ist, wird die vom Manganhyperoxyd abgesaugte und eingedampfte Lösung mit Salzsäure übersättigt, worauf die Dicarbonsäure sich als anfänglich weisse, zähe, aber rasch krystallinisch erstarrende Masse abscheidet. Man saugt sie ab, erwärmt sie alsdann einige Zeit mit einer mässigen Menge Eisessig auf dem Wasserbade, lässt die Mischung nach dem Erkalten noch einen halben Tag stehen, saugt wiederum ab und krystallisirt schliesslich die Säure aus siedendem Wasser oder verdünnter Essigsäure um.

Die Dicarbonsäure schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 266°. In kaltem Wasser ist sie kaum, in siedendem mässig löslich; aus der erkaltenden Lösung krystalli-

sirt sie — einigermassen vollständig erst nach längerem Stehen — in kugelförmig vereinigten Nadeln und Blättchen aus. Von heissem Alkohol und siedendem Eisessig wird sie ziemlich reichlich, von kaltem Benzol und Chloroform nur wenig gelöst. Die Reinheit der Säure ergibt sich aus den folgenden Analysen.

I. 0,1899 g gaben 0,3958 CO_2 und 0,0595 H_2O .

II. 0,2154 g „ 23,9 ccm Stickgas bei 17° und 715 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	56,90	56,85
H	3,45	3,48
N	12,07	12,10

Das *Silbersalz* fällt als schleimiger Niederschlag aus, welcher aber beim Erhitzen dichter wird und sich dann gut absaugen und auswaschen lässt.

0,5297 g gaben 0,2564 metallisches Silber.

	Berechnet $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$	Gefunden
Ag	48,43	48,40

Eine wässrige Lösung des *Natriumsalzes* der Dicarbonsäure ist von den im Vorigen erwähnten Physiologen ebenfalls auf ihre physiologische Wirkung hin geprüft worden und dieselben haben festgestellt, dass das Natriumsalz noch weniger giftig ist als das der Phenylmethylpyrazolcarbonsäure; der Wirkungscharakter hat sich aber insofern geändert, als bei kleineren Thieren neben der Respirationslähmung auch Herzlähmung in den Vordergrund tritt¹¹⁾.

Jodmethyl wirkt auf das Silbersalz der Dicarbonsäure schon in der Kälte lebhaft ein und verwandelt es nach einstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° vollständig in den *Dimethyläther*, welcher lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt $127 - 128^\circ$ bildet. Ebenso leicht entsteht

¹¹⁾ Die 1,5-Diphenylpyrazolcarbonsäure (aus Phenylhydrazin und Acetophenonoxalsäure) zeigt dagegen wieder bedeutende Steigerung der giftigen Wirkung, sowohl bezüglich des centralen Nervensystems wie auch des Herzens.

derselbe beim Einleiten von Salzsäuregas in die heisse methyl-alkoholische Lösung der Säure, wobei nach einiger Zeit die Mischung zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt.

I. 0,183 g gaben 0,4016 CO₂ und 0,0792 H₂O.

II. 0,1941 g „ 18,5 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄	Gefunden
C	60,00	59,83
H	4,61	4,80
N	10,77	10,85

Das *Diamid* wurde durch mehrtägiges Stehenlassen einer Lösung des Dimethyläthers in wässrig-alkoholischem Ammoniak und nachheriges Eindampfen in kleinen, anscheinend monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 190° gewonnen. Es ist in Alkohol leicht, in siedendem Wasser ziemlich, in kaltem wenig löslich.

0,1496 g gaben 32,2 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₂	Gefunden
N	24,35	24,46

(1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazol-(5)-carbonsäure,

Diese Säure tritt als Nebenproduct bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure auf, allerdings in so geringer Menge, dass ihr Vorhandensein erst bei einer in dem Laboratorium der Höchster Farbwerke vorgenommenen Bereitung der Phenylmethylpyrazolcarbonsäure in grösserem Maasstabe wahrgenommen wurde. Herr Dr. Wahl, welcher die diesbezügliche Beobachtung machte, hatte die Freundlichkeit, uns davon in Kenntniss zu setzen und uns zugleich eine grössere Menge des Nebenproductes in noch rohem Zustande zu übersenden. Durch häufiges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhielten wir daraus eine constant bei 189—190° schmelzende Säure, deren Constitution durch die weiter unten besprochene Spaltung beim Erhitzen in Kohlensäure und das

krystallinische (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazol leicht festgestellt werden konnte.

Die Säure, ebenfalls in kaltem Wasser recht schwer löslich, krystallisirt aus siedendem in federförmig gruppirten Nadeln, welche, zum Unterschied von der isomeren Säure, kein Krystallwasser enthalten. Die Analyse ergab die erwarteten Werthe.

I. 0,3062 g gaben 0,732 CO₂ und 0,14 H₂O.

II. 0,2832 g „ 34,7 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂	
C	65,34	65,19
H	4,95	5,07
N	13,86	13,91

Das *Silbersalz*, ein dichter, weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in farblosen, kleinen Prismen.

0,3998 g gaben 0,1393 metallisches Silber.

	Berechnet	Gefunden
	C ₁₁ H ₉ N ₂ O ₂ Ag	
Ag	34,95	34,84

Der *Methyläther*, durch Aetherificiren der methylalkoholischen Säurelösung mittelst Salzsäuregas dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 65—66°.

0,2653 g gaben 29,9 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂	
N	12,96	12,88

Das *Amid*, durch Erhitzen des Methyläthers mit wässrig-methylalkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° dargestellt, bildet nach Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol lange, farblose, bei 181° schmelzende Prismen.

0,886 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O	
N	20,90	20,89

Umwandlung der beiden Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren in die entsprechenden Phenylmethylpyrazole.

Die letztbeschriebene (3)-Methyl-(5)-carbonsäure wurde langsam destillirt und so ein fast farbloses, öliges Destillat erhalten, welches bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte und dann den Schmelzpunkt (37°) des Knorr'schen (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazols zeigte.

Die Spaltung der isomeren (5)-Methyl-(3)-carbonsäure wurde, um hinreichend Material für die Untersuchung des noch wenig studirten (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazols zu gewinnen, in grösserem Maassstabe vorgenommen. 490 g der Säure wurden in Portionen von 70 g aus Retorten rasch destillirt. Das Rohdestillat, ein gelbliches Oel von chinolinartigem Geruch mit etwas darin suspendirtem Wasser, wog 350 g; es wurde über Pottasche getrocknet und durch dreimaliges Fractioniren im Vacuum gereinigt. 240 g gingen alsdann unter 19 mm Druck constant bei 144—145° über. Dieses reine und nunmehr ganz farblose Product siedete unter gewöhnlichem Druck (720 mm, Thermometer bis 200° im Dampf) bei 254—255°;¹²⁾ sein specifisches Gewicht (bei 15°) betrug 1,085. Bei längerem Abkühlen in einer Kältemischung wurde es nur dickflüssig und schied auch auf Zusatz einer kleinen Menge des krystallinischen Isomeren keine Krystalle ab¹³⁾. Die Analyse ergab:

I.	0,2556 g	gaben	0,707 CO ₂	und	0,1515 H ₂ O.
II.	0,1306 g	„	20,5 ccm	Stickgas bei 12°	und 720 mm Druck.
III.	0,154 g	„	24,2 ccm	„ „ 14°	„ 727 mm „

Berechnet für

Gefunden

	C ₁₀ H ₁₀ N ₂		
C	75,95	75,44	—
H	6,33	6,58	—
N	17,72	17,64	17,67

¹²⁾ Siedepunkt nach Knorr 262° bei 754 mm (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 178).

¹³⁾ Das früher von Claisen und Stylos beobachtete partielle Erstarren in einer Kältemischung mag einer damals vorhanden gewesenen kleinen Beimengung des isomeren Phenylmethylpyrazols zuzuschreiben sein (vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1143).

Nach der Reduction mit Natrium und Alkohol zeigte das Pyrazol auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid in intensiver Weise die für die Pyrazoline charakteristische Fuchsinfärbung ¹⁴⁾.

In verdünnter Salzsäure ist das Pyrazol ziemlich leicht löslich; eine ölige Trübung tritt erst auf Zusatz von sehr viel Wasser ein. Die Lösung der Base in dem vierfachen Gewicht rauchender Salzsäure erstarrt auf Zusatz einer 20 procentigen Platinchloridlösung bald zu einem Brei von hellgelben Nadeln. Das aus heisser rauchender Salzsäure umkrystallisirte Doppelsalz ¹⁵⁾ ist in lufttrocknem Zustande krystallwasserhaltig und schmilzt bei 149°, das bei 100° getrocknete ist wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 171°.

0,5389 g des getrockneten Salzes gaben 0,1465 Platin.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt	26,82	27,18

Mit Jodmethyl (dem gleichen Gewichte) im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 100° erwärmt vereinigt sich die Base zu einem krystallinischen *Jodmethylat*, welches in Aether kaum, in kaltem Alkohol nur mässig löslich ist und sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen Täfelchen abscheidet. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 296°.

0,2841 g gaben 0,2214 Jodsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{10}N_2) \cdot CH_3J$	
J	42,33	42,10

Das auf dieselbe Weise dargestellte *Jodäthylat* bildet lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 208°. In Alkohol

¹⁴⁾ Als Derivat dieses (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazols, als (1)-Phenyl-(5)-Methyl-(4)-Benzolazo-Pyrazol, muss jedenfalls auch die bei 112° schmelzende Verbindung betrachtet werden, welche Beyer und Claisen durch successive Behandlung des Natrium-Oxymethylenacetons mit Diazobenzolchlorid und Phenylhydrazin darstellten (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1700).

¹⁵⁾ Vergl. auch Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 178.

ist es ziemlich leicht löslich und wird daraus durch Aether krystallinisch gefällt.

0,7189 g gaben 0,536 Jodsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{10}N_2) \cdot C_2H_5J$	
J	40,44	40,29

Oxydation des (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazols zu (1)-Phenylpyrazol-(5)-Monocarbonsäure,

(1)- C_6H_5 -($C_3H_2N_2$)-COOH-(5). (Schmelzpunkt 183°.)

20 g der Base wurden mit 8 g Aetzkali und 200 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge (40 g) Kaliumpermanganat in 10 procentiger Lösung oxydirt. Letzteres war nach 20 Stunden verbraucht. Reichlich ein Viertel des Pyrazols hatte sich der Oxydation entzogen und konnte durch Destillation mit Wasserdampf unverändert zurückgewonnen werden. Aus der vom Manganhyperoxyd abgesaugten und eingedampften alkalischen Lösung fällte Salzsäure einen weissen Niederschlag, welcher einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schossen weisse, kurze Nadeln vom Schmelzpunkt 183° an. Die Substanz, welche in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich löslich ist, erwies sich bei der Analyse als die erwartete Monocarbonsäure.

I. 0,1408 g gaben 0,3293 CO_2 und 0,0545 H_2O .

II. 0,2358 g „ 32,7 ccm Stickgas bei 17,5° und 709,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_8N_2O_2$	
C	63,83	63,78
H	4,26	4,30
N	14,89	14,96

Das Silbersalz, ein weisser, pulveriger, in heissem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag, ergab folgenden Werth:

0,393 g gaben 0,1436 metallisches Silber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_7N_2O_2Ag$	
Ag	36,61	36,54

Der aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° resultirende *Methyläther* bildet feine, bei 67° schmelzende Nadeln.

I. 0,0916 g gaben 0,2189 CO₂ und 0,0419 H₂O.

II. 0,1738 g „ 21,5 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂	Gefunden
C	65,34	65,17
H	4,95	5,08
N	13,86	13,99

Nachdem wir uns so mit den Eigenschaften des reinen (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazols bekannt gemacht, war es ein Leichtes, die Anwesenheit desselben Körpers in dem Product aus Oxymethylenaceton und Phenylhydrazin nachzuweisen. Das bei 254—255° siedende Oel, aus welchem wir durch öfteres und lange andauerndes Abkühlen auf —20° und Absaugen die Hauptmenge des krystallinischen (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazols entfernt hatten, wurde zunächst in das *Jodmethylat* und das *Jodäthylat* verwandelt. Nach hinreichender Reinigung erhielten wir das erstere in kleinen Tafelchen vom Schmelzpunkt 296°, das letztere in langen, bei 208° schmelzenden Nadeln. Ferner wurde das Oel in der schon beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt und so eine aus siedendem Wasser in kurzen Nadeln krystallisirende Säure gewonnen, welche sich sowohl durch ihren Schmelzpunkt 183°, wie durch die folgenden Analysen als identisch mit der (5)-Monocarbonsäure erwies.

I. 0,2132 g gaben 0,4989 CO₂ und 0,0831 H₂O.

II. 0,2234 g „ 31 ccm Stickgas bei 18° und 709 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂	Gefunden
C	63,83	63,82
H	4,26	4,33
N	14,89	14,92

Der *Methyläther* schmolz wie der früher erhaltene bei 67° und ergab bei der Analyse:

I. 0,0713 g gaben 0,1708 CO₂ und 0,0327 H₂O.

II. 0,1075 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃	Gefunden
C	65,34	65,33
H	4,95	5,09
N	13,86	14,13

Nach Darstellung der zwei isomeren Monocarbonsäuren schien es uns, aus den in der Einleitung schon angedeuteten Gesichtspunkten, von Interesse festzustellen, welches der beiden Isomeren bei dem Erhitzen der (1)-Phenylpyrazol-(3,5)-Dicarbonsäure gebildet wird. Wir überzeugten uns, dass bei kurzem Erhitzen der letztgenannten Säuren bis eben zum Schmelzen ausschliesslich die (1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure vom Schmelzpunkt 146° entsteht. Ferner stellten wir aus der Dicarbonsäure das saure Calciumsalz dar, erhitzen dieses bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf 270° und fanden auch hier im Rückstande nur das Calciumsalz der (3)-Monocarbonsäure.

Im Anschluss an die aus der Acetonoxalsäure erhaltenen Pyrazolderivate sollen hier die ebenfalls der Pyrazolreihe angehörenden Körper erwähnt werden, welche sich aus den *Oxalyl-diketonen*

bei der Einwirkung von Phenylhydrazin bilden. Die Reaction ist von Herrn Dr. Hori studirt worden mit dem Ergebniss, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin sich mit einem Molekül des Oxalyldiketons unter Austritt von vier Molekülen Wasser verbinden. Da für die Acetonoxalsäure nachgewiesen wurde, dass die Amidogruppe des Phenylhydrazins fast ausschliesslich in das der Oxalsäure entstammende Ketoncarbonyl eingreift, darf das Gleiche wohl auch für die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Oxalyl-diketone angenommen werden, wonach sich das folgende Reactionsschema ergibt:

Die entstehenden Producte sind demnach Derivate eines (3,3)-Dipyrazols und müssen als *Di-(1)-phenyl-di-(5)-alkyl-(3,3)-dipyrazole* bezeichnet werden.

Di-(1)-phenyl-di-(5)-methyl-(3,3)-dipyrazol. Zu dessen Gewinnung wurde *Oxalyldiaceton*¹⁶⁾, $(\text{C}_2\text{O}_2)(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)_2$, in Eisessiglösung mit soviel Phenylhydrazin zusammengebracht, dass auf ein Molekül des ersteren zwei Moleküle des letzteren vorhanden waren. Eine halbe Stunde wurde erwärmt und dann Wasser zugefügt, wodurch Ausfällung einer festen Substanz erfolgte, welche abfiltrirt und zur Entfernung von beigemengtem Oxalyldiaceton mit Sodalösung gewaschen wurde. Das Product war unlöslich in Alkalien, mässig löslich in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform. Durch Umkrystallisiren erst aus heissem Aether und dann aus warmem verdünntem Alkohol wurde es in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 142° erhalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$.

0,2818 g gaben 45,6 ccm Stickgas bei 13° und 715 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	17,84	17,97

Die Darstellung des *Di-(1)-phenyl-di-(5)-phenyl-(3,3)-dipyrazols* aus *Oxalyldiacetophenon*¹⁷⁾, $(\text{C}_2\text{O}_2)(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$, geschah ganz in derselben Weise, nur dass in diesem Falle, wegen der Schwerlöslichkeit des Tetraketons in Eisessig, einige Stunden auf dem Drahtnetz gekocht wurde. Beim Abkühlen schied sich eine krystallinische Substanz ab, welche mit ver-

¹⁶⁾ Brömme und Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1142.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1134.

dünnter Natronlauge gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 232° , war unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Der Stickstoffgehalt entsprach der Formel $C_{30}H_{22}N_4$.

0,1017 g gaben 11,4 cem Stickgas bei 12° und 731 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12,79	12,79

II. Ueber einige Sulfophenyl- und Oxyphenylpyrazole; von *L. Claisen* und *P. Roosen*.

In derselben Weise wie Phenylhydrazin wirkt dessen Parasulfonsäure, $NH_2-NH-C_6H_4-SO_3H(p)$, auf die 1,3-Diketone ein; es werden *Pyrazolsulfosäuren* von der allgemeinen Formel

erzeugt, welche sich durch Verschmelzen mit Kali in *Phenole* der *Phenylpyrazolreihe*

verwandeln lassen.

Die Parasulfosäure des Phenylhydrazins kann bekanntlich auf zweierlei Weise erhalten werden, einerseits durch directe Sulfurirung des Phenylhydrazins¹⁾ und andererseits durch Reduction der Diazobenzolsulfosäure²⁾. Sehr bequem, allerdings

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3172.

²⁾ Römer, Zeitschr. f. Chem. 1871, 482; E. Fischer, diese Annalen **190**, 76; vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, Referat 216.