

Was nun das Allo-Lemonal anlangt, so soll dasselbe optisch-activ sein, und seine Bisulfitverbindung soll sich durch sehr leichte Zersetzlichkeit auszeichnen. Verfährt man genau so, wie Stiehl angiebt, und reinigt man das Allo-Lemonal dadurch, dass man es mehrere Mal an Bisulfit bringt, so kommt man zu einem Oel, welches alle Eigenschaften des Geranials zeigt. Es ist mir nicht gelungen, daraus eine andere  $\beta$ -Naphtocinchoninsäure zu erhalten als die um  $200^0$  schmelzende. Der gereinigte Aldehyd ist ferner optisch völlig inactiv. Das Allo-Lemonal ist also ein Gemisch von Geranial und optisch-activen Körpern; diese Letzteren sieden jedoch höher und sind auch keine Aldehyde, haften der Bisulfitverbindung aber hartnäckig an, namentlich in der Kälte.

Sowohl der Citriodoraledehyd als auch das Geranial und Allo-Lemonal Stiehl's lieferten mir, ausreichend gereinigt, genau dasselbe Geranial mit absolut gleichen physikalischen Eigenschaften und gleichen Derivaten.

Nach wie vor muss ich demnach, trotz der Arbeit des Hrn. Stiehl, die Identität von Citral mit dem von mir selbst durch Oxydation des Geraniols erhaltenen Geranial aufrecht erhalten.

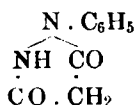
Greifswald. im December 1898.

# 506. A. Michaelis und H. Röhmer: Ueber das (1)-Phenyl-(3)-hydroxyl-(5)-pyrazolon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

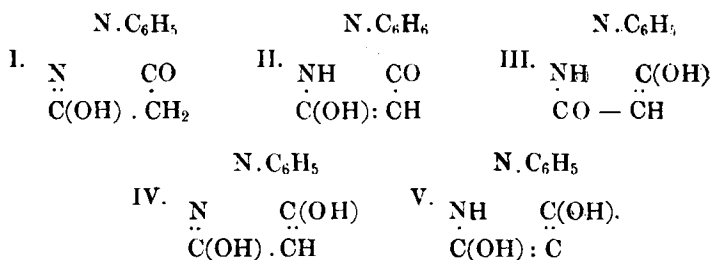
(Eingegangen am 2. December.)

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester erhielten Michaelis und Burmeister <sup>1)</sup> eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_9H_8N_2O_2$ , die sie als (1)-Phenyl-(3.5)-pyrazolidon bezeichneten, der also danach die Constitution



zukam. Die genannten Chemiker hoben jedoch hierbei hervor (l. c. S. 1508), dass diese Verbindung auch anders constituirt sein könne, indem ein oder auch beide Sauerstoffatome nicht als Carbonyl- sondern als Hydroxyl-Sauerstoff vorhanden sein könnten. Es waren danach im ersteren Fall drei, im letzteren Fall zwei Formeln möglich:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1502.

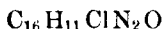


Von diesen sind jedoch die letzteren vier von vornherein dann unwahrscheinlich, wenn man aus der Thatsache, dass die fragliche Verbindung sich ganz ähnlich wie das Knorr'sche Phenylmethylpyrazolon leicht mit Aldehyden und Ketonen condensirt, den Schluss ziehen zu müssen glaubt, dass in derselben eine Methylen-Gruppe enthalten sei.

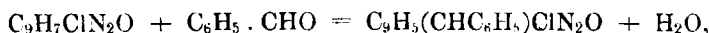
Wir haben nun die Untersuchung der Constitution dieser Verbindung (die wir im Folgenden der Kürze halber mit A bezeichnen wollen), wie schon in einer kurzen Mittheilung in dem vorigen Heft dieser Berichte angegeben, wieder aufgenommen und mit Sicherheit festgestellt, dass dieselbe mindestens eine Hydroxylgruppe enthält und wahrscheinlich entsprechend der Formel I constituirt ist.

Es geht dies aus dem Verhalten der Verbindung A und demjenigen eines von uns dargestellten Trimethylderivates derselben gegen Phosphoroxychlorid hervor.

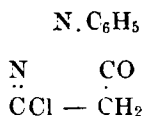
Erhitzt man 1 Mol.-Gew. der Verbindung A mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid im Wasserbade, so erhält man einen festen, bei 143° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}$ , der also aus A ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ) durch Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Chlor entstanden ist. Derselbe condensirt sich leicht mit Benzaldehyd unter Austritt von Wasser zu einer rothen Verbindung



entsprechend der Gleichung:



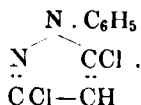
enthält mithin wahrscheinlich eine Methylengruppe, sodass der Verbindung die Constitution



zukommen muss.

Erhitzt man dagegen die Verbindung A mit 2 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid auf 130°, so erhält man, neben geringen Mengen des eben beschriebenen Körpers, einen solchen von der Zusammensetzung

$C_9H_6Cl_2N_2$ , der also unter Austritt beider Sauerstoffatome mit je 1 Atom Wasserstoff und Ersatz durch Chlor entstanden ist. Dieser Körper siedet unzersetzt und giebt, mit Natrium in alkoholischer Lösung behandelt, sehr ausgezeichnet die Pyrazolreaction. Danach ist derselbe unzweifelhaft ein symmetrisches Dichlorpyrazol:



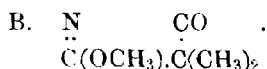
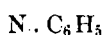
Man könnte hieraus den Schluss ziehen, dass die Verbindung A zwei Hydroxyle enthalte, also Dihydroxypyrazol sei, doch wird dies durch die weiteren Untersuchungen widerlegt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung der Verbindung A in alkoholischer Kalilauge erhält man ein Trimethylderivat derselben,  $C_9H_5(CH_3)_3N_2O_2$  (wir bezeichnen dasselbe mit B), das bei  $70^\circ$  schmilzt und bei hoher Temperatur unzersetzt siedet. Dasselbe löst sich beim Erwärmen mit wässrigem Alkali; aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine sehr viel höher schmelzende Verbindung, welche die Elemente von 1 Mol. Wasser mehr enthält als B und durch starkes Erhitzen oder gelindes Erwärmen mit Phosphoroxychlorid wieder unter Abgabe des Wassers in B übergeht.

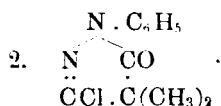
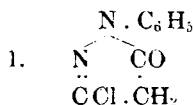
Erwärmt man B im offenen Gefäss mit Phosphorpentachlorid, so erhält man, unter deutlicher Abspaltung von Chlormethyl, zwei isomere Chloride von der Zusammensetzung  $C_9H_5(CH_3)_2ClN_2O$ . Das eine derselben ist fest und wird vom Wasser beim Erhitzen allmählich gelöst, indem eine chlorfreie Säure von der Zusammensetzung  $C_9H_8(CH_3)_2N_2O_3$ , also unter Ersatz des Chloratoms gegen Hydroxyl und Aufnahme eines Moleküles Wasser, entsteht (s. den experimentellen Theil). Das zweite Chlorid ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig und bildet sich allein, wenn man die Verbindung B mit Phosphoroxychlorid erhitzt.

Durch längeres und höheres Erhitzen mit diesem Oxychlorid wird eine Verbindung, die zwei Atome Chlor enthält, nicht gebildet. Erhitzt man dagegen das unzersetzt flüchtige Chlorid,  $C_9H_5(CH_3)_2ClN_2O$ , mit Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr, so wird nun, unter Abspaltung von Chlormethyl, ein zweites Chlorid,  $C_9H_5(CH_3)Cl_2N$ , gebildet, das leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen rein erhalten wird.

Aus diesem Verhalten von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid gegen die Trimethylverbindung geht hervor, dass dieselbe ein Sauerstoffatom als Methoxyl- und das andere als Carbonyl-Sauerstoff enthält. Dasselbe muss danach auch bei der nicht methylieren Verbindung A der Fall sein oder dieser kommt Formel I zu. A und B sind danach constituirt.

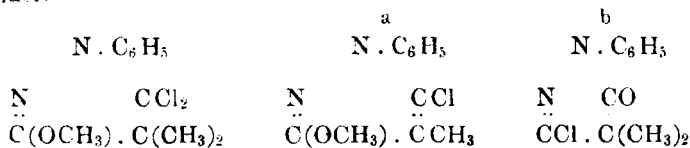


Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid gehen beide Verbindungen unter Ersetzung des Hydroxyls bzw. Methoxyls in Monochlorderivate über:



Die Thatsache, dass das Chlorid 1. durch höheres Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in ein Dichlorpyrazol übergeht, erklärt sich dadurch, dass die Wasserstoffatome relativ leicht beweglich sind und daher bei höherer Temperatur leicht eines derselben mit Sauerstoff zusammentritt und dann das Hydroxyl durch Chlor ersetzt werden kann. Verbindung 2 kann dagegen nicht weiter von Phosphoroxychlorid verändert werden, da erfahrungsgemäss die Methylene nicht so leicht beweglich sind.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf B. kann sowohl das Carbonylsauerstoffatom angegriffen werden als auch die Methoxylgruppe, während Phosphoroxychlorid nur auf letztere wirkt. Das durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids gebildete, flüssige, unzersetzt flüchtige Chlorid, muss daher durch Ersatz der Methoxylgruppe gebildet sein, da dieses auch durch Phosphoroxychlorid entsteht. Das zweite, isomere, feste Chlorid ist mithin durch Ersatz des Carbonylsauerstoffatoms durch Chlor und Abspaltung von Chlormethyl gebildet:



Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid b schliesslich wird wahrscheinlich intermediär ein Trichlorid gebildet, das unter Abspaltung von Chlormethyl sogleich in ein Dichlorid, das symmetrische Dichlormethylpyrazol, übergeht.



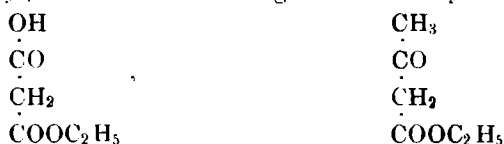
Man kann also auf diese Weise leicht von den Verbindungen A und B zu Pyrazolderivaten gelangen.

Die Verbindung A ist danach mit grosser Wahrscheinlichkeit (1)-Phenyl-(3)-hydroxyl-(5)-pyrazolon, d. h. sie enthält dort ein Hy-

droxyl, wo sich in dem Knorr'schen (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon aus Acetessigester ein Methyl befindet:



Es kann daher die grosse Aehnlichkeit in dem Verhalten dieser Verbindungen, auf die schon früher hingewiesen wurde, nicht weiter auffallen. Die Pyrazolone verhalten sich zu einander wie die Ausgangsmaterialien zur Darstellung derselben, Acetessigester und Malonsäureester. Auch letzterer (halb verseift angenommen) enthält dort ein Hydroxyl, wo sich im Acetessigester ein Methyl befindet:



Wenn man dagegen die Condensation der Verbindung A oder des Knorr'schen Phenylmethylpyrazolons mit Aldehyden und Ketonen auch so für möglich hält, dass ein an Stickstoff und ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom ersetzt wird, so würde auch Formel III in Frage kommen.

### Experimenteller Theil.

#### Darstellung des Phenylhydroxylpyrazolons.

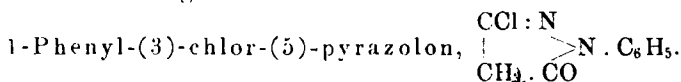
Da die frühere Darstellungsweise dieser Verbindung keine besondere Ausbeute lieferte, haben wir dieselbe zu verbessern gesucht. Am zweckmässigsten erwies es sich, in ähnlicher Weise wie Th. Asher<sup>1)</sup> bei der Darstellung der entsprechenden Tolyilverbindung zu verfahren, d. h. das zuerst entstehende Hydrazid garnicht zu isoliren, sondern direct mit Natronlauge aufzunehmen und hieraus durch Salzsäure das Pyrazolon zu fällen. Man verfäht am besten in folgender Weise.

Je 30 g (1 Mol.-Gew.) Chlormalonsäureester (Sdp. 217—224°) und 50 g (3 Mol.-Gew.) Phenylhydrazin werden in einem mit Bunsen'schem Ventil versehenen Kolben 3 Tage stehen gelassen und das nach dieser Zeit fast feste, blasige, schwach gelb gefärbte Reactionsproduct in Natronlauge gelöst. Diese Lösung wird zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins sowie gebildeter Nebenproducte mehrere Male sorgfältig mit Aether ausgeschüttelt und dann unter Abkühlung mit Salzsäure übersättigt, wobei sofort ein hellgelb gefärbter Niederschlag entsteht, der abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen mit Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1028.

erhält man dann das 1-Phenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolon in hellgelben, flimmernden Blättchen, die bei  $192^{\circ}$  schmelzen und die schon bekannten Eigenschaften haben. Man erhält so aus 100 g Chlormalonsäureester 60 g rohes und etwa 40 g reines Phenylhydroxylpyrazolon. Es ist jedoch zur Erzielung dieser Ausbeute nothwendig, niemals mehr als die oben angegebenen Mengen in einem Kölbchen zusammen zu bringen, also eine ganze Reihe derselben aufzustellen.

Von den Eigenschaften dieser Verbindung führen wir noch an, dass sie (mit Natrium in alkoholischer Lösung behandelt) die Pyrazolreaction nicht zeigt.



1 Mol.-Gew. des Phenylhydroxylpyrazolons wird mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das dann erhaltene feste Reactionsproduct wird in verdünntem Ammoniak gelöst und nach Abdampfen eines Theiles desselben die klare Lösung mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen und zuerst aus heissem Wasser, dann aus Petroläther umkrystallisirt wird. Man erhält so weisse, glänzende Blättchen, die bei  $143\text{--}144^{\circ}$  schmelzen, in Aether und Alkohol leicht, in Petroläther schwerer und in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind<sup>1)</sup>. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1939 g Sbst.: 0.1404 g AgCl.

0.2030 g Sbst.: 0.1496 g AgCl.

0.1304 g Sbst.: 17.2 ccm N ( $19^{\circ}$ , 752 mm).

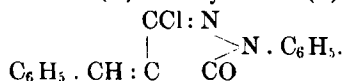
$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}$ . Ber. Cl 18.25, N 14.39.

Gef. » 17.96, 18.28, » 14.78.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verflüchtigt sich der grösste Theil der Verbindung unzersetzt in durchsichtigen, glänzenden Nadeln, während ein anderer Theil verkohlt. Auch mit Wasserdampf ist die Verbindung etwas, wenn auch sehr schwer, flüchtig.

Das Pyrazolon condensirt sich ziemlich leicht mit Aldehyden zu roth gefärbten, leicht löslichen Verbindungen und bildet mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung.

1-Phenyl-(3)-chlor-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon,



Dasselbe bildet sich, wenn man das Pyrazolon mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt und das Gemisch

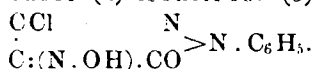
<sup>1)</sup> Die letzten Antheile, die aus heissem Wasser krystallisiren, schmelzen etwas höher ( $153\text{--}154^{\circ}$ ).

auf etwa 130° erwärmt. Man erhält dann unter Abscheidung von Wasser eine dunkelrothe Lösung, aus der sich beim Stehen im Vacuumexsiccator allmählich kleine, rothe Nadeln ausscheiden. Dieselben sind, auf einer Thonplatte abgesogen, mit wenig Petroläther gewaschen und aus Methylal umkrystallisirt, rein. Sie schmelzen bei 108—109° und lösen sich leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln, am schwersten in kaltem Petroläther. Dadurch ist die Verbindung von dem Phenylhydroxylbenzylidenpyrazolon durchaus verschieden, das in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und sich nur aus Eisessig umkrystallisiren lässt.

0.1236 g Sbst.: 10.2 ccm N (13°, 775 mm).

$C_{16}H_{11}ClN_2O$ . Ber. N 9.91. Gef. N 9.86.

1-Phenyl-(3)-chlor-(4)-isonitroso-(5)-pyrazolon,



Die Verbindung scheidet sich aus, wenn man eine Lösung des Phenylchlorpyrazolons in Alkali mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Kaliums versetzt und unter Kühlung überschüssige Salzsäure hinzufügt. Es bildet sich sofort ein fein krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt und längere Zeit bei 100° getrocknet wird.

0.1474 g Sbst.: 23.4 ccm N (11°, 750 mm).

$C_9H_6ClN_3O_2$ . Ber. N 18.79. Gef. N 18.54.

Die lufttrockne Substanz enthält 2 Mol. Wasser, welche bei 100° abgegeben werden.

0.5560 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0748 g.

$C_9H_6ClN_3O_2 + 2H_2O$ . Ber. Gewichtsverlust 13.87. Gef. 13.21.

Die Isonitrosoverbindung bildet feine, verfilzte, hellrothe Nadeln, die bei 146—147° unter Gasentwicklung schmelzen.

1-Phenyl-(3,5)-dichlorpyrazol,  $\begin{array}{c} \text{CCl} \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH} = \text{CCl} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5. \end{array}$

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 1 Mol.-Gew. Phenylhydroxylpyrazolon mit 2 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 150° und destillirt die dann entstandene, braun gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf über, wobei man im Destillat hellgelbe Oeltröpfchen erhält. Das Destillat wird zur Entfernung mitübergegangener geringer Mengen des vorher beschriebenen Phenylchlorpyrazolons zunächst mehrmals mit Natronlauge und darauf mit Aether ausgeschüttelt, worauf die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet wird. Im Vacuum destillirt, erhält man dann bei 16 mm Druck ein bei 170—172° siedendes, farbloses Oel, das bei stärkerer

Abkühlung zu langen, glänzenden, weissen Nadeln erstarrt, die bei 25—26° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2728 g Sbst.: 0.3688 g AgCl.

0.1472 g Sbst.: 17.4 ccm N (18°, 764 mm).

0.1416 g Sbst.: 0.2644 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. Cl 33.33, N 13.17, C 50.70, H 2.82.

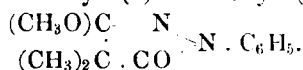
Gef. » 33.52, » 13.55, » 50.91, » 3.05.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton u. s. w., nicht in Wasser; sie besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Auch in concentrirter Salzsäure ist sie nur schwer löslich. Sie zeigt, mit Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, sehr schön die Pyrazolreaction, indem sich die schwefelsaure Lösung auf Zusatz von Kaliumchromat erst roth, dann dunkelblau färbt.

Das Phenylchlorpyrazol ist entsprechend seiner Constitution gegen Aldehyde indifferent.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen ist es unvermeidlich, dass bei der des Monochlorides kleinere Mengen des Dichlorides und bei der des Dichlorides kleinere Mengen des Monochlorides entstehen, welch' letzteres sich in dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Theil in weissen Nadeln ausscheidet.

#### 1-Phenyl-(3)-methoxyl-(4)-dimethyl-(5)-pyrazolon.



12 g Phenylhydroxylpyrazolon werden in 360 ccm alkoholischer Kalilauge (enthaltend 12 g Kalihydrat) aufgelöst und 45 g Jodmethyl allmählich und unter Abkühlung hinzugefügt, wobei sofort Abscheidung von Jodkalium erfolgt. Nach ungefähr 6 Stunden, wenn keine alkalische Reaction mehr bemerkbar ist, filtrirt man, setzt zu dem Filtrat Wasser, destillirt den Alkohol ab und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Nach Entfernung des Aethers von der mit Kaliumcarbonat getrockneten Lösung hinterbleibt ein braunes Oel, das bald zu einer harten Krystallmasse erstarrt, welche aus Ligroin vom Sdp. 75—135° unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt wird.

0.1292 g Sbst.: 14 ccm N (9°, 771 m).

0.1718 g Sbst.: 19.2 ccm N (13°, 766 mm).

0.1829 g Sbst.: 0.4442 g CO<sub>2</sub>, 0.1098 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.06, H 6.42, N 12.84.

Gef. » 66.21, » 6.67, » 13.13, 13.19.

Man erhält so aus 60 g Phenylhydroxylpyrazolon 35 g rohe und 28 g reine Trimethylverbindung.

Das (1)-Phenyl-(3)-methoxyl-(4)-dimethyl-(5)-pyrazolon bildet, öfters umkrystallisirt, ganz farblose, meistens jedoch schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen, die bei 70° schmelzen und bei etwa 310° unzer setzt sieden. Die Verbindung ist in Aether und Alkohol sehr leicht,



schwerer in Wasser löslich und besitzt einen bitteren Geschmack. Fehling's Lösung wird in der Kälte nicht, in der Wärme leicht reducirt, ebenso Silbernitratlösung.

Das trimethylirte Pyrazolon ist physiologisch ein ziemlich wirksamer Körper. Hr. Prof. Roser in Höchst a. M. hatte die Güte, die Verbindung in dieser Beziehung genauer untersuchen zu lassen, wofür wir demselben auch an dieser Stelle bestens danken. Derselbe theilte uns Folgendes mit:

Die Verbindung wirkt auf empfindliche Schleimhäute und Gewebe, z. B. das Auge, reizend, nicht aber auf die Schleimhäute der Verdauungswege. Bei längerer Einwirkung folgt der Reizung Anästhesie. Die Substanz ist mässig fäulnisswidrig, indem die gesättigte wässrige Lösung das Bacterienwachsthum hemmt. Beim Kaltblüter zeigen sich auf mässig kleine Dosen Betäubung, geringere Reflexerregbarkeit und schliesslich Lähmung, und zwar vom Centralnervensystem aus, also nicht curareartig. Tödliche Dosis sind 3 g für ein Kaninchen. Die Verbindung setzt schon die normale Körpertemperatur herab; Fieberversuche (bei künstlich fiebernd gemachten Kaninchen und Hunden) zeigen bei Dosen über 0.5 g Absinken der Temperatur. Eine klinische Untersuchung der Verbindung am fiebernden Menschen hat bis jetzt nicht stattgefunden.

Das Phenylmethoxyldimethylpyrazolon ist gegen Aldehyde und Ketone indifferent; eine eigenthümliche Veränderung erleidet es durch Natronlauge, in der es sich leicht löst. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther oder verdünntem Alkohol bei 178° schmilzt und 1 Molekül Wasser zu der ursprünglichen Verbindung hinzu addirt enthält:

0.2651 g Sbst.: 0.5926 g CO<sub>2</sub>, 0.1736 g H<sub>2</sub>O.

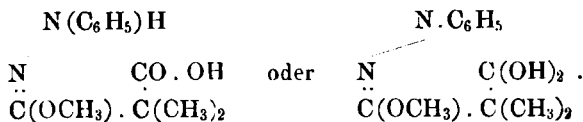
0.1743 g Sbst.: 19.4 ccm N (24°, 769 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.02, H 6.77, N 11.87.

Gef. » 60.96, » 7.27, » 12.38.

Die Verbindung geht beim Erhitzen leicht wieder unter Abspaltung von Wasser in die ursprüngliche Substanz über; schon beim Schmelzen bemerkt man Gasentwicklung. Ebenso wird beim gelinden Erwärmen mit Phosphoroxychlorid im Reagensglas das Phenylmethoxyldimethylpyrazolon zurückgebildet. Die bei 178° schmelzende Verbindung löst sich leicht in allen wässrigen Basen, vermag aber nur schwer Salze zu bilden. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung hinterbleibt die ursprüngliche Substanz. Man kann auch durch öfteres Eindampfen des trimethylirten Pyrazolons mit Ammoniakflüssigkeit die hoch schmelzende Verbindung erhalten. Beim Verdampfen einer Lösung der Letzteren in Barytwasser erhält man ein leicht zersetzbares, nicht krystallisirendes Salz.

Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so kann man entweder annehmen, dass eine Spaltung des Ringes bei der Gruppe  $N \cdot C_6H_5$ , oder eine Hydroxylierung des Carbonyls eingetreten ist:



Die leichte Abgabe des Wassers und die Unfähigkeit der Verbindung beständige Salze zu bilden, sprechen für die letztere Formel.

#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenylmethoxyldimethylpyrazolon.

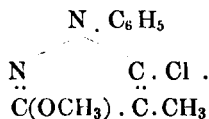
Erhitzt man 1 Mol.-Gew. letzterer Verbindung mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid einige Zeit (im Destillationskölbchen) auf etwa  $120-125^\circ$ , so entsteht unter Entwicklung von Chlormethyl<sup>1)</sup> ein hellgelb gefärbtes Oel, welches zum grössten Theil unter 22 mm Druck bei  $150-160^\circ$  übergeht. Das ölige Destillat erstarrt nach kurzer Zeit und wird durch Aufstreichen auf Thonteller und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Ligroin gereinigt. Die Analyse führte zu der Formel eines Phenylmonochlordimethylpyrazolons.

0.2732 g Sbst.: 0.1658 g AgCl.

0.1702 g Sbst.: 0.1042 g AgCl.

$C_{11}H_{11}ClN_2O$ . Ber. Cl 15.95. Gef. Cl 15.22.

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, die bei  $108-109^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich sind. Sie entsteht, wie schon in der Einleitung angegeben, in der Weise, dass ein Carbonylsauerstoffatom der Ausgangssubstanz durch zwei Atome Chlor ersetzt wird und das eine derselben mit einem Methyl austritt. Die Constitution würde dann durch die Formel ausgedrückt:



Eigenthümlich ist das Verhalten dieser Verbindung, die nach obiger Formel ein Phenylmethoxychlorpyrazol sein würde, gegen Wasser. Sie löst sich in diesem, wie schon angegeben, beim Erhitzen auf; aus dieser Lösung krystallisirt aber beim Erkalten eine andere chlorfreie Verbindung in langen, weissen Nadeln, die bei  $173-174^\circ$  schmelzen.

<sup>1)</sup> Dasselbe wurde im Eudiometer aufgefangen und sicher als solches nachgewiesen.

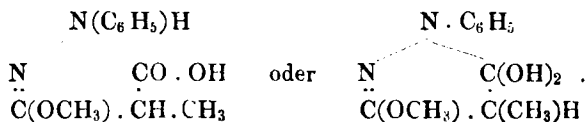
0.1692 g Sbst.: 19.4 ccm N (21°, 763 mm).

0.1390 g Sbst.: 0.3063 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O.

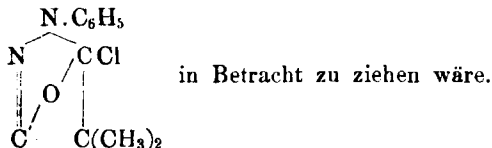
C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 59.46, H 6.31, N 12.61.

Gef. » 59.56, » 6.22, » 12.91.

Der Körper ist also entstanden, indem das Chloratom durch Hydroxyl ersetzt und 1 Mol. H<sub>2</sub>O hinzugetreten ist. Man kann hier wie bei dem trimethylirten Phenylhydroxypyrazolon entweder eine Spaltung des Ringes oder eine Gruppe C(OH)<sub>2</sub> annehmen:



Immerhin bleibt die leichte Aufspaltung oder Anlagerung eines Phenylmethoxychlorpyrazols auffallend, sodass auch etwa eine Formel



Phosphorpentachlorid wirkt auf die Verbindung schwer weiter ein, Phosphoroxychlorid dagegen führt sie leicht in eine Dichlorverbindung über.

#### Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Phenylmethoxydimethylpyrazolon.

Phosphoroxychlorid löst das genannte Pyrazolon leicht auf; erhitzt man 1 Mol.-Gew. des Letzteren mit 1½ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr etwa 10 Stunden auf 150°, so erhält man eine schwarz gefärbte Flüssigkeit, die zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt wird.

Dem Destillat wird das übergegangene Oel mit Aether entzogen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether entfernt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Die Verbindung geht dann unter einem Druck von 22 mm bei 170–172° über.

0.4080 g Sbst.: 0.2580 g AgCl.

0.4258 g Sbst.: 0.2672 g AgCl.

0.2530 g Sbst.: 29.8 ccm N (21° und 765 mm).

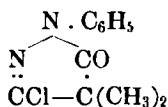
0.2054 g Sbst.: 24 ccm N (22° und 763 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O. Ber. Cl 15.95, N 12.59.

Gef. » 15.69, 15.57, » 13.30, 13.22.

Die Verbindung ist also mit der vorher beschriebenen isomer, aber durch ihre Indifferenz gegen Wasser völlig von derselben ver-

schieden. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenylmethoxyldimethylpyrazolon neben dem festen isomeren Chlorid, was man leicht nachweisen kann, indem man das Rohproduct der ersten Destillation mit Wasser kocht. Dann löst sich das feste Chlorid, während das vorliegende zurückbleibt. Die Constitution desselben ist eindeutig, indem das Methoxyl durch Chlor ersetzt ist:



Durch längeres und höheres Erhitzen mit Phosphoroxychlorid wird diese Verbindung nicht weiter verändert.

#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das vorhergehende Chlorid.

Erhitzt man 1 Mol.-Gew. des genannten Chlorides mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf  $150^\circ$ , so erfolgt leicht Reaction. Die schwarz gefärbte Flüssigkeit wird mit Wasserdampf destillirt und wie bei dem vorhergehenden Chlorid angegeben, verfahren. Man erhält dann eine unter 16 mm Druck bei etwa  $155^\circ$  siedende, dickliche Flüssigkeit.

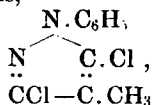
0.1706 g Sbst.: 18.6 ccm N ( $21^\circ$  und 771 mm).

0.1894 g Sbst.: 0.2433 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2$ . Ber. Cl 31.28, N 12.33.

Gef. » 31.86, » 12.41.

Es war also eine Dichlorverbindung entstanden, der man, wie im theoretischen Theil gezeigt worden ist, die Formel eines (1)-Phenyl-(4)-methyl-(3.5)-chlorpyrazols,



zuschreiben muss.

Rostock, November 1898.