

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

313. Band.

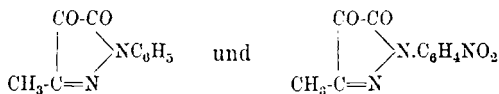
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Jena.

Ueber das 4-Hydroxypyrazol und einige Abkömmlinge desselben;

von *Ludwig Wolff*.

(Eingelaufen am 29. Juli 1900.)

In der Pyrazolreihe nehmen die von Knorr im Jahre 1883 entdeckten Pyrazolone eine überaus wichtige Stellung ein und gehören zu den am besten untersuchten Klassen organischer Substanzen. Man theilt sie je nach der Stellung des Sauerstoffatoms im Ringe in drei Gruppen ein, in 5-Pyrazolone, 3-Pyrazolone und 4-Ketopyrazoline, von denen die erstgenannten, Dank ihrer einfachen Bildungsweise und prächtigen Eigenschaften, sehr eingehend bearbeitet werden konnten. Die 5-Pyrazolone stehen zu den nur in kleiner Zahl bekannten und weniger ausführlich untersuchten 3-Pyrazolonen in naher Beziehung und zeigen wie diese den Charakter der Säureamide¹⁾; dagegen verhalten sich die 4-Ketopyrazoline, von denen bisher nur zwei Derivate, nämlich



¹⁾ Diese Annalen **238**, 145.

von Knorr und seinen Schülern²⁾ dargestellt worden sind, wie wahre Ketone und vermögen das Sauerstoffatom in Stellung 4 gegen die Oxim- oder Hydrazongruppe auszutauschen. Die Pyrazolone treten nur in je *einer* Form auf, lassen sich aber in Salze, Aether und Ester der tautomeren Form überführen und werden aus diesen statt der zu erwartenden 5- bzw. 3-Hydroxypyrazole wieder zurückerhalten.

Es fehlen also die drei theoretisch möglichen Hydroxypyrazole, ferner deren Derivate, welche die Substituenten an Kohlenstoff oder Stickstoff enthalten und es ist die Aussicht, die 5- oder 3-Hydroxypyrazole isoliren zu können, auf Grund der soeben erwähnten Neigung dieser Körper zur Umlagerung in die stabilen Pyrazolone nicht sehr gross.

Anders liegen die Verhältnisse bei den 4-Hydroxypyrazolen, welche, wie aus den folgenden Versuchen hervorgehen wird, recht beständige und verhältnissmässig leicht zugängliche Verbindungen sind. Sie konnten bisher nur in *einer* Form — Enolform — erhalten werden; die 4-Ketopyrazoline erweisen sich nach den an vier Verbindungen durchgeführten Versuchen nur dann als beständig, wenn die beiden Wasserstoffatome in Stellung 5 substituiert sind. Derartige Derivate des 4-Ketopyrazolins finden sich im experimentellen Theile beschrieben.

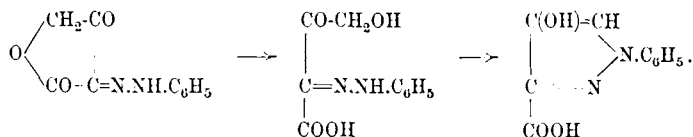
Zu 4-Hydroxypyrazolen bin ich, ursprünglich von der Tetronsäure ausgehend, auf drei Wegen gelangt:

1) Das vor kurzem beschriebene³⁾, aus Tetronsäure und Diazobenzolchlorid erhaltliche α -Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons wird beim Erwärmen mit Natronlauge sehr leicht in das Salz der 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbonsäure übergeführt.

Bei dieser Umsetzung entsteht zunächst aus dem Lacton die zugehörige γ -Hydroxysäure und diese verliert Wasser unter Bildung des Pyrazolrings:

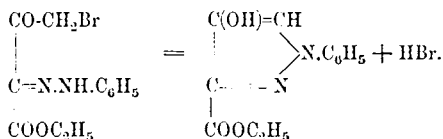
²⁾ R. Pschorr, Dissert. Jena 1894; Bran, Dissert. Jena 1899.

³⁾ Diese Annalen **312**, 155.



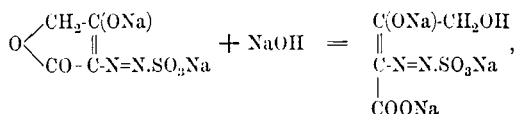
Diese Auffassung des Reactionsverlaufes zeigte noch eine einfachere Methode zur Gewinnung der Säuren an und wurde durch den folgenden Versuch als richtig erkannt:

2) γ -Bromacetessigester wirkt auf Diazobenzollösung genau wie Tetronsäure oder Acetessigester ein; das entstehende Phenylhydrazon giebt unter dem Einflusse von Alkali oder Natriumacetat Bromwasserstoff ab und geht in die obige Säure bezw. deren Ester über:



3) Das früher erwähnte⁴⁾ Natriumsalz der Diazotetronsulfonsäure wird beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzt und Salzsäure scheidet sodann aus der Lösung die 4-Hydroxypyrazol-3-carbonsäure ab; neben Schwefelsäure entstehen auch kleine Mengen von schwefliger Säure.

Dass auch hier zunächst unter Aufspaltung des Lactonringes die zugehörige γ -Hydroxysäure intermediär entsteht entsprechend der Gleichung:



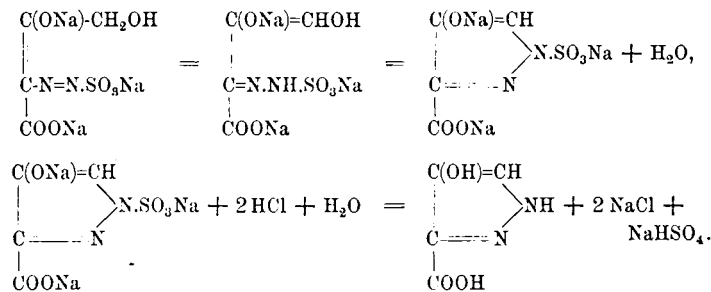
dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, es fragt sich nur, auf welche Weise der Pyrazolring zu Stande kommt.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die γ -Hydroxysäure, welche eine substituierte Acetessigsäure vorstellt, in der heissen, alkalischen Lösung nicht beständig sein kann, dass ferner die

⁴⁾ Diese Annalen **312**, 148.

nächstliegende Annahme, der Ringschluss sei eine Folge der Abspaltung von Schwefelsäure, sich als unzutreffend erweist, denn die alkalische Flüssigkeit ist auch nach längerem Kochen frei von Sulfat. Es muss demnach unter dem Einflusse des Alkalis eine Sulfonsäure des Pyrazols entstehen, die erst beim Ansäuern in Schwefelsäure und 4-Hydroxypyrazol-3-carbonsäure zerfällt.

Unter Zuhülfenahme obiger Gleichung kann man die Umsetzung folgendermassen formuliren:



Beide Säuren zerfallen bei erhöhter Temperatur in Kohlensäure und die Phenole der Pyrazolreihe, nämlich

4-Hydroxypyrazol bzw. 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol



und diese geben, wie auch die zugehörigen Säuren, eine tiefblaue Eisenchloridfärbung.

Das Phenylhydroxypyrazol lässt sich in das bekannte 1-Phenylchlorpyrazol überführen, woraus sich seine Constitution ergibt; mit dem Hydroxypyrazol wurde der analoge Versuch nicht ausgeführt, doch kann man aus der Bildungsweise und der grossen Uebereinstimmung im Verhalten den Schluss auf gleichartige Constitution der beiden Körper ziehen. Sie haben grosse Aehnlichkeit mit den Pyrazolonen, sind schwache Säuren und Basen zugleich und reagiren nur äusserst schwach sauer.

Ihre Alkalisalze sind in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten und werden durch Kohlensäure zersetzt.

Bei der Titration zeigen die mit Phenolphthalein versetzten Lösungen der Hydroxypyrazole schon nach Zugabe von weniger als $\frac{1}{10}$ der berechneten Menge Natronlauge den rothen Ton, während nach Knorr's⁵⁾ Versuchen das Pyrazolon sich bis zu $\frac{3}{4}$ unter den gleichen Bedingungen austitriren lässt. Das 4-Hydroxypyrazol scheint demnach eine schwächere Säure zu sein als das 5-Hydroxypyrazol.

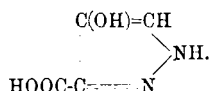
Die Salze mit Säuren, wie auch deren Doppelsalze werden durch Wasser in die Componenten zerlegt.

Das 4-Hydroxypyrazol liefert als secundäre Base ein 1,4-Dibenzoylderivat und ein Jodmethylat, das sich vom 1-Methyl-4-hydroxypyrazol ableitet; das 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol giebt eine Monobenzoylverbindung und das zugehörige Jodmethylat.

Beide Jodmethylate lassen sich in krystallinische Ammoniumbasen überführen und zerfallen bei erhöhter Temperatur — die phenylirte Base weit leichter als die methylirte — in 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol bzw. 1-Methyl-4-hydroxypyrazol und Jodmethyl. Dass die Methylgruppe des letzteren am Stickstoff geblieben ist, geht aus dem Verhalten des Körpers gegen Benzoylchlorid (Monobenzoylderivat), seiner Löslichkeit in Wasser und der Eisenchloridreaction hervor.

Die Frage, ob die Verbindungen 4-Hydroxypyrazole oder 4-Ketopyrazoline sind, lässt sich hier, wie in vielen anderen Fällen, nicht *direct* und *exact* entscheiden, es sei denn, dass man in der bei gewöhnlicher Temperatur rasch erfolgenden Anlagerung von Phenylisocyanat an das Phenylhydroxypyrazol zu dem Urethan einen Beweis für die Enolform erblicken will. Es ist vielmehr das gesammte chemische Verhalten, welches die Annahme der Hydroxylformel rechtfertigt.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 255.

I. 4-Hydroxypyrazol und Abkömmlinge;von *L. Wolff* und *A. Lüttringhaus*.**4-Hydroxypyrazol-3-carbonsäure,**

Das Natriumsalz der Diazotetransulfonsäure⁶⁾ wird von Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angegriffen, beim Erwärmen damit aber rasch zersetzt, wobei die ursprünglich tief gelbe Lösung heller wird und etwas Ammoniak entwickelt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist frei von schwefelsaurem und schwefligsaurem Salz, denn es wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Baryumchlorid nichts gefällt; beim Zusatz von verdünnter kalter Salzsäure tritt eine weitere Umsetzung ein unter Bildung von Schwefelsäure, Hydroxypyrazolcarbonsäure und etwas schwefliger Säure. Zur Darstellung der Verbindung erhitzt man zwei Theile des Salzes mit einer Lösung von einem Theil Aetznatron in sieben Theilen Wasser etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbade und fällt die Säure aus der noch warmen Lösung mit überschüssiger Salzsäure aus. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als ein Drittel vom Gewicht des verwendeten Salzes, das ist 70—75 pC. der Theorie.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,2113 g, lufttrocken, gaben 0,2554 CO₂ und 0,0801 H₂O.

0,2032 g, „ verloren bei 105° 0,0251 g und gaben 0,2454 CO₂ und 0,0521 H₂O.

0,1797 g, lufttrocken, gaben 30,3 ccm Stickgas bei 17° und 743 mm Druck.

⁶⁾ Diese Annalen **312**, 148.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_4H_4O_3N_2 + H_2O$	$C_4H_4O_3N_2$	I.	II.
H ₂ O	12,33	—	—	12,35
C	32,88	37,50	32,96	37,58
H	4,11	3,13	4,21	3,25
N	19,18	—	19,12	—

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, zu Rosetten vereinigten Nadelchen, welche bei 204—205°, bei raschem Erhitzen bei 208—210° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett, durch Natriumnitrit gelbroth gefärbt; sie reducirt sehr leicht Silberlösung.

Bei der Titration verhält sich die Verbindung als einbasische Säure (Indicator: Phenolphthaleïn).

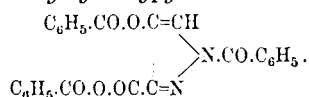
0,2211 g, lufttrocken, brauchten 15,1 cem $\frac{1}{10}$ n-Kalilösung; für die einbasische Säure $C_4H_4O_3N_2 + H_2O$ berechnen sich 15,1 cem.

Aus der Lösung des Natriumsalzes fallen Baryumchlorid, Calciumchlorid und Quecksilberchlorid weisse, flockige Niederschläge aus; Silbernitrat veranlasst die Bildung einer Gallerte.

Benzoylverbindungen der Säure.

Wenn man die eiskalte Lösung der Säure in überschüssiger Soda mit Benzoylchlorid schüttelt, so fällt das Tribenzoylderivat aus. Aus der Mutterlauge scheidet Salzsäure die Monobenzoylverbindung ab, welche mittelst Aether von der Benzoësäure befreit werden kann.

Tribenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure,



Sie löst sich ziemlich schwer in Alkohol und Aether und krystallisirt aus heissem Alkohol in Form feiner Nadelchen aus, Schmelzp. 137°.

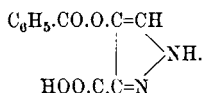
8 *Wolff und Lüttringhaus, Ueber das 4-Hydroxypyrazol*

0,1251 g gaben 0,3113 CO₂ und 0,0408 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₅ H ₁₆ N ₂ O ₈	
C	68,16	67,86
H	3,63	3,62

Die Verbindung ist neutral und wird durch Natronlauge sehr leicht verseift.

Monobenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure,



Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zu Wäzchen vereinigten Nadelchen, die bei 210—212° unter Gasentwicklung schmelzen.

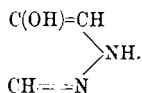
0,1236 g gaben 0,2573 CO₂ und 0,0410 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₄	
C	56,89	56,77
H	3,44	3,68

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether. Kohlensaures Natrium nimmt sie sofort auf und Salzsäure scheidet sie aus der Lösung wieder ab. Sie giebt *keine Eisenchloridfärbung* und wird durch Natronlauge in die Componenten zerlegt.

Dieselbe Monobenzoylverbindung (Schmelzp. 210—212°) kann man auch erhalten, wenn man die Lösung von diazotetronsulfonsaurem Natrium in kalter Natronlauge nach mehrstündigem Stehen mit Benzoylchlorid schüttelt und dann ansäuert.

4-Hydroxypyrazol,



Die Säure spaltet beim Erhitzen auf 200—210° Kohlensäure ab und hinterlässt beim Erkalten das Hydroxypyrazol in Form einer grauen, krystallinischen Masse, welche beim Um-

krystallisiren aus einer warmen Mischung von Essigester und Chloroform oder Alkohol und Chloroform in weissen Tafeln herauskommt. Schmelzp. 118—118,5°.

0,1401 g gaben 0,2198 CO₂ und 0,0613 H₂O.

0,1135 g „ 33,6 cem Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Berechnet für C ₃ H ₄ N ₂ O	Gefunden
C	42,86	42,78
H	4,76	4,86
N	33,33	33,22

Molekulargewichtsbestimmung.

0,3142 g gaben in 28,18 g H₂O eine Depression von 0,243°.

0,6706 g „ „ 28,18 g H₂O „ „ „ 0,496°.

	Berechnet für C ₃ H ₄ N ₂ O	Gefunden
	84	87 91

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether und warmem Essigester, schwer in Chloroform und Benzol.

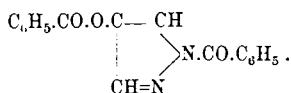
Die wässrige Lösung reagirt nur äusserst schwach sauer, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und wird durch Eisenchlorid grünlichblau, durch Natriumnitrit gelbgrün gefärbt. Sie erzeugt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag und scheidet aus Silbernitrat in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort Silber aus.

Das Hydroxypyrazol bildet mit Säuren und mit Basen Salze und kann deshalb aus seiner Lösung in Natronlauge oder Salzsäure mit Aether nicht ausgezogen werden; Carbonate zersetzt es nicht. Die Metallsalze reagiren alkalisch, und es genügen für etwa 0,2 g Substanz schon einige Tropfen einer $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, um der mit Phenolphthalein versetzten Lösung einen rosa Ton zu ertheilen.

Das *Pikrat* bildet lange, gelbe Nadeln, welche sich in Wasser leicht, in Benzol schwer lösen und bei 128—129° schmelzen.

Das *salzsaure Salz* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in Form langer Nadeln aus, die bei 157° schmelzen und sauer reagiren. Das *Platinsalz* löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

Dibenzoyl-4-hydroxypyrazol,



Diese Verbindung scheidet sich sofort krystallinisch ab, wenn man die Lösung des Hydroxypyrazols in überschüssiger Soda mit Benzoylchlorid schüttelt. Aus viel heissem Alkohol krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln aus, welche bei 109° schmelzen.

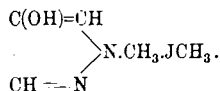
0,1606 g gaben 0,4114 CO₂ und 0,0599 H₂O.

0,1101 g „ 9,1 ccm Stickgas bei 13° und 757 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₃	Gefunden
C	69,86	69,86
H	4,11	4,14
N	9,58	9,62

Sie löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Aether und Alkohol, nicht in Natronlauge und concentrirter Salzsäure; durch heisse Natronlauge wird sie in die Componenten zerlegt.

Jodmethylat des 1-Methyl-4-hydroxypyrazols,



Diese Verbindung wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Hydroxypyrazol mit der fünffachen Menge Jodmethyl und etwas Methylalkohol auf 120° dargestellt. Beim Verdunsten des Rohrinhaltes blieben braune Krystalle zurück, welche mittelst warmen Wassers von anhaftendem Oel befreit und nach dem Eindampfen

der wässrigen Lösung wiederholt aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt wurden.

0,1594 g gaben 0,1450 CO_2 und 0,0536 H_2O .

0,1210 g „ 0,1184 AgJ.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_2\cdot\text{CH}_3\text{J}$	Gefunden
C	25,00	24,81
H	3,75	3,73
J	52,91	52,87

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol, nicht in Aether oder Chloroform; es kommt aus heissem Alkohol in Form feiner, zu Tafeln verwachsener Nadelchen heraus, welche bei 141° schmelzen. Aus der wässrigen Lösung fällt Kaliumcarbonat ein Oel aus.

Die freie *Ammoniumbase*, mittelst Silberoxyd dargestellt, bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche stark alkalisch reagiren und Silbernitrat in gelinder Wärme reduciren; ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Das *Platinsalz* ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in dicken Nadeln, welche bei 212° hoch gehen.

Verhalten des Jodmethylats beim Erhitzen;

1-Methyl-4-hydroxypyrazol.

Wenn man das Jodmethylat zum Sieden erhitzt, so spaltet sich zunächst Jodmethyl ab und es destillirt sodann bei 250° bis 270° ein hellgelbes Oel über, während im Kölbchen ein dunkler Rückstand bleibt. Da das Destillat noch Jod enthielt, so wurde es in verdünnter Pottaschelösung aufgenommen und mit Aether daraus extrahirt. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieb ein gelblich gefärbtes, in Wasser leicht lösliches Oel, das sich als frei von Jod und als das erwartete 1-Methyl-4-hydroxypyrazol erwies. Wegen der kleinen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz musste auf eine weitere Reinigung verzichtet werden.

Die wässrige Lösung wird durch Natriumnitrit und Salzsäure tief gelb, durch Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt. Sie scheidet beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge sofort eine krystallinische Verbindung aus, welche sich aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin gut umkrystallisiren lässt und zu Folge der Analyse das 1-Methyl-4-benzoylhydroxypyrazol vorstellt.

0,1186 g gaben 0,2842 CO_2 und 0,0517 H_2O .

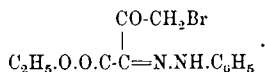
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	
C	65,35	65,34
H	4,95	4,85

Die Verbindung krystallisirt in weissen, verwachsenen Prismen vom Schmelzpt. 89° . Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, weniger leicht in Aether, schwer in Ligroin. Wasser fällt sie aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure wieder aus.

II. 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol und Abkömmlinge;

von *L. Wolff* und *E. Fertig*.

α -Phenylhydrazon aus γ -Bromacetessigester,



Zur Darstellung dieses Körpers lässt man in eine abgekühlte Lösung von 100 g Bromacetessigester in 300 g Alkohol langsam eine Diazolösung einlaufen, welche aus 44,5 g Anilin und 40 g Natriumnitrit hergestellt wurde, und fügt 150 g Natriumacetat in Portionen zu. Das Hydrazon scheidet sich alsbald ölig ab, erstarrt nach kurzer Zeit und ist, nachdem es mit verdünntem Alkohol und mit etwas Aether gewaschen wurde, für die folgende Umsetzung rein genug. Die Ausbeute ist sehr gut.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,2582 g gaben 0,4350 CO₂ und 0,0982 H₂O.

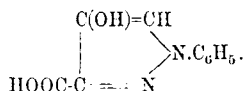
0,2398 g „ 0,1444 AgBr.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₃ Br	Gefunden
C	46,00	45,94
H	4,15	4,22
Br	25,56	25,62

Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 80—81°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, weniger leicht in Aether, schwer in Wasser. Die Lösung in Alkohol reagirt auf ein feuchtes Lackmuspapier nahezu neutral, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Kaliumbichromat tief roth gefärbt.

Das Hydrazon löst sich nur schwer in Soda, leicht in Natronlauge und wird dabei sofort zur Phenylhydroxy-pyrazol-carbonsäure zersetzt.

1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbonsäure,



Wenn man das Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons⁷⁾ (vier Theile) mit einer Lösung von drei Theilen Aetznatron in 15 Theilen Wasser einige Minuten kocht und sodann überschüssige Salzsäure hinzufügt, so fällt die Säure zunächst als Oel aus und erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch.

Dieselbe Säure lässt sich bequemer aus dem soeben beschriebenen Phenylhydrazon in folgender Weise darstellen. Zwei Theile des gebromten Phenylhydrazons werden allmählich in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von einem Theil Aetznatron in acht Theilen Wasser eingetragen und damit einige Minuten gekocht. Man entfernt sodann durch einmaliges Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit kleine Mengen eines braunen Körpers und giesst die Lösung in drei Theile concentrirte Salzsäure ein, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist.

⁷⁾ Diese Annalen **312**, 155.

14 *Wolff und Fertig, 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol und*

Die ausgeschiedene Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure erstarrt beim Abkühlen zu einer braunrothen Krystallmasse, welche mit etwas warmem Chloroform extrahirt und wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Das Gewicht der rohen Säure beträgt etwa $\frac{3}{5}$ von dem des angewandten Hydrazons. Aus kochendem Wasser kommt die Säure in Nadeln heraus, welche $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten und bei 130—140° schmelzen. Das Wasser entweicht über Schwefelsäure nur langsam, rasch bei 105°. Aus heissem Benzol oder Chloroform krystallisirt die Säure in büschelförmig vereinigten Nadeln, bzw. in grossen, glänzenden Prismen, welche wasserfrei sind und gleich der entwässerten Säure bei 153—154° schmelzen.

Zu den folgenden Analysen diente Substanz, welche theils nach dem ersten, theils nach dem zweiten Verfahren dargestellt worden war.

- I. 0,1664 g, wasserfrei, gaben 0,3589 CO₂ und 0,0611 H₂O.
 II. 0,2151 g „ „ 0,4631 CO₂ „ 0,0770 H₂O.
 III. 0,3953 g verloren bei 105° 0,0171 g.
 IV. 0,2513 g „ „ 105° 0,0114 g und gaben 0,5173 CO₂ und 0,0902 H₂O.
 0,2130 g, wasserfrei, gaben 25,1 ccm Stickgas bei 13° und 748 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden			
	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	I.	II.	III.	IV.
C	58,82	—	58,82	58,71	—	58,80
H	3,92	—	4,07	3,97	—	4,17
N	13,72	—	—	—	—	13,70
H ₂ O	—	4,22	—	—	4,32	4,53

Die Säure löst sich leicht in Eisessig und heissem Alkohol, schwer in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Wasser, leichter in siedendem Wasser oder Benzol. Sie zersetzt Carbonate und wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid tief blau, durch Natriumnitrit und Salzsäure — selbst in sehr starker Verdünnung — gelb bis roth gefärbt.

Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung scheiden Baryum- und Calciumchlorid weisse Niederschläge aus.

Bei der Titration (Indicator Phenolphthalein) verhält sie sich wie eine einbasische Säure.

0,3564 g, wasserfrei, brauchten 17,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

0,1942 g, „ „ 9,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

Für die einbasische Säure, $C_{10}H_5N_2O_3$, berechnen sich 17,4 und 9,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

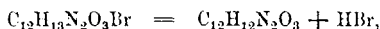
Sübersalz, $C_{10}H_7N_2O_3Ag$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Säurelösung in Form einer Gallerte aus, welche beim Erwärmen krystallinisch wird und aus kochendem Wasser in feinen, lichtempfindlichen Nadeln herauskommt. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

0,2757 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,0958 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_7N_2O_3Ag$	
Ag	34,72	34,74

Aethylester, $C_{10}H_7N_2O_3C_2H_5$.

Er entsteht sehr leicht nach der Gleichung



wenn man zwei Theile des oben beschriebenen Phenylhydrazons aus γ -Bromacetessigester mit einem Theil Kaliumacetat in alkoholischer Lösung kurze Zeit kocht. Bromkalium fällt sofort aus, und ein nachträglicher Zusatz von Wasser scheidet den Ester als Oel ab, das alsbald krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in farblosen, spitzen Tafeln vom Schmelzp. $84-85^{\circ}$.

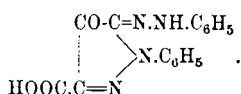
0,2747 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,6240 CO_2 und 0,1331 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{12}N_2O_3$	
C	62,06	61,95
H	5,17	5,38

Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Concentrirte Salzsäure nimmt den Ester leicht auf und Wasser scheidet ihn daraus wieder

ab. Auch in Natronlauge ist er löslich und wird beim Erwärmen damit zur Säure (Schmelzp. 153°) verseift.

5-Phenylhydrazon der 1-Phenyl-4-keto-5-pyrazolon-3-carbonsäure,



Diese Verbindung fällt sofort aus, wenn man in die Lösung von zwei Theilen Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure in fünf Theilen zehnpcentiger Natronlauge eine aus einem Theil Anilin hergestellte Diazolösung eintropfen lässt. Sie krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, rothen Nadeln, welche bei 209° unter Gasentwicklung schmelzen.

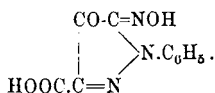
0,1938 g gaben 0,4425 CO₂ und 0,0732 H₂O.

0,2301 g „ 36,2 ccm Stickgas bei 16° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₃	
C	62,33	62,27
H	3,89	4,19
N	18,18	18,04

Das Hydrazon löst sich ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, Benzol und Ligroin; es zersetzt Kaliumcarbonat unter Bildung des ziemlich schwer löslichen, in rothen Nadeln krystallisirenden Salzes. Aus der Lösung des letzteren fallen Silbernitrat und essigsaures Blei rothe Niederschläge aus.

5-Isonitroso-1-phenyl-4-ketopyrazolin-3-carbonsäure;



Beim Ansäuern der mit Eis abgekühlten Lösung von zwei Theilen Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure und einem Theil Natriumnitrit in verdünnter Natronlauge fällt das Oxim in Form eines rothen Pulvers aus, das aus warmem, verdünntem Alkohol in hellrothen Nadeln herauskommt. Dieselben scheinen 1 Mol. Wasser zu enthalten.

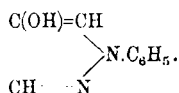
0,1734 g, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0133 g und gaben 0,3010 CO₂ und 0,0481 H₂O.

0,1652 g, bei 110° getrocknet, gaben 26,2 ccm Stickgas bei 14° und 740 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₄	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₄ + H ₂ O	
H ₂ O	—	7,17	7,67
C	51,50	—	51,27
H	3,00	—	3,33
N	18,02	—	18,16

Die getrocknete Verbindung ist dunkelroth gefärbt und zersetzt sich vollkommen bei 190—192°; sie löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und kohlensaurem Natrium, weniger leicht in Aether und Chloroform.

1-Phenyl-4-hydroxypyrazol,



Zur Darstellung dieses Körpers wird die Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure in Portionen von 10 g mit freier Flamme auf 220—250° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, und sodann der braune Rückstand zweimal mit je 200 ccm Wasser ausgekocht. Ungelöst bleibt ausser einem dunklen Harz das unten beschriebene Anhydrid des Phenylhydroxypyrazols und seiner Carbonsäure.

Aus dem wässrigen Auszug krystallisirt die Verbindung in langen Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus warmem, sehr verdünntem Alkohol gereinigt werden. Aus 10 g Säure erhält man 5—6 g Phenylhydroxypyrazol.

0,2194 g gaben 0,5436 CO₂ und 0,1019 H₂O.

0,2238 g „ 34,6 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₅ N ₃ O	
C	67,50	67,57
H	5,00	5,16
N	17,50	17,51

Die Verbindung krystallisirt aus viel kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, weissen Nadeln, aus einer Mischung von Chloroform und Benzol in dicken Prismen, löst sich leicht in warmem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Chloroform, weniger leicht in Aether und Benzol; sie braucht etwa 570 Theile Wasser von 25° und 50—60 Theile kochenden Wassers zur Lösung. Sie schmilzt bei 119—120° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 335° (736 mm Druck). Die alkoholische Lösung reagirt nur äusserst schwach sauer und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Die wässrige Lösung nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine blaue Farbe an, die bald verblasst, wobei sich ein grüngelber Körper ausscheidet; durch Natriumnitrit und Essigsäure wird die Lösung gelbroth gefärbt (sehr empfindliche Reaction). Salzsäures Hydroxylamin in verdünnter, alkoholischer Lösung, oder Phenylhydrazin in Eisessig wirken auf das Phenylhydroxypyrazol nicht ein. Die Verbindung reducirt Fehling'sche- und Silbernitrat-Lösung in der Wärme und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Sie löst sich leicht in Natronlauge, langsamer in kohlensaurem Kalium auf und wird durch Kohlensäure daraus wieder abgeschieden; diese Salze sind weitgehend hydrolytisch gespalten und man beobachtet deshalb schon bei Zusatz von weniger als $\frac{1}{10}$ Mol. Natron alkalische Reaction auf Phenolphthaleïn. Auch von concentrirter Salzsäure wird die Substanz leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Das *Hydrochlorat* bleibt beim Verdunsten der concentrirt salzsauren Lösung in Form grosser, farbloser Prismen zurück, die, rasch abgepresst, bei 80° schmelzen und an der Luft schon Salzsäure verlieren.

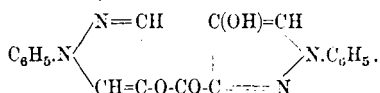
Aus seiner salzsauren Lösung fällt Platinchlorid das in orangerothern Prismen krystallisirende

Platinsalz, $(C_9H_8ON_2HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5 H_2O$, aus. Es schmilzt gegen 180° unter Gasentwicklung und zerfällt mit Wasser in die Componenten. Zur Analyse wurde es aus Salzsäure umkrystallisirt.

0,3140 g verloren im Vacuum 0,0343 g und hinterliessen 0,0743 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_5ON_2HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$	
H ₂ O	10,97	10,92
Pt	23,76	23,66

Anhydrid des Phenylhydroxypyrazols und seiner Carbonsäure,



Dieser Körper bildet sich, wie bereits erwähnt wurde, als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylhydroxypyrazols und bleibt beim Ausziehen der Schmelze mit kochendem Wasser ungelöst. Er wurde dem Rückstande mittels concentrirter Salzsäure entzogen, daraus mit Wasser ausgefällt und sodann aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,1907 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,4592 CO₂ und 0,0751 H₂O.
0,1983 g gaben 28,4 cem Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{14}N_4O_3$	
C	65,89	65,67
H	4,04	4,37
N	16,18	16,15

Das Anhydrid krystallisirt aus 80procentigem Alkohol in feinen, zu Warzen vereinigten, glänzenden Nadelchen, welche bei 177° schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform und heissem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol; gegen Soda verhält es sich neutral und wird durch heisse Natronlauge in Phenylhydroxypyrazol (Schmelzp. 120°) und Phenylhydroxypyrazolcarbonsäure (Schmelzp. 154°) gespalten.

1-Phenyl-4-benzoylhydroxypyrazol

scheidet sich beim Schütteln von Phenylhydroxypyrazol mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge aus. Aus warmem, verdünntem Alkohol kommt es in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 78° heraus.

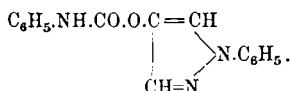
20 *Wolff und Fertig, 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol und*

0,2308 g gaben 21.5 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
N	10,61	10,61

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Salzsäure, nicht löslich in Natronlauge; heisse Natronlauge spaltet es in die Componenten.

Phenylurethan aus Phenylhydroxypyrazol,



Molekulare Mengen von Phenylhydroxypyrazol und Phenylisocyanat wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein, und die ursprünglich klare Lösung verwandelt sich nach Verlauf einiger Stunden in eine compacte, krystallinische Masse. Nach achttägigem Stehen der Mischung beider Körper im geschlossenen Rohre wurde das Reactionsproduct zunächst mit etwas Aether gewaschen und sodann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Aus der folgenden Analyse geht hervor, dass ein einfaches Additionsproduct, d. i. das Urethan vorliegt.

0,2011 g gaben 0,5079 CO_2 und 0,0794 H_2O .

0,1639 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_2$	Gefunden
C	68,81	68,87
H	4,65	4,38
N	15,05	15,26

Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 168° und ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, in Natronlauge unlöslich. Concentrirte Salzsäure nimmt es leicht auf und Wasser fällt daraus das Urethan unverändert wieder aus. Beim Kochen mit Natronlauge geht es in Phenylhydroxypyrazol über. Eine Eisenchloridreaction giebt die Verbindung nicht.

Ueberführung des 1-Phenyl-4-hydroxypyrazols in 1-Phenyl-4-chlorpyrazol.

Nach den Versuchen von Michaelis und Röhmer⁸⁾ lassen sich die 5-Pyrazolone mittels Phosphoroxychlorid leicht in 5-Chlorpyrazole umwandeln. In analoger Weise kann das 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol in 1-Phenyl-4-chlorpyrazol übergeführt werden, doch ist die Ausbeute an letzterem ausserordentlich schlecht.

Wir haben drei Theile der Verbindung mit fünf Theilen Phosphoroxychlorid zehn Stunden auf 150° und bei einem zweiten Versuche bis 200° erhitzt, ohne ein günstigeres Resultat zu erzielen. Der Rohrinhalt wurde in Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdämpfen destillirt. Im Destillat hatten sich weisse Nadeln abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol sich als identisch erwiesen mit dem von Severini⁹⁾ aus 1-Phenylpyrazol und Natriumhypochlorid dargestellten 1-Phenylchlorpyrazol.

Hierdurch ist für das Chloratom die Stellung 4 bewiesen.

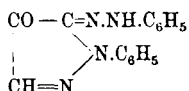
0,0825 g gaben 0,0679 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7N_2Cl$	
Cl	19,88	20,24

Es krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 75—76°, löst sich leicht in Aether, Alkohol und concentrirter Salzsäure, schwer in Wasser und besitzt einen eigenartigen, starken Geruch. Nach der Reduction mit Alkohol und Natrium giebt es mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure die rothe Pyrazolinreaction.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2907.

⁹⁾ Gazz. chim. **23**, 284.

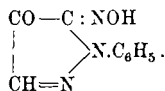
5-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-4-keto-5-pyrazolons,

Zur Gewinnung dieses Körpers lässt man in die verdünnte, wässrige Lösung von gleichen Theilen Phenylhydroxypyrazol und Aetznatron die berechnete Menge einer Diazobenzollösung einfließen. Das Phenylhydrazon fällt sofort als rothe Masse aus, welche durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Essigsäure in Form bronzefarbiger, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 122—125° erhalten werden kann.

0,1270 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 21° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$	
N	21,21	21,02

Die Verbindung löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether; auch Natronlauge oder warme Sodalösung nimmt sie leicht auf unter Bildung der Salze des isomeren Azokörpers, und Säuren scheiden aus der Lösung die ursprüngliche Verbindung wieder ab.

5-Isonitroso-1-phenyl-4-ketopyrazolin,

Diese Verbindung fällt bei Zusatz von Essigsäure zu einer Lösung von gleichen Theilen Phenylhydroxypyrazol und Natriumnitrit in verdünnter Natronlauge aus und kommt aus verdünntem Alkohol in dunkelrothen Prismen heraus, welche ein Mol. Wasser enthalten.

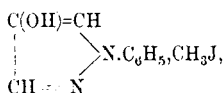
0,1972 g, lufttrocken, verloren im Vacuum 0,0173 g und gaben 0,3781 CO_2 und 0,0628 H_2O .

0,1414 g, lufttrocken, gaben 24,4 ccm Stickgas bei 14° und 757 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_9H_7N_3O_2 + H_2O$	$C_9H_7N_3O_2$	
H ₂ O	8,69	—	8,77
C	—	57,14	57,32
H	—	3,70	3,87
N	20,29	—	20,22

Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 119—120° unter langsamer Gasentwicklung; sie löst sich leicht in Alkohol, concentrirter Salzsäure und kohlensaurem Natron, weniger leicht in Aether und Chloroform.

1-Phenyl-4-hydroxypyrazoljodmethylat,



wurde durch dreistündiges Erhitzen von zwei Theilen Phenylhydroxypyrazol und drei Theilen Jodmethyl mit etwas Methylalkohol auf 100° dargestellt. Der Rohrinhalt hinterliess beim Verdunsten eine braune Krystallmasse, welche mit Wasser aufgenommen und nach dem Eindampfen der Lösung aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

0,2163 g gaben 0,3162 CO₂ und 0,0764 H₂O.

0,2920 g „ 23,4 ccm Stickgas bei 15° und 749 mm Druck.

0,1852 g „ 0,1443 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{11}N_2OJ$	
C	39,73	39,86
H	3,64	3,92
N	9,27	9,24
J	42,05	42,10

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, langen, zugespitzten Nadeln, die bei 195° hoch gehen und dabei in die Componenten zerfallen; sie löst sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether. Die wässrige Lösung zersetzt Kaliumbicarbonat unter Kohlensäureentwicklung und scheidet auf Zusatz von Natronlauge oder Kaliumcarbonat ein Oel aus, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

24 *Wolff und Fertig, 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol etc.*

Die *Ammoniumbase*, $C_9H_8N_2O \cdot CH_3OH$, aus dem Salz mittelst Silberoxyd in Freiheit gesetzt, bleibt beim Verdunsten der Lösung zunächst als Syrup zurück, der zu einer körnigen Masse erstarrt. Sie krystallisirt aus heissem Chloroform in glänzenden Prismen, welche sich bei 120^0 zu färben beginnen und bei $132-135^0$ in die Höhe gehen.

0,1822 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,4160 CO_2 und 0,1036 H_2O .
 0,1937 g, „ „ „ „ 24,4 ccm Stickgas bei 16^0 und
 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	
C	62,50	62,27
H	6,25	6,31
N	14,58	14,58

Die *Ammoniumbase* löst sich überaus leicht in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Chloroform, nicht in Aether.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, mit Kupfersulfat eine blaue, mit Silbernitrat eine braune Fällung; sie reducirt Silbernitrat beim Erwärmen und scheidet mit Natronlauge oder Kaliumcarbonat ein Oel ab, das nicht zum Erstarren zu bringen war.

Das *Hydrochlorat*, aus der Base mit Salzsäure gewonnen, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, spitze Prismen vom Zersetzungsp. 203^0 .

Das *Platinsalz*, $(C_{10}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben, glänzenden Blättchen oder spitzen Prismen, welche bei 193^0 unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2316 g, lufttrocken, verloren bei 110^0 0,0102 g und gaben 0,0570 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{11}N_2OCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	
H_2O	4,53	4,40
Pt	24,50	24,61