Diese Substanz wird, in Benzol gelöst, noch leichter als das Triphenylpiperidon durch HCl in Anilin und Dibenzal-aceton zerlegt. Erstere Verbindung wurde konstatiert auf Grund des Schmelzpunktes, der Löslichkeit des Chlorhydrates und der Färbung durch Chlorkalk, letztere auf Grund des Schmelzpunktes und der Eigenschaften des Tetrabromides.

Odessa, Universität.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

113. Über die Reduktion der aromatischen Aldazine;

von

Theodor Curtius.

Die nachstehenden Untersuchungen bilden die Fortsetzung einer Reihe von Arbeiten, die ich im Verein mit meinen Schülern bereits vor längerer Zeit ausgeführt, und über die ich zuerst vor nunmehr 12 Jahren in diesem Journal berichtet habe.¹⁾

Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Die Reduktion der aromatischen Aldazine, $R.CH:N:N:CH.R$, verläuft verschieden in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) und in saurer Lösung (Zinkstaub und Eisessig).

In alkalischer Lösung werden zunächst zwei Wasserstoffatome addiert unter Bildung von Hydrazonen,

die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren in primäre Benzylhydrazine und Aldehyde zerfallen.

Durch weitere Reduktion gehen die Hydrazone unter erneuter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in symmetrische Dibenzylhydrazine über:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 62, 83 ff. (1900).

38 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

Nicht immer gelingt es, die Reaktion in dem ersten Stadium der Hydrazonbildung festzuhalten; in manchen Fällen konnten nur die symmetrischen Dibenzylhydrazine erhalten werden. Doch ließen sich diese auf einem unten näher beschriebenen Umwege gleichfalls in primäre Benzylhydrazine überführen.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reduktion der Aldazine in saurer Lösung. Als Hauptprodukt entstehen hierbei neben wenig oder gar keinem primären Benzylamin sekundäre Benzylamine und Ammoniak:

Nach den Untersuchungen von Franzen¹⁾ verläuft die Reaktion wahrscheinlich in folgenden fünf Phasen:

1. Das Aldazin wird zunächst, wie in alkalischer Lösung, halbseitig zum Hydrazon reduziert:

2. Das Hydrazon wird durch die Säure hydrolytisch gespalten in primäres Hydrazin und Aldehyd:

3. Das primäre Hydrazin wird zum primären Amin und Ammoniak reduziert:

4. Der nach 2. entstandene Aldehyd verbindet sich mit dem nach 3. gebildeten primären Amin zu einem Benzalbenzylamin:

5. Das Benzalbenzylamin wird zu Dibenzylamin reduziert:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 72, 211 (1905).

40 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

und Benzylalkoholen hydrolysiert, welch letztere bei Anwendung von Salzsäure weiter in Benzylchloride verwandelt werden:

Mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid treten die Benzylhydrazine zu beständigen Diacylderivaten, $\text{R.CH}_2.\text{N}_2\text{H}(\text{CO.R})_2$, mit Cyansäure zu Semicarbaziden, $\text{R.CH}_2.\text{N}(\text{CO.NH}_2).\text{NH}_2$, und mit Phenylsenföl zu Phenylthiosemicarbaziden, $\text{R.CH}_2.\text{N}(\text{CS.NH.C}_6\text{H}_5).\text{NH}_2$, zusammen; den so entstehenden Semicarbaziden und Phenylthiosemicarbaziden erteile ich früher¹⁾ die symmetrischen Formeln $\text{R.CH}_2.\text{NH.NH.CO.NH}_2$ bzw. $\text{R.CH}_2.\text{NH.NH.CS.NH.C}_6\text{H}_5$, dieselben enthalten aber, wie Busch, Opfermann und Walther²⁾ vor einiger Zeit gezeigt haben, eine freie Amidogruppe, da sie sich leicht mit Benzaldehyd zu Benzalverbindungen zu kondensieren vermögen.

Gleich dem Phenylhydrazin liefern Benzylhydrazin und seine Homologen mit β -Ketonsäureestern 5-Pyrazolone und mit γ -Ketonsäureestern die entsprechenden Pyridazinone; eine Ausnahme macht nur das 2,4-Dimethylbenzylhydrazin, das mit Benzoylessigester in gleicher, mit Acetessigester aber in anderer Weise unter Bildung von β -2,4-Dimethylbenzylamidocrotonsäureester reagiert.

Durch salpetrige Säure werden die Benzylhydrazine in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung in Nitrosobenzylhydrazine, $\text{R.CH}_2.\text{N}(\text{NO}).\text{NH}_2$, übergeführt: Feste, in Wasser schwer lösliche Substanzen, die mit Eisenchloridlösung eine charakteristische Violettfärbung zeigen.³⁾ Mit Aldehyden kondensieren sich die Nitrosobenzylhydrazine bei Gegenwart einer Spur Mineralsäure zu denselben Nitrosohydrazonen, die nach dem vorigen auch aus den Benzalbenzylhydrazonen und salpetriger Säure erhalten werden:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 62, 97, 110, 125 (1900).

²⁾ Ber. 37, 2318 (1904).

³⁾ Ber. 33, 2561 (1900); 34, 852 (1901); dies. Journ. [2] 63, 432 (1901).

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefern die Nitrosohydrazine unter Austritt von Wasser die flüssigen, mit Wasserdampf leicht flüchtigen, im Vakuum unzersetzt destillierbaren Benzylazide, $\text{R.CH}_2\text{.N}_3$.¹⁾ Diese sind merkwürdiger Weise gegen Alkalien auch beim Kochen völlig beständig, werden dagegen bei anhaltendem Erhitzen mit Säuren allmählich zersetzt; hierbei verlaufen vier verschiedene Reaktionen nebeneinander:²⁾

Reaktion I stellt eine normale Verseifung des Azids dar und entspricht der früher erwähnten Hydrolyse der primären Benzylhydrazine beim Kochen mit Säuren, tritt aber bei Benzylazid selbst nur in Spuren ein, bei seinen Homologen, z. B. dem 4-Methylbenzylazid und dem 2,4-Dimethylbenzylazid, dagegen in stärkerem Maße. Die Reaktionen II und III beruhen auf der intermediären Bildung des Restes $\text{R.CH}_2\text{.N} <$ unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff; sehr bemerkenswert ist, daß die Valenzen in diesem Reste gleichzeitig in doppelter Richtung sich ausgleichen, nämlich einmal im Sinne von II unter Wanderung eines Wasserstoffatoms, sodann aber auch nach III unter Vertauschung des Stickstoffatoms und der CH_2 -Gruppe, eine Umlagerung, die dem bekannten Übergange

¹⁾ Ber. 33, 2562 (1900).

²⁾ Dies. Journ. [2] 63, 428 (1901); Ber. 35, 3229 (1902).

der Säureazide in Isocyansäureester völlig analog ist.¹⁾ Zur Erklärung von Reaktion IV liegt es am nächsten, eine besondere Art von Hydrolyse des Benzylazids in primäres Benzylamin und Stickoxydul im Sinne der Gleichung

anzunehmen, um so mehr, als nach neueren Beobachtungen von Thiele²⁾ die um 1 Mol. Wasser reicheren Nitrosobenzylhydrazine in der Tat in diesem Sinne zu zerfallen vermögen; indessen erwies sich das bei der Zersetzung der Azide erhaltene Gas stets als frei von Stickoxydul und enthielt außer Stickstoff nur geringe Mengen Kohlenoxyd.

Obige Zersetzungen der Benzylazide lassen sich ebensogut bei Annahme der neuerdings von Angeli³⁾ und Thiele⁴⁾ für Stickstoffwasserstoffsäure und die Azide vorgeschlagenen Diazoniumformel, $\text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N}$ bzw. $\text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N}$, erklären.

Die symmetrischen Dibenzylhydrazine, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$, sind feste, einsäurige Basen; sie schmelzen niedriger als die Benzalbenzylhydrazone, aus denen sie durch weitere Reduktion hervorgehen, und sind im allgemeinen gleich diesen an der Luft nur kurze Zeit haltbar. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd wurden in einigen Fällen die Hydrazone wieder zurückerhalten, meist verlief die Oxydation aber sofort weiter unter Bildung von Hydrotetrazonen und Aldazinen; auch Pikrinsäure wirkt oxydierend, indem an Stelle der Pikrate der Dibenzylhydrazine Pikrate der Hydrazone entstehen. Wie neuerdings Thiele⁵⁾ gezeigt hat, liefert symmetrisches Dibenzylhydrazin bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder besser mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd eine Azoverbindung, das ω -Azotoluol, das bei der Reduktion wieder in Dibenzyl-

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung dieser und verwandter Umlagerungen, Z. f. angew. Chem. **24**, 7 und 8 (1911).

²⁾ Ber. **41**, 2810 (1908); Ann. Chem. **376**, 249 (1910); Ber. **44**, 2525 (1911).

³⁾ R. A. L. **20**, I, 626 (1911).

⁴⁾ Ber. **44**, 2524, 3336 (1911).

⁵⁾ Ann. Chem. **376**, 244 (1910).

hydrazin zurückverwandelt wird und sich mit Säuren oder Alkalien leicht in Benzalbenzylhydrazon umlagert:

Danach dürfte auch in obigen Fällen der Bildung des Hydrazons diejenige der Azoverbindung vorhergehen. Besonders charakteristisch und zur Isolierung der symmetrischen Dibenzylhydrazine geeignet ist die Schwerlöslichkeit ihrer salzsaurer Salze, $\text{R.CH}_2\text{.NH.NH.CH}_2\text{.R, HCl}$, die bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure gleich den primären Benzylhydrazinen in Hydrazinsalz und Benzylchloride zerfallen. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid werden die Wasserstoffatome der beiden Imidogruppen durch Acetyl bzw. Benzoyl ersetzt unter Bildung beständiger, gut krystallisierender Diacylderivate, $\text{R.CH}_2\text{.N(CO.R).N(CO.R).CH}_2\text{.R}$. Von besonderem Interesse sind die in analoger Weise mit salpetriger Säure entstehenden gelben Dinitrosoverbindungen, $\text{R.CH}_2\text{.N(NO).N(NO).CH}_2\text{.R}$, weil diese zur Darstellung der primären Benzylhydrazine in solchen Fällen benutzt werden können, in denen bei der Reduktion der Aldazine mit Natriumamalgam keine Hydrazone, sondern nur symmetrische Dihydrazine erhalten werden. Die Dinitrosoverbindungen liefern nämlich beim Erwärmen in alkoholischer Lösung unter Verlust einer Nitrosogruppe und gleichzeitiger Oxydation Nitrosohydrazon, welche bei der Hydrolyse mit Säuren salpetrige Säure und Aldehyde abspalten und in primäre Benzylhydrazine übergehen:¹⁾

Eine andere interessante Umwandlung der Dinitrosoverbindungen der symmetrischen Dibenzylhydrazine hat neuerdings Thiele²⁾ beobachtet; bei gelindem Erwärmen unter Luft-

¹⁾ Ber. **34**, 847 (1901).

²⁾ Ann. Chem. **376**, 266 (1910).

44 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

abschluß verlieren dieselben 2 Mol. Stickoxyd unter Bildung von ω -Azotoluolen,

so daß auch bei obiger Entstehung der Nitrosohydrazone durch Erhitzen in alkoholischer Lösung die Zwischenbildung eines Azokörpers anzunehmen sein dürfte, der sich sodann in ein Hydrazon umlagert, welch letzteres endlich nitrosiert wird.

Die sekundären Dibenzylamine, $(\text{R.CH}_2)_2\text{NH}$, sind niedrig schmelzende, im Vakuum unzersetzt destillierbare, einsäurige Basen. Ihre Nitrate und Nitrite sind in Wasser schwer löslich. Letztere gehen in alkoholischer Lösung beim Kochen unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Nitrosodibenzylamine über; diese lassen sich nach dem von Emil Fischer¹⁾ für die Reduktion der Nitrosamine zu Hydrazinen angegebenen Verfahren mit Zinkstaub und Essigsäure zu asymmetrischen Dibenzylhydrazinen²⁾ reduzieren:

Die asymmetrischen Dibenzylhydrazine, $(\text{R.CH}_2)_2\text{N.NH}_2$, schließen sich in ihrem Verhalten den schon länger bekannten asymmetrischen Dialkylhydrazinen an. So werden sie bei Einwirkung von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickoxydul in Dibenzylamine zurückverwandelt, während daraus durch vorsichtige Oxydation mit Quecksilberoxyd Tetrabenzyltetrazone, $(\text{R.CH}_2)_2\text{N:N:N.N(CH}_2.\text{R})_2$, erhalten werden. Im Gegensatz zu den isomeren symm. sek. Hydrazinen werden sie beim Kochen mit Salzsäure nicht hydrolysiert.

Durch die Untersuchungen über die Reduktion der aromatischen Aldazine sind somit eine Reihe seither nur wenig oder gar nicht bekannter Körperklassen leicht zugänglich geworden.

Im folgenden berichte ich zunächst, im Anschluß an meine früheren Mitteilungen über die Reduktion des Benzaldazins, 4-Methylbenzaldazins, 2,4-Dimethylbenzaldazins (in alkalischer Lösung) und 2,4,5-Trimethylbenzaldazins (in saurer Lösung),

¹⁾ Ann. Chem. **190**, 153 (1878).

²⁾ Ber. **34**, 552 (1901).

über das nähere Verhalten des Benzylhydrazins, 4-Methylbenzylhydrazins, 2, 4-Dimethylbenzylhydrazins sowie des asymm. 2, 4, 5-Trimethylbenzylhydrazins; daran schließen sich Untersuchungen über die Reduktion weiterer substituierter Benzaldazine, und zwar wurden nachstehende Aldazine teils nur in alkalischer, teils auch in saurer Lösung der Reduktion unterworfen: p-Isopropylbenzaldazin, m-Chlorbenzaldazin, o- und m-Oxybenzaldazin, o-, m- und p-Methoxybenzaldazin, o-Äthoxybenzaldazin und Piperonaldazin.

Benzylhydrazin und Ketonsäureester

(nach Versuchen von Herrn **Franz Schneiders**).¹⁾

Gegen β - und γ -Ketonsäureester zeigt Benzylhydrazin das gleiche Verhalten wie Phenylhydrazin. So liefert Benzylhydrazin mit Acetessigester unter Austritt von Wasser und Alkohol in stürmischer Reaktion das erwartete 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon nach der Gleichung:

Das wohl zunächst entstehende Benzylhydrazon des Acetessigesters,

läßt sich dabei nicht fassen. Mit Benzoylessigester reagiert Benzylhydrazin weniger heftig, aber auch hier tritt sofort Ringschluß ein unter Bildung von 1-Benzyl-3-phenyl-5-pyrazolon,

In ähnlicher Weise erhält man aus Lävulinsäureester,

¹⁾ Vgl. Franz Schneiders, „Über die Einwirkung von Benzylhydrazin auf Ketonsäureester“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Druck von Dr. Trenkler & Co., Leipzig.

einem γ -Ketonsäureester, und Benzylhydrazin 1-Benzyl-3-methylpyridazinon:

Von diesen drei Verbindungen wurde das 1-Benzyl-3-methylpyrazolon eingehend untersucht. Gleich dem von Knorr¹⁾ dargestellten 1-Phenyl-3-methylpyrazolon ist auch 1-Benzyl-3-methylpyrazolon ein äußerst reaktionsfähiger Körper, der neben ausgesprochen basischen Eigenschaften einen mindestens ebenso stark ausgeprägten sauren Charakter besitzt. Seinen basischen Charakter zeigt dieses Pyrazolon durch seine Löslichkeit in starken Säuren, mit denen es gutkrystallisierte Salze bildet. 1-Benzyl-3-phenylpyrazolon hingegen zeigt einen mehr sauren Charakter, denn seine Löslichkeit in Alkalien ist bedeutend größer als diejenige in Säuren.

Mit salpetriger Säure liefern beide Pyrazolone gelb bis rot gefärbte, gut krystallisierende Isonitrosoverbindungen:

Bei dem Versuche, das Silbersalz des 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolons darzustellen durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Isonitrosopyrazolons in Eisessig, wurde überraschenderweise infolge gleichzeitiger Oxydation das Silbersalz des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolons erhalten nach der Gleichung:

¹⁾ Ann. Chem. 238, 147 (1887).

Geht man aber, um die oxydierende Wirkung der hierbei frei werdenden Salpetersäure zu vermeiden, statt von dem freien Isonitrosokörper von dessen Ammoniumsalz aus, so entsteht das normale Silbersalz des Isonitrosopyrazolons.

Obiges Nitropyrazolonsilber lieferte bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff das schon äußerlich von der Isonitrosoverbindung ganz verschiedene 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolon,

Knorr¹⁾ beschreibt die 4-Nitropyrazolone als Körper von stark saurem Charakter, welche hochgelb gefärbte Alkalisalze bilden. Beide Eigenschaften kommen auch dem 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolon zu. Weiter gelang es, dieses 4-Nitropyrazolon zum 4-Amidopyrazolon zu reduzieren und die Anwesenheit des letzteren durch Umwandlung in die zugehörige Rubazonsäure festzustellen. Endlich konnte das 4-Isonitrosopyrazolon durch Oxydation mit Salpetersäure in dasselbe Nitropyrazolon übergeführt werden.

Das Silbersalz des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolons kondensiert sich in merkwürdiger Weise mit Anilin: 1 Mol. Silbersalz tritt mit 2 Mol. Anilin unter Wasserabspaltung zu einem ziemlich empfindlichen Produkt zusammen, das sehr leicht wieder in seine Komponenten zerfällt.

Mit Phosphorpentachlorid liefert 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon unter Austausch der beiden Methylenwasserstoffatome gegen Chlor 1-Benzyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon. Läßt man Brom auf eine Lösung des Pyrazolons in Eisessig einwirken, so erhält man das entsprechende 1-Benzyl-3-methyl-4-dibrompyrazolon. Die so entstandenen Dihalogenpyrazolone sind vollkommen indifferente Körper, die die saure wie die basische Natur des Pyrazolons selbst verloren haben.

Benzaldehyd und 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon vereinigen sich in äquimolekularen Mengen unter Abspaltung von Wasser zu dem rot gefärbten 1-Benzyl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolon,

¹⁾ Ann. 238, 188 (1887).

Mit Diazobenzolsalzen tritt 1-Benzyl-3-methylpyrazolon zu Azofarbstoffen zusammen. So entsteht mit p-Diazotoluolsulfat in saurer Lösung das gelbe 1-Benzyl-3-methyl-4-p-azotoluolpyrazolon,

Durch Reduktion des 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolons oder auch des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyraxolons mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird 1-Benzyl-3-methyl-4-amidopyrazolon erhalten. Dieser Körper ist aber als solcher nicht zu isolieren, weil er zu empfindlich gegen Oxydationsmittel ist. Seine frisch dargestellte Lösung ist farblos, allein schon der Sauerstoff der Luft genügt, um derselben nach kurzem Stehen eine rote Farbe zu erteilen. Auch gelang es nicht, analog der von Knorr¹⁾ beobachteten Bildung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzalamidopyrazolons mit Benzaldehyd das entsprechende Benzalamidopyrazolon zu gewinnen. Denn läßt man auf die frisch bereitete Lösung des Amidopyrazolons Benzaldehyd einwirken, so scheiden sich reichliche Mengen eines roten Körpers ab, der bereits ein Oxydationsprodukt, die Rubazonsäure, darstellt. Wahrscheinlich wird hierbei das Amidopyrazolon, ebenso wie die entsprechende Phenylverbindung nach Knorr²⁾, zunächst zu einem Ketopyrazolon oxydiert, welches letzteres sofort mit einem Molekül noch unveränderten Amidopyrazolons unter Austritt von Wasser zur Rubazonsäure zusammentritt:

¹⁾ Ann. Chem. 238, 191 (1887).

²⁾ Ebenda 189.

50 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

geht zuerst in Benzaldehyd, dann in Benzoesäure über; zugleich wird der Pyrazolonring gesprengt: Stickstoff entweicht, und in der Lösung befindet sich Carbonat.

Besonderes Interesse mußte ferner das dem Antipyrin entsprechende Derivat des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons beanspruchen. Dieses entsteht durch Erhitzen des Pyrazolons mit Jodmethyl nach der Gleichung

und bildet eine wasserlösliche, schön krystallisierende Verbindung, deren Eigenschaften sich sehr eng an diejenigen des gewöhnlichen Antipyrins anschließen.

In physiologischer Beziehung zeigt 1-Benzylantipyrin ein recht interessantes Verhalten, auf das im folgenden näher eingegangen werden soll.

1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon,

6,5 g reiner, im Vakuum destillierter Acetessigester und 6,1 g reines, frisch bereitetes Benzylhydrazin¹⁾ werden unter Kühlung mit Wasser langsam zusammengebracht. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt bald zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse. Kühlt man nicht, so erhitzt sich das Gemisch momentan bis zum Sieden, während es gleichzeitig fest wird. Das Produkt ist dann aber weit weniger rein; es ist schmierig und die Ausbeute viel schlechter. Am besten digeriert man die bei guter Kühlung erhaltene Krystallmasse gleich mit Äther, saugt ab und wäscht noch wiederholt mit Äther nach. Auf diese Weise erhält man ein rein weißes, krystallinisches Präparat vom F. P. 175°—176°. Das zur Analyse verwandte

¹⁾ Dies. Journ. [2] 62, 95 (1900); Wohl und Oesterlin, Ber. 33, 2739 (1900).

Produkt wurde noch aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte aber denselben F. P. 175° — 176° . Ausbeute an Rohprodukt: bis zu 76% der Theorie.

1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon ist unlöslich in Äther und sehr schwer löslich in Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol oder Benzol. Am besten läßt es sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in feinen, seidenglänzenden Kryställchen aus, die einen etwas salzigen Geschmack besitzen.

- I. 0,1717 g gaben 0,4402 g CO_2 und 0,0997 g H_2O .
 0,1493 g gaben 19,4 ccm N bei 16° und 753 mm.
 II. 0,1567 g gaben 20,9 ccm N bei 20° und 757,5 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (188,2):		I.	II.
C	70,15	69,92	— %
H	6,43	6,49	— „
N	14,92	14,94	15,13 „

Das Pyrazolon ist gegen hohe Temperaturen sehr beständig. Bei einem Druck von 14 mm destilliert es bei 192° bis 194° unzersetzt über; das Destillat erstarrt sofort zu einer reinweißen Krystallmasse. Blaues Lackmuspapier wird durch das Pyrazolon lebhaft gerötet. Durch Zusatz von kalter verdünnter Eisenchloridlösung entsteht eine Braunfärbung, während beim Kochen mit Eisenchloridlösung Oxydation zu Pyrazolblau stattfindet.

Die Substanz löst sich leicht in Natronlauge. Die mit der berechneten Menge Natron hergestellte Lösung gibt mit Metallsalzlösungen Fällungen. Es wurden auf diese Weise erhalten: das Kobaltsalz als hellblauer amorpher Niederschlag, das schwarzbraune Kupfersalz, das hellgrüne Nickelsalz und das Silbersalz, das schmutziggrau ausfiel und sofort braunschwarz wurde. Diese Salze sind in Wasser fast unlöslich und zersetzen sich meist beim Kochen mit Wasser; besonders das Kupfersalz und das Silbersalz sind sehr leicht zersetzlich.

1-Benzyl-3-methylpyrazolon ist auch in Essigsäure, wie in Mineralsäuren leicht löslich. Das salzsaure Salz gewinnt man durch Auflösen des Pyrazolons in konzentrierter Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es in schönen, glänzenden Prismen, die bei 120° schmelzen.

Bei dieser Gelegenheit möge die eigentümliche Oxydation des Benzylhydrazins zu Benzalbenzylhydrazon beim Stehen an der Luft nach gütiger Privatmitteilung von Herrn August Darapsky kurz beschrieben werden:

5,1 g frisch dargestelltes Benzylhydrazin wurden auf einem großen Uhrglase an der Luft stehen gelassen. Aus der Flüssigkeit, die langsam, aber anhaltend Gasbläschen entwickelte, schied sich allmählich eine blättrige, krystallinische Substanz aus. Nach mehreren Wochen wurde die Masse mit etwas eiskaltem Alkohol versetzt, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen farblosen, glänzenden Blätter schmolzen gegen 70°, wurden an der Luft bald schmierig und zeigten alle Eigenschaften des Benzalbenzylhydrazons. Ihre Menge betrug 1,2 g entsprechend 27%. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Substanz mittels salpetriger Säure in Nitrosobenzalbenzylhydrazon übergeführt; dieses zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den angegebenen F. P. 89° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2135 g gaben 33,1 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON_3$ (239):	Gef.:
N	17,57	17,67 %.

Offenbar übt bei dieser merkwürdigen Umwandlung des Benzylhydrazins die unveränderte Base auf das entstehende, als solches an der Luft nicht beständige Hydrazon eine Art von Schutzwirkung aus, indem sie allein den Sauerstoff abfängt und dadurch das gebildete Hydrazon vor Zersetzung bewahrt.

1-Benzyl-3-phenyl-5-pyrazolon,

6,1 g Benzylhydrazin und 9,6 g durch Destillation im Vakuum gereinigter Benzoylessigester werden miteinander vermisch. Die Mischung erwärmt sich langsam, dann tritt Trübung ein; es beginnt die Abscheidung fester Krystalle, bis endlich die ganze Masse erstarrt. Kühlung ist nicht erforderlich, es empfiehlt sich vielmehr, die Reaktion durch mäßiges

Erwärmen einzuleiten. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit Äther digeriert, abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Man erhält so ein krystallinisches, rein weißes Pulver vom F. P. 204° — 205° . Ausbeute 9,1 g, entsprechend 78%.

1-Benzyl-3-phenylpyrazolon unterscheidet sich vom 1-Benzyl-3-methylpyrazolon durch seine geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Es ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther; schwer löslich in Chloroform und Benzol. Aus Benzol krystallisiert der Körper in feinen, weißen Nadeln. Besser läßt er sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Von Eisessig wird das Pyrazolon sehr leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. F. P. gleich dem des Rohprodukts: 204° — 205° .

0,1916 g gaben 0,5377 g CO_2 und 0,0947 g H_2O .

0,1532 g gaben 15 ccm N bei 16° und 768 mm.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (250,19):

Gef.:

C	76,74	76,54 %
H	5,64	5,53 „
N	11,22	11,49 „

In kalter konzentrierter Salzsäure ist das Pyrazolon unlöslich, selbst beim Erwärmen ist es darin nur wenig löslich. Dagegen löst verdünnte warme Salzsäure den Körper leichter auf. Es scheint also der Körper ein in konzentrierter Salzsäure schwer lösliches Hydrochlorat zu bilden. Verdünnte Natronlauge löst 1-Benzyl-3-phenylpyrazolon leicht zu seinem Natronsalz, welches mit Schwermetallsalzen Fällungen gibt; das Kupfersalz fällt z. B. grün aus.

Infolge der Unlöslichkeit dieses Pyrazolons in Wasser bleibt die für andere Pyrazolone charakteristische Braunfärbung beim Versetzen mit Eisenchloridlösung gänzlich aus. Auch liefert 1-Benzyl-3-methylpyrazolon durch Kochen mit Eisenchlorid kein Pyrazolblau.

1-Benzyl-3-methylpyridazinon,

6 g Benzylhydrazin werden mit 7,1 g reinem, im Vakuum destillierten Lävulinsäureäthylester zusammengebracht. Die Mischung erwärmt und trübt sich. Sie wird, um die Reaktion zu beschleunigen, auf dem Wasserbade erhitzt. Man bemerkt hierbei deutlich die Abscheidung von Wassertropfen, die langsam abdestillieren. Der sich abspaltende Alkohol wurde als Jodoform nachgewiesen. Nach etwa ein- bis zweistündigem Erhitzen evakuiert man zweckmäßig das Gefäß und erhitzt dasselbe noch einige Zeit lang auf 100°, um Wasser und Alkohol vollständig zu entfernen. Kühlt man nun mit Eis ab und läßt über Nacht im Vakuumexsiccator stehen, so erstarrt der ganze Inhalt zu einem festen Krystallkuchen. Dieser wird auf Ton abgepreßt. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 55°.

1-Benzyl-3-methylpyridazinon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig und Chloroform. In heißem Ligroin ist es ebenfalls leicht löslich, jedoch schwer löslich in kaltem. Die Substanz ist ferner in Alkalien löslich, in verdünnter Salzsäure dagegen unlöslich. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin werden schöne, farblose, prismatische Nadeln erhalten, die nach den Enden zugespitzt sind und bei 56°–57° schmelzen.

0,2445 g gaben 0,6364 g CO₂ und 0,1496 g H₂O.

0,1561 g gaben 19,6 ccm N bei 22° und 756,5 mm.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ ON ₂ (202,19):	Gef.:
C	71,22	71,00 %
H	6,98	6,84 „
N	13,89	14,09 „

1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon,

Löst man 4 g 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon in stark verdünnter Salzsäure auf und setzt ca. 2 g, etwas mehr als die berechnete Menge, Natriumnitrit zu, so scheidet sich ein dunkles Öl ab. Kühlt man mit Wasser und reibt das Öl mit einem Glasstab, so erstarrt es sehr schnell zu einer schön gelben Krystallmasse. Diese wird abgesaugt, zerkleinert, mit

Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt bei 151° — 152° . Ausbeute: 95—97 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon ist in heißem Alkohol in fast jedem Verhältnis löslich, etwas schwerer in kaltem Alkohol. In heißem Benzol und Eisessig löst es sich ebenfalls. Der Körper krystallisiert am leichtesten und schönsten aus verdünntem Alkohol, läßt sich aber auch aus sehr viel heißem Wasser umkrystallisieren. Man erhält so schöne, gelbe Nadeln oder Prismen, die bei 152° — $152,5^{\circ}$ unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt die Substanz lebhaft unter gelindem Verpuffen.

0,1813 g gaben 0,4048 g CO_2 und 0,0873 g H_2O .

0,1780 g gaben 30,2 ccm N bei 18° und 755 mm.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (217,20):

C	60,77	Gef.: 60,89 %
H	5,11	5,39 „
N	19,39	19,38 „

1-Benzyl-3-phenyl-4-isonitrosopyrazolon,

1 g 1-Benzyl-3-phenylpyrazolon wird in Eisessig in der Wärme gelöst, mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt und gelinde erwärmt. Sofort tritt intensive Rotfärbung ein. Setzt man nun Wasser hinzu, so fällt das Isonitrosopyrazolon in dunkelgelben Flocken vom F. P. 157° aus. Dieselben werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so prachtvoll tiefrot gefärbte Nadeln vom F. P. 161° — 162° . Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin, sowie in heißem Alkohol, aber fast unlöslich in Wasser. Die Substanz löst sich ferner in verdünntem Alkali und in Ammoniak.

0,1776 g gaben 0,4457 g CO_2 und 0,0748 g H_2O .

0,1213 g gaben 16,6 ccm N bei 22° und 756 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N_3$ (279,22):	Gef.:
C	68,76	68,44 %
H	4,69	4,68 „
N	15,09	15,34 „

1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolonsilber,

Lösungen des 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolons in verd. Essigsäure lieferten mit Silbernitrat bald gelbe, bald orangefarbene oder ganz rote Niederschläge, je nachdem das Silbernitrat in der Wärme oder in der Kälte einwirkte, oder die Konzentration der Lösungen geändert wurde. Es gelang nicht, ein einheitliches Produkt zu erzielen; die Körper wechselten stets in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung. Oft erlitten die so erhaltenen Silbersalze beim Umkrystallisieren aus Eisessig eine Zersetzung; die Lösung färbte sich dabei dunkler, es entwickelten sich Stickoxyde, und schließlich schied sich ein grauer, unlöslicher Körper aus, dessen Schmelzpunkt bei 245° — 246° lag. Letzterer wird auf Grund vieler Versuche auf folgende Weise am besten dargestellt.

6,6 g der Isonitrosoverbindung werden in einem großen Überschuß von Eisessig in der Siedehitze gelöst und 5,2 g Silbernitrat in der gleichen Gewichtsmenge Wasser langsam zugefügt. Schon nach Zusatz weniger Tropfen Silbernitrat färbt sich die gelbe Lösung plötzlich tief dunkelrot. Zugleich tritt eine deutlich wahrnehmbare Entwicklung von Stickoxyden auf, die eine ziemliche Zeit fort dauert, während gleichzeitig ein weißlich grauer Körper sich abscheidet. Die breiige Masse wird noch eine Zeit lang erhitzt, wobei sich fortwährend noch braune Dämpfe entwickeln. Dann wird abgesaugt und von neuem mit Eisessig erhitzt; auch jetzt sind noch Stickoxydgase deutlich wahrnehmbar. Der Körper wird schließlich auf einer Nutsche gesammelt, mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Rohprodukt kann nicht unzersetzt umkrystallisiert werden. Es läßt unter dem Mikroskop kleine, wohl ausgebildete, helle

Nadeln erkennen, deren Zersetzungspunkt zwischen 245° und 246° liegt.

- I. 0,2414 g gaben 0,3448 g CO_2 und 0,0712 g H_2O .
 0,1927 g gaben 21,6 ccm N bei $21,5^{\circ}$ und 748 mm.
 0,3054 g gaben beim Glühen 0,0968 g Ag.
 II. 0,2598 g gaben 0,3705 g CO_2 und 0,0758 g H_2O .
 0,2443 g gaben 27 ccm N bei 20° und 751 mm.
 0,1526 g gaben beim Glühen 0,0487 g Ag.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Ag}$ (340,13):	I.	II.
C	38,81	38,95	38,89 %
H	2,96	3,30	3,26 „
N	12,38	12,50	12,43 „
Ag	31,73	31,70	31,91 „

1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolonsilber ist in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; nur siedender Eisessig löst ganz geringe Mengen auf. Anilin dagegen, ebenso Ammoniak lösen den Körper leicht, allein beim Abkühlen krystallisieren Verbindungen mit Anilin bzw. Ammoniak aus.

1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon,

A. Darstellung aus Isonitrosopyrazolon: 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon wird in wenig Eisessig suspendiert und dann tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Unter Entwicklung von salpetriger Säure ist nach kurzer Zeit die anfangs stark gelbrot gefärbte Lösung fast völlig farblos geworden. Verdünnt man jetzt mit Wasser, so fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltriert und aus Alkohol in kleinen Nadeln erhalten.

B. Darstellung aus Nitropyrazolonsilber: 5 g 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolonsilber werden in warmem Alkohol suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Silbersalz färbt sich sehr bald schwarz. Nach einiger Zeit wird der Alkohol abfiltriert, während zum Niederschlag eine neue Menge Alkohol gegeben und von neuem Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Schließlich wird vom Schwefelsilber ab-

gesaugt und letzteres mit heißem Alkohol ausgelaugt. Sämtliche alkoholischen Filtrate vereinigt man, kocht, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, und dampft endlich ein, bis aus der gelblich gefärbten Lösung ein schwach gelblich gefärbter Körper sich abzuscheiden beginnt. Durch Umkrystallisieren aus Weingeist erhält man schöne, farblose Nadeln.

Die auf beiden Wegen gewonnenen Nitropyrazolone erwiesen sich als völlig identisch; sie bilden Säulen, welche in der Prismenzone eine deutliche Streifung aufweisen. Beide schmelzen bei 144° — 145° unter lebhafter Zersetzung und lösen sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe. Sie reagieren auf feuchtes blaues Lackmuspapier deutlich sauer. Aus nach beiden Methoden dargestellten Proben wurde die charakteristische Rubazonsäure erhalten.

Zur Analyse wurde Nitropyrazolon verwendet, welches nach B. aus dem Silbersalz gewonnen war.

0,2694 g gaben 0,5565 g CO_2 und 0,1112 g H_2O .

0,1456 g gaben 23,4 ccm N bei 21° und 757,5 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ (233,20):	Gefunden:
C	56,61	56,34 %
H	4,75	4,62 „
N	18,06	18,14 „

1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon ist in Wasser nur spurenweise löslich, in Säuren unlöslich. In Alkohol oder Eisessig ist es in der Hitze sehr leicht löslich. Es löst sich auch in Äther und Benzol, dagegen nur schwer in heißem Ligroin.

Kondensationsprodukt des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolonsilbers mit Anilin.

Dieser merkwürdige Körper entsteht beim Versuch, obiges Nitropyrazolonsilber aus Anilin umzukrystallisieren. Das Silbersalz löst sich in warmem Anilin unter Trübung (Wasserabspaltung) auf. Aus der durch trockenes Papier filtrierten Lösung scheidet sich beim Abkühlen ein schön gelb gefärbter Körper in feinen, haarförmigen Krystallen aus. Diese

werden abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Versucht man dagegen zur Entfernung des Anilins mit Alkohol auszuwaschen, so ändert sich die Farbe; das helle Gelb wird schmutzig. Kocht man die Krystalle mit Alkohol, so wird das Anilin wieder abgespalten; die gelbe Substanz nimmt wieder graue Farbe an und zeigt danach den F. P. 240° des oben beschriebenen Nitropyrazolonsilbers. Bei erneuter Behandlung mit Anilin geht der graue Körper wieder in das gelbe Kondensationsprodukt über. Auch durch Kochen mit Wasser wird das Anilin und zwar noch leichter und vollständig wieder abgespalten. Die Substanz ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig, unlöslich. Bei der Analyse wurden etwas zu wenig Stickstoff und zu viel Silber gefunden.

- I. 0,1784 g gaben 21 ccm N bei 17° und 753 mm.
 0,1395 g hinterließen beim Glühen 0,0300 g Ag.
 II. 0,1615 g hinterließen beim Glühen 0,0348 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{23}H_{22}O_2N_6Ag$ (508,3):		I.	II.
N	13,81	13,47	— %
Ag	21,23	21,50	21,54 „ .

1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon-ammonium.

Hinterbleibt beim Verdunsten der tiefroten Lösung von 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon in Ammoniak im Vakuum als gelbes Pulver. F. P. 175° — 176° . Beim Versuch, das Ammoniumsalz aus siedendem Alkohol umzukrystallisieren, entweicht deutlich Ammoniak. Auch das exsiccatorgetrocknete Salz hat bereits Ammoniak verloren. Es ist nunmehr in Wasser schwer löslich; setzt man aber ein paar Tropfen Ammoniak hinzu, so löst es sich leicht wieder auf.

0,1398 g gaben 27,2 ccm N bei 17° und 743,5 mm.		
Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_4$ (234,27):		Gefunden:
N	23,97	21,97 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolonsilber.

Man löst obiges Ammoniumsalz in heißem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, auf und versetzt die heiße Lösung mit überschüssigem Silbernitrat. Das Silbersalz fällt sofort als rotbraunes, unlösliches Pulver aus. Zu seiner Reinigung konnte dasselbe nur mit viel Wasser und dann mit Alkohol gewaschen werden. Braunes, amorphes Pulver, welches sich bei 179° vollständig zersetzt und bei schnellem Erhitzen verpufft. Löslich in Eisessig, dagegen unlöslich oder schwer löslich in Benzol, Alkohol, Ligroin, Äther und Chloroform.

60 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

I. 0,1323 g gaben beim Glühen 0,0438 g Ag.

II. 0,1561 g gaben beim Glühen 0,0515 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{11}H_{10}O_2N_3Ag$ (324,13):		I.	II.
Ag	33,30	33,11	32,99 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-dichlor-5-pyrazolon,

2 g 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 5 g Phosphorpentachlorid in einem trockenen Kolben erhitzt. Nachdem unter lebhaftem Aufschäumen die Salzsäure entwichen ist, bleibt eine ölige Masse zurück. Diese gießt man sofort in Wasser, wo sie bald erstarrt, während sich das entstandene Phosphortrichlorid mit Wasser umsetzt. Die feste Krystallmasse wird abgepreßt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Erhalten: 2,5 g Rohprodukt. Zur Reinigung kann man dasselbe der Destillation mit Wasserdampf unterwerfen; 1-Benzyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon geht hierbei als Öl über, das meist schon im Kühler zu feinen, weißen Krystallen erstarrt. Oder man versetzt die heiße alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit kaltem Wasser und gewinnt so schöne, weiße, glänzende Blättchen vom F. P. 59° — 61° .

0,2226 g gaben nach Carius 0,2486 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_3Cl_2$ (257,06):		Gefunden:
Cl	27,58	27,81 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform. Natronlauge und Alkalicarbonat vermögen ebensowenig wie verdünnte Mineralsäuren den Körper zu lösen.

1-Benzyl-3-methyl-4-dibrom-5-pyrazolon,

Kann wie das Dichlorid durch Einwirkung von Phosphor-pentabromid auf das Pyrazolon oder einfacher mittels Brom in folgender Weise dargestellt werden:

Man löst 4 g 1-Benzyl-3-methylpyrazolon in kaltem Eisessig und fügt 7 g Brom langsam hinzu. Im Anfang wird die Lösung unter Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt. Man erhitzt sodann etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbad und kocht kurze Zeit. Das Dibromid wird durch Wasser aus der Eisessiglösung als bald erstarrendes Öl gefällt. Die Krystalle werden abgepreßt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Kali von überschüssigem Brom völlig befreit. Ausbeute: 6 g Rohprodukt. Man kann dasselbe durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen, wobei das übergehende Öl schon im Kühler erstarrt. Bequemer ist es indessen, die Substanz aus Ligroin umzukrystallisieren. Man erhält so derbe Kryställchen, welche einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen. Alkohol ist zum Krystallisieren weniger geeignet, da sich die alkoholische Lösung immer schwach blau färbt und die abgeschiedenen Krystalle, wenn auch nur unbedeutend, gefärbt erscheinen.

0,2596 g gaben nach Carius 0,2832 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2Br_2$ (346,08):
Br 46,21

Gefunden:
46,42 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-dibrompyrazolon ist in Ligroin und Alkohol in der Hitze bedeutend leichter löslich als in der Kälte. In Eisessig, Benzol, Chloroform und Äther ist es schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser aber vollständig unlöslich. F. P. 81° — 83° .

1-Benzyl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolon,

2 g 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 1,1 g Benzaldehyd in einem Kölbchen im Ölbad erhitzt. Die Masse wird schon unter 100° flüssig und färbt sich allmählich tiefrot. Bei höherer Temperatur entweichen Wasserdämpfe. Man setzt das Erhitzen zweckmäßig mehrere Stunden lang fort und steigert dabei die Temperatur langsam auf 140° — 150° . Die Masse wird zähe und dickflüssig und erstarrt beim Erkalten sogleich glasig. Man kocht nun das Produkt einige Zeit mit Alkohol aus. Die schön rot gefärbte Lösung wird zur Krystallisation

62 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

eingedampft. Die so erhaltenen, prachtvoll rot gefärbten Kriställchen vom F. P. 111° — 112° werden zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung in Ligroin scheidet sich die Substanz in derben, langen Nadeln ab. In Äther, Alkohol und Benzol ist sie in der Wärme leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,1618 g gaben 14,6 ccm N bei 15° und 747,5 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}ON_2$ (276,2):		Gefunden:
N	10,17	10,34 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-azo-p-toluol-5-pyrazolon,

5 g 1-Benzyl-3-methylpyrazolon werden in möglichst wenig Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eis eine wäßrige Lösung von 5,7 g p-Diazotoluolsulfat langsam und unter stetem Umrühren hinzugefügt, worauf sich der Azokörper allmählich abscheidet. Zur völligen Ausfällung wird die Lösung mit Wasser verdünnt und ruhig hingestellt. Man kann aber auch die Substanz durch vorsichtige Neutralisation der sauren Lösung abscheiden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig werden feine, gelbe, verfilzte Nadelchen erhalten, welche bei 123° — 124° schmelzen.

0,1850 g gaben 26,2 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}ON_4$ (306,3):		Gefunden:
N	18,33	18,18 %.

Der Farbstoff ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Äther, Ligroin und Benzol; unlöslich in Wasser. In verdünnten Alkalien löst er sich mit intensiv gelber Farbe. Auch von konzentrierten Mineralsäuren wird er leicht mit gelber Farbe aufgenommen; die saure Lösung färbt Seide gelb.

Reduktion von 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon.

(1-Benzyl-3-methyl-4-amido-5-pyrazolon.)

I. 5 g 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon werden in 30 ccm Eisessig, der mit etwa 5—10 ccm Wasser verdünnt

ist, gelöst und die kochende gelbrote Lösung mit dem Anderthalbfachen bis Doppelten der berechneten Menge Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Im Anfang wird die Flüssigkeit etwas tiefer rot, dann aber wieder heller und endlich ganz farblos. Man filtriert alsdann vom Zinkstaub ab und wäscht letzteren mit Eisessig nach. Das im Filtrat enthaltene Amidopyrazolon läßt sich nicht isolieren. Nach kurzem Stehen an der Luft färbt sich die Lösung rot, und nach einiger Zeit kann man in derselben die Bildung von Rubazonsäure wahrnehmen. Letztere war leicht an ihrem Schmelzpunkt zu erkennen.

Es wurde nunmehr versucht, das zunächst gebildete Amidopyrazolon in Form seiner Benzalverbindung zu fassen.

II. Zu der aus 5 g Isonitrosopyrazolon nach I. frisch dargestellten Lösung des Amidopyrazolons wurden 2,5 g Benzaldehyd zugefügt. Es trat sogleich Rotfärbung ein. Die Lösung wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, um den entstandenen Körper auszufällen. Da sich aber nichts abschied, so wurde die essigsäure stark verdünnte Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb eine ölige, stark rot gefärbte Masse, aus welcher nach mehrtägigem Stehen sich lange, feine, haarförmige Krystalle in reichlicher Menge abschieden. Diese erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch ihren F. P. von 160° — 161° , die charakteristische Krystallform und die Violettfärbung mit Ammoniak als Rubazonsäure des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons.

Bei einem zweiten Versuch wurde die aus 5 g Isonitrosopyrazolon erhaltene essigsäure Lösung des Amidopyrazolons 2 Stunden lang mit 2,5 g Benzaldehyd am Rückflußkühler gekocht. Auf Zusatz von Wasser schieden sich dicke, rote Flocken ab, welche aus Alkohol umkristallisiert wurden und sich durch Schmelzpunkt und Krystallform ebenfalls als Rubazonsäure zu erkennen gaben.

Rubazonsäure des 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolons,

1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon wird, wie oben angegeben, mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert und die farblos gewordene Lösung des Amidopyrazolons mit Eisenchlorid versetzt. Die Rubazonsäure scheidet sich sofort in roten, sehr voluminösen Flocken aus; man fügt so lange Eisenchloridlösung hinzu, bis alles ausgefällt ist. Der prachtvoll rot ge-

gefärbte Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das Rohprodukt stellt nach dem Trocknen eine aus filzigen, haarförmigen Nadeln bestehende Masse dar. Dasselbe wurde zur Reinigung zuerst in Eisessig gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und dann wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Rubazonsäure stets in roten Flocken, die sich unter dem Mikroskop als lange, haarförmige Krystallgebilde erweisen. Die Farbe des reinen Körpers ist ein schönes, helles Rot (Zinnoberrot). F. P. 160°—161°.

- I. 0,2237 g gaben 0,5582 g CO_2 und 0,1083 g H_2O .
0,1201 g gaben 19,5 ccm N bei 18° und 746 mm.
- II. 0,1288 g gaben 20,4 ccm N bei 16° und 757,5 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{22}H_{21}O_2N_5$ (387,36):	I.	II.
C	68,15	68,05	— %
H	5,46	5,42	— „
N	18,12	18,32	18,31 „

Die Rubazonsäure des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht löslich, schwerer in heißem Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther. Verdünnte Alkalien lösen die Substanz mit prachtvoll violetter Farbe auf, noch leichter und mit noch schönerer und tieferer Farbe Ammoniak. In Hydrazinhydrat ist die Rubazonsäure schwerer löslich als in Ammoniak; das Diammoniumsalz ist ebenfalls prachtvoll violettrot, aber ein wenig heller gefärbt als das Ammoniumsalz. Beim Verdunsten der wäßrigen ammoniakalischen Lösung im Vakuumexsiccator bleibt nur Rubazonsäure zurück.

4-Bis-1-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon,

2 g 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 3 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler erhitzt. Das Pyrazolon löst sich bald auf, und nach kurzer Zeit entwickeln sich Dämpfe, die durch Geruch und Reaktion auf Lackmuspapier leicht als **Ammoniak** erkannt werden. Nach ungefähr einstündigem Kochen wird der Inhalt des Kolbens zum größten Teil fest.

Man erhitzt nun noch einige Zeit lang weiter und zieht dann das überschüssige Phenylhydrazin und das gebildete Anilin mit wenig warmem Alkohol aus. Beim Absaugen hinterbleibt das Bispyrazolon als weißes, scheinbar amorphes Pulver. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Feine, schneeweiße Nadeln, deren Schmelzpunkt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegt.

0,2624 g gaben 0,6760 g CO_2 und 0,1377 g H_2O .

0,1471 g gaben 19,4 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$ (374,33):		Gefunden:
C	70,53	70,26 %
H	5,92	5,87 „
N	15,00	14,98 „

4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon zeigt beim Reiben mit Glas stark elektrische Eigenschaften. Es ist leicht löslich in Eisessig, in Alkohol schwer löslich, in Äther und Benzol so gut wie unlöslich. Säuren wie auch Alkalien lösen die Substanz leicht auf. Durch Einwirkung von Salpetersäure oder von salpetriger Säure geht das Bispyrazolon schon in der Kälte in Pyrazolblau über; Eisenchlorid und Platinchlorid bewirken diese Oxydation erst bei Siedehitze.

1-Benzyl-3-methylpyrazolblau,

Man löst 1,5 g 4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon in möglichst wenig konzentrierter Natronlauge, verdünnt die Lösung mit 150 ccm Wasser und setzt 2 g Natriumnitrit in 5–10 ccm Wasser hinzu. Diese Mischung wird langsam in etwa 200 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:20) eingegossen. Sofort beginnt eine Entwicklung von Stickoxyden, während sich die Flüssigkeit blau färbt. Bald darauf fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, wiederholt mit Wasser dekantiert, abgepreßt und getrocknet. Zur Reinigung wird das schwarzblaue Pulver entweder in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt oder aus Äther umkrystallisiert.

66 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

0,2088 g gaben 0,5417 g CO_2 und 0,0986 g H_2O .

0,2157 g gaben 28,8 ccm N bei 18° und 759,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$ (372,31):		Gefunden:
C	70,91	70,76 $\frac{3}{10}$
H	5,41	5,28 „
N	15,08	15,33 „

Das Pyrazolblau des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Aus Äther erhält man Aggregate feiner, fast schwarzer Nadelchen, welche bei 142° — 144° schmelzen. Die Lösungen des Pyrazolblaus haben dunkelviolettblaue Farbe. In kochendem Alkohol löst es sich unter Entfärbung auf; aus der farblosen Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten 4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon aus. Es ist unbeständiger als 1-Phenyl-3-methylpyrazolblau¹⁾: Während letzteres sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst und nur beim Kochen zersetzt wird, wird Benzylpyrazolblau schon durch kalte Schwefelsäure angegriffen. Konzentrierte Salpetersäure und kochende Alkalien zerstören den Farbstoff ebenfalls.

Verhalten des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons gegen Permanganat in alkalischer Lösung.

4 g 1-Benzyl-3-methylpyrazolon werden in 2 g Ätznatron und wenig Wasser gelöst und langsam eine Lösung von 6,7 g Permanganat in 120 ccm Wasser zugegeben. Unter Grünfärbung beginnt bald die Abscheidung von Mangansuperoxyd. Nachdem alles Permanganat eingetragen ist, zeigt die Lösung eine grüne Farbe, die nach etwa einstündigem Stehen wieder verschwindet. Man saugt die Flüssigkeit von dem Braunstein ab und säuert mit Salzsäure an. Es fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgepreßt, ausgewaschen und getrocknet wird. Einen scharfen Schmelzpunkt zeigt dieses Rohprodukt nicht. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Äther. Aus allen diesen Lösungsmitteln fällt der Körper immer in Öltropfen aus, welche niemals krystallinisch wieder erstarren. Die Substanz löst sich in Alkalien und in

¹⁾ Knorr, Ann. Chem. 238, 173 (1887).

Soda auf. Auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Körpers in möglichst wenig Ammoniak schied sich ein weißer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag ab, der, mit Wasser gewaschen und getrocknet, bei 185° — 189° schmolz.

I. 0,1087 g gaben beim Glühen 0,0212 g Ag, entspr. 19,50 % Ag.

II. 0,1459 g gaben beim Glühen 0,0251 g Ag, entspr. 17,20 % Ag.

Berechnet für 1-Benzylpyrazolon-3-carbonsaures Silber,

$C_{11}H_9O_3N_2Ag$ (325,02): Ag 33,21 %.

Berechnet für 4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon-3-carbonsaures Silber,

$C_{22}H_{19}O_4N_4Ag$ (511,11): Ag 21,12 %.

Wendet man statt der berechneten Menge Permanganat einen Überschuß an und oxydiert so lange, bis die rote Farbe bleibt, so bemerkt man auch das Auftreten von Benzaldehyd. Gleichzeitig erfolgt deutliche Stickstoffentwicklung. Der Überschuß an Permanganat wurde mit etwas Alkohol weggenommen und die alkalische Flüssigkeit vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat lieferte beim Ansäuern unter Kohlendioxydentwicklung nur Benzoesäure.

1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolon

(1-Benzylantipyrin),

Je 5 g 1-Benzyl-3-methylpyrazolon, Methylalkohol und Jodmethyl werden etwa 4—5 Stunden lang im Bombenrohr auf 100° — 110° erhitzt. Die braune Flüssigkeit wird mit schwefliger Säure entfärbt, der überschüssige Methylalkohol abdestilliert, und aus dem schmierigen, übelriechenden Rückstand mit sehr konzentrierter Kalilauge die Base ölig abgeschieden. Man extrahiert dieselbe mit Benzol oder Chloroform. Die benzolische Lösung hinterläßt beim Verdampfen eine krystallinische, noch etwas schmierige Masse, die man auf einem Tonteller abpreßt. Man löst den Körper in reinem Benzol wieder auf, trocknet die Lösung mit Ätzkali, dampft das überschüssige Benzol ab, und erhält so weiße Krystallfitterchen, die noch einmal aus trockenem Benzol umkrystallisiert werden. Die hygroskopischen Krystalle verlieren im Vakuum ihren

68 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

Glanz und schmelzen bei 84° — 86° . Ausbeute: ungefähr 60 %. Zur Analyse wurde die Substanz in einem geschlossenen Wägeschälchen abgewogen.

- I. 0,2872 g gaben 0,7485 g CO_2 und 0,1849 g H_2O .
 0,2390 g gaben 29,6 ccm N bei 20° und 760 mm.
 II. 0,3104 g gaben 0,8094 g CO_2 und 0,2013 g H_2O .
 0,2131 g gaben 26,2 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (202,19):	I.	II.
C	71,22	71,08	71,12 %
H	6,98	7,20	7,25 „
N	13,89	14,11	14,04 „

Läßt man die wasserfreie Verbindung kurze Zeit an der Luft liegen, so nimmt sie sehr schnell Wasser auf, während sich der Schmelzpunkt erhöht. Unterläßt man das Trocknen der Benzollösung mit Kali oder krystallisiert man die Substanz aus Wasser um, so erhält man eine wasserhaltige Verbindung vom F. P. 102° — 103° . Dieselbe krystallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in kleinen Prismen, welche dem 1-Phenylantipyryrin außerordentlich ähnlich sind. Das Krystallwasser konnte durch Trocknen im Vakuum oder durch Erhitzen nicht unmittelbar bestimmt werden; es wurde durch Analysen ermittelt.

- I. 0,1682 g gaben 0,4206 g CO_2 und 0,1100 g H_2O .
 0,2210 g gaben 26 ccm N bei 19° und 752 mm.
 II. 0,3250 g gaben 0,8160 g CO_2 und 0,2152 g H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (211,13):	I.	II.
C	68,18	68,20	68,48 %
H	7,16	7,32	7,41 „
N	13,30	13,32	— „

1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolon ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin. Der Körper ist ferner in Mineralsäuren leicht löslich, in konzentrierten Alkalien aber unlöslich; er schmeckt bitter. Platinchlorid fällt aus der wäßrigen Lösung einen gelben, Ferrocyankalium aus der sauren Lösung einen weißen, schwer löslichen Niederschlag. Ferner zeigte die Substanz folgende, von Knorr¹⁾ für Antipyryne angegebenen

¹⁾ Ann. Chem. 238, 204 (1887).

Reaktionen: Verdünnte Eisenchloridlösung gibt mit wäßriger 1-Benzylantipyrynlösung schon in der Kälte eine tiefe Rotfärbung. Behandelt man eine stark verdünnte Lösung von 1-Benzylantipyryrin mit wenig Natriumnitrit und setzt 2 bis 3 Tropfen Säure hinzu, so zeigt sich eine schöne, grüne Färbung, die auf der Bildung von 1-Benzyl-4-nitrosoantipyryrin beruht.

Die physiologische Wirkung des 1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolons hat Herr Prof. Dreser in Elberfeld im physiologischen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld auf gütige Veranlassung von Herrn Direktor Prof. Dr. Duisberg geprüft und berichtet darüber folgendes:

„1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolon zeigte, bei Fröschen zunächst geprüft, eine viel intensivere Wirksamkeit als das gewöhnliche Antipyryrin. In den dem Morphin bei Fröschen entsprechenden Dosen zeigte es diesem sehr ähnliche Lähmungserscheinungen, allerdings auch der Atmung, während äquimolekulare Antipyryndosen noch keine merkbaren Symptome hervorriefen. Die Eingabe von 0,5 g Antipyryrin per os bei Kaninchen und Katzen äußerte sich in einem Sinken der Körpertemperatur; mit der Antipyryndose äquimolekulare Mengen des Benzylproduktes bewirkten ebenfalls Senkungen der Körpertemperatur, aber sie waren etwas weniger tief und vor allem weniger anhaltend als beim Antipyryrin; eine Verbesserung des letzteren scheint demnach in dem Benzylkörper nicht vorzuliegen.

Die nach den Froschversuchen erwartete morphinartige Wirkung trat auffallenderweise nicht einmal andeutungsweise bei den Warmblütern ein; bei Katzen, die durch Morphin aufgeregt werden, fehlte auch die Aufregung. Dies veranlaßte mich in Froschversuchen speziell zu prüfen, ob die dem Morphin eigene, sehr deutlich unter Verwendung genau abstufbarer elektrischer Reize konstatierbare Abstumpfung der Schmerzempfindlichkeit auch dem Benzylprodukt zukomme. Jedenfalls war die Sensibilität zu der Zeit, wo die morphinähnliche Wirkung des Benzylproduktes schon sehr deutlich entwickelt war, noch nicht vermindert: dieser therapeutisch sehr wichtige

70 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

Teil der Morphinwirkung fehlte dem Benzylkörper demnach sicher.

Schädliche Wirkungen auf den roten Blutfarbstoff und die roten Blutkörperchen, die bei Hydrazinen ja sehr nahe liegen, waren nicht vorhanden.“

1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolonpikrat,

Man löst 1 g 1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolon in Wasser auf und fügt eine Lösung von 1,5 g Pikrinsäure in heißem Wasser hinzu. Beim Vermischen der beiden Lösungen krystallisiert ein gelber Körper aus. Derselbe scheidet sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in langen, spießigen, gelben Nadeln ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei $143^\circ - 145^\circ$. Das Salz verpufft beim Erhitzen ziemlich lebhaft, es zeigt neutrale Reaktion, ist unlöslich in Säuren und in Alkalien, in Äther und Ligroin, schwerlöslich in Wasser, leichter in Alkohol, Eisessig und in heißem Benzol.

0,1571 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 763 mm.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3$ (431,33):	Gef.:
N	16,28
	16,38 %.

1-Benzyl-2-3-dimethyl-4-nitrosopyrazolon.

1 g 1-Benzylantipyrin wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung unter Kühlung mit Eis mit 0,5 g in Wasser gelöstem Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief smaragdgrün, und bald beginnt die Abscheidung eines dunkelgrünen, zähflüssigen Öles. Dasselbe wurde im Exsiccator nicht ganz fest. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther, Benzol oder Eisessig trat stets Zersetzung unter Braunfärbung ein.

1-Benzyl-2-3-dimethyl-4-nitropyrazolon,

Eine Lösung von 1-Benzylantipyrin in konzentrierter ausgekochter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,38 wird gelinde erwärmt; unter plötzlicher Rotfärbung und heftiger Entwicklung von Stickoxyden entsteht ein rotgefärbtes Öl. Man verdünnt nun sofort mit Wasser, wobei das Öl zu Krystallen erstarrt. Dieselben werden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem sauren Filtrat gewinnt man durch

Neutralisieren mit Ammoniak und Eindampfen noch eine weitere Menge des Nitrokörpers.

Wendet man die berechnete Menge ganz konzentrierter Salpetersäure an, so verläuft die Reaktion mit explosionsartiger Heftigkeit, so daß der Nitrokörper zuweilen verpufft. Mit Säure vom spez. Gewicht 1,19 kann man das 1-Benzylantipyryn kochen, ohne daß Nitrierung erfolgt. Dampft man aber dann ein, so tritt schließlich die Reaktion mit derselben Heftigkeit ein. Auch als eine warme Lösung von 1-Benzylantipyryn in Eisessig tropfenweise mit der berechneten Menge Salpetersäure versetzt wurde, verlief die Reaktion so stürmisch, daß der Inhalt des Kolbens wiederholt herausgeschleudert wurde.

0,1216 g gaben 18,2 ccm N bei 19° und 764,5 mm.

Ber. für $C_{12}H_{18}O_3N_3$ (247,22):	Gef.:
N 17,04	17,22 %.

1-Benzyl-2-3-dimethyl-4-nitropyrazolon ist löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, wie auch in Alkalien. Die farblosen, prismatischen Krystalle schmelzen bei 161°—162°.

4-Methylbenzylhydrazin

(nach Versuchen von Herrn Gustav Sprenger).¹⁾

4-Methylbenzylhydrazin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$.

Zur Darstellung dieser bereits früher²⁾ kurz beschriebenen Verbindung verfährt man am besten folgendermaßen:

47,2 g reines 4-Methylbenzalazin werden in etwa 1200 ccm 95prozent. warmem Alkohol gelöst und allmählich im Verlauf einer Stunde unter fortwährendem Schütteln bei 50°—60° mit etwas mehr als der berechneten Menge 2prozent. Natrium-amalgam (aus 560 g Quecksilber und 11 g Natrium) versetzt. Man erhitzt noch etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf 80°, bis alles Amalgam verbraucht ist. Die noch heiße Lösung wird vom Quecksilber abfiltriert und das Filtrat mit dem gleichen Vol.

¹⁾ Vgl. Gustav Sprenger, „Über 4-Methylbenzylhydrazin“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von L. Jost, Mainz.

²⁾ Dies. Journ. [2] 62, 108 (1900).

Wasser versetzt. Während des Erkalten beginnt eine reichliche Abscheidung von glänzenden Blättchen, die sich durch Einstellen in Eiswasser noch beträchtlich vermehrt. Das Hydrazon wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit ca. 1 Liter Wasser in einen geräumigen Rundkolben gespült, mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und sofort mit einem kräftigen Dampfstrom behandelt. Schon nach kurzer Zeit ist aller p-Tolylaldehyd übergetrieben. Die salzsaure Lösung wird von geringen Mengen unzersetzt gebliebenen Methylbenzaldazins abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 40°—50° völlig eingedampft. Die so erhaltene, weiße, krystallinische Masse wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert; kleine Mengen Hydrazinbichlorid bleiben hierbei ungelöst zurück. Durch Eindampfen der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen reines Salz erhalten. Ausbeute: 22 g salzsaures 4-Methylbenzylhydrazin, entsprechend 64%.

Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz statt mittels Kali besser durch Destillation mit Kalk im Vakuum nach dem von Wohl und Oesterlin¹⁾ für das Benzylhydrazin angegebenen Verfahren gewonnen:

10 g reines salzsaures 4-Methylbenzylhydrazin verreibt man in einer Reibschale innig mit der doppelten Menge frisch geglühten reinen Ätzkalks, gibt dieses Gemisch in einen sog. Schwanzkolben und destilliert im Vakuum unter Kühlung der Vorlage mit Wasser. Bei 130° und 12 mm Druck destilliert ein wasserhelles Öl, das in der Vorlage zu einer strahlig krystallinischen Masse der freien Base erstarrt. Ausbeute: 7 g entsprechend 89%, während bei der Zerlegung mit Kali nur 70% erhalten werden.

Scheidet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit konz. Salzsäure als dicker Niederschlag aus, der abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und mehrere Tage lang über Kali getrocknet wird.

¹⁾ Ber. 33, 2739 (1900).

0,2186 g gaben 0,2998 g AgCl.

Ber. für $C_8H_{12}N_2$, 2 HCl (209):		Gef.:
Cl	33,97	33,93 %

Das Salz gibt nach und nach Salzsäure ab und geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das bereits früher¹⁾ beschriebene Monochlorid über. F. P. gegen 150° unter Zersetzung.

Fällt auf Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung der Base als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus und krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 173° – 179° schmelzen.

0,2292 g gaben 0,2297 g BaSO₄.

Ber. für $C_8H_{12}N_2, H_2SO_4$ (234):		Gef.:
S	13,67	13,76 %

4-Methylbenzylhydrazinsulfat ist in Wasser sehr leicht, in absol. Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich.

Genau in derselben Weise wie das Sulfat wurde auch das Oxalat der Base dargestellt. Es krystallisiert in filzigen Nadelchen, die bei 180° schmelzen. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als die Chlorhydrate und das Sulfat.

Scheidet sich beim Schütteln der mit Natriumacetat versetzten wäßrigen Lösung von 4-Methylbenzylhydrazinmonochlorid mit der berechneten Menge Benzaldehyd als weißer, voluminöser, flockiger Niederschlag ab. Aus heißem verdünnten Alkohol erhält man große, durchsichtige Tafeln vom F. P. 88° .

0,2178 g gaben 23,6 ccm N bei 20° und 756 mm.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$ (224):		Gef.:
N	12,50	12,33 %

In Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich. An der Luft verschmiert die Substanz schon in einer halben Stunde; selbst im Vakuumexsiccator färbt sie sich nach wenigen Stunden gelb.

4-Methylbenzylhydrazin wird mit überschüssigem Essig-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 62, 107 (1900).

74 Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine.

säureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt und mehrmals unter Zusatz von Alkohol eingedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrt allmählich zu einer festen, weißen Masse. Diese wird aus Ligroin umkrystallisiert. F. P. unscharf bei 75°.

- I. 0,2227 g gaben 25 ccm N bei 18° und 746 mm.
 II. 0,2256 g gaben 25,1 ccm N bei 15° und 748 mm.

Ber. für		Gef.:	
$C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220):		I.	II.
N	12,73	12,72	12,82 %.

Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4-Methylbenzylhydrazinmonochlorid wird mit überschüssiger Natriumnitritlösung versetzt. Beim Schütteln scheidet sich ein farbloser Körper als dichter Brei ab, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Erhitzt man die Mutterlauge 2 bis 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, so fällt die Hauptmenge der Nitrosoverbindung als gelb gefärbtes Öl aus, das beim Abkühlen zu einer festen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser werden farblose, glänzende Nadeln erhalten vom F. P. 78°. 10 g salzsaures Salz gaben 6 g umkrystallisiertes Nitrosohydrazin gleich 63% Ausbeute.

- 0,2021 g gaben 0,4327 g CO_2 und 0,1204 g H_2O .
 0,1665 g gaben 38,4 ccm N bei 23° und 748 mm.

Ber. für $C_8H_{11}ON_3$ (165):		Gef.:
C	58,18	58,39 %
H	6,67	6,62 „
N	25,45	25,57 „

Die Substanz ist äußerst beständig und bleibt in reinem Zustande an der Luft wochenlang unverändert. Sie ist in Alkohol und Äther sehr leicht, in heißem Ligroin, Benzol und heißem Wasser leicht, in kaltem Ligroin und Wasser wenig löslich. Mit Phenol und Schwefelsäure erhält man die Liebermannsche Farbenreaktion.

5 g Nitrosohydrazin versetzt man in einem Rundkolben mit 100 ccm 10prozent. Schwefelsäure und erwärmt auf dem

Wasserbade. Es scheidet sich ein gelbgefärbtes Öl ab. Leitet man nun einen Wasserdampfstrom durch das Reaktionsgemisch, so geht das Azid als farbloses Öl über. Dieses wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung im Vakuum destilliert. K. P. 94° bei 12 mm. Ausbeute: 80 $\frac{1}{2}$ %.

0,1671 g gaben 41,9 ccm N bei 16° und 748 mm.

Ber. für C ₈ H ₉ N ₃ (147):		Gef.:
N	28,57	28,76 %.

4-Methylbenzylazid ist ein angenehm aromatisch riechendes Öl, das sich beim Erhitzen im Glühröhrchen unter starker Verpuffung zersetzt.

Die Zersetzung des 4-Methylbenzylazids durch Säuren haben Curtius und Darapsky¹⁾ bereits an anderer Stelle beschrieben.

1-p-Methylbenzyl-3-methyl-5-pyrazolon,

Wird reiner als nach der früher angegebenen Methode²⁾ folgendermaßen gewonnen:

5,5 g frisch destilliertes 4-Methylbenzylhydrazin werden mit der berechneten Menge Acetessigester versetzt und das Gemisch mit Wasser gekühlt, wobei dasselbe rasch zu einer leicht gelb gefärbten Masse erstarrt. Diese wird noch eine Zeit lang im Vakuum auf 100° erhitzt. Zerreibt man dann das Produkt in einer Schale mit Äther und wäscht mit Äther nach, so erhält man einen ganz farblosen Körper, der bei 167° schmilzt. Dieses Produkt wurde zur Analyse verwandt. Ausbeute: 7 g, entsprechend 86 $\frac{1}{2}$ %.

0,1790 g gaben 0,4687 g CO₂ und 0,1078 g H₂O.

0,2230 g gaben 26,6 ccm N bei 16° und 764 mm.

Ber. für C ₁₃ H ₁₄ ON ₂ (202):		Gef.:
C	71,29	71,41 %
H	6,93	6,69 „
N	13,86	13,98 „

¹⁾ Ber. 35, 3229 (1902).

²⁾ Dies. Journ. [2] 62, 110 (1900).

Curtius: Reduktion der aromatischen Aldazine. 77

0,121 g gaben 0,0234 g Ag.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_2N_3Ag$ (338):

Gef.:

Ag

31,95

19,34 %.

1-p-Methylbenzyl-2-3-dimethyl-5-pyrazolon,

Man erhitzt das Pyrazolon in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl 4—5 Stunden lang im Bombenrohr auf 100°—120°. Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit scheidet nach dem Entfärben mit schwefliger Säure und Verdampfen des Methylalkohols auf Zusatz von konz. Alkali ein gelbes Öl ab, das mit Benzol aufgenommen wird. Man kocht die benzolische Lösung mit Tierkohle, filtriert und dampft das Benzol auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit viel Äther aufgenommen; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man 1—2 cm lange, prismatische Krystalle. Zur schnelleren Krystallisation kann man auch die Benzollösung nach passendem Einengen mit Ligroin versetzen bis zur bleibenden Trübung; stellt man nunmehr das Gefäß 1 Tag lang in den Eisschrank, so krystallisiert die Substanz in teils braun gefärbten, teils farblosen, spröden Blättern oder in derben, tafelförmigen Prismen. F. P. 78°.

0,1657 g gaben 0,4407 g CO_2 und 0,1146 g H_2O .

0,1565 g gaben 18 ccm N bei 18° und 741 mm.

Ber. für $C_{13}H_{16}ON_2$ (216):

Gef.:

C

72,22

72,54 %

H

7,41

7,68 „

N

12,96

12,95 „

Die Substanz ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser und Benzol leicht, in Äther schwer und in Ligroin sehr schwer löslich. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit und Salzsäure blaugrün, mit Eisenchlorid rotbraun, Reaktionen, die für das Knorrsche Antipyrin¹⁾ und das Benzylantipyrin²⁾ charakteristisch sind. Die physiologischen Wirkungen des p-Methylbenzylantipyrins wurden bisher noch nicht untersucht.

¹⁾ Ann. Chem. 238, 204 (1887).

²⁾ S. o. S. 69.