

Ich habe diese Substanz noch nicht in vollständig reinem Zustande gewinnen können. Man muss bei ihrer Darstellung äusserst vorsichtig operiren. Uebersteigt man die Schmelzpunktstemperatur nur um einige Grade oder setzt das Schmelzen zu lange fort, so erleidet das Phenylhydrazin ketophenylpyrazolon vollständige Zersetzung.

Die gleiche Substanz kann, wie es scheint, aus Nastvogel's Osazon der Glyoxalcarbonsäure erhalten werden.

Kocht man dieses Osazon mit Essigsäureanhydrid längere Zeit und zerstört dann durch Abdampfen mit Alkohol das Essigsäureanhydrid, so krystallisirt aus der alkoholischen Lösung eine braungelbe Substanz vom Schmelzpunkt  $150^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}N_4O$ , die ohne Zweifel das Phenylhydrazin ketophenylpyrazolon darstellt und mit der eben beschriebenen aus dem Diphenylhydrazindioxyweinsäureanhydrid durch Schmelzen gewonnenen Verbindung identisch zu sein scheint.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O$	Gefunden
C 68.2	68.3 pCt.
H 4.5	4.9 »

Beim Umkrystallisiren aus Eisessig oder Ansäuern der alkalischen Lösung liefert Nastvogel's Osazon dieses Anhydrid nicht.

Hrn. Dr. Wenzing sage ich für seine eifrige Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.

Würzburg, im März 1888.

## 218. L. Knorr und H. Laubmann: Ueber das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline.

[I. Mittheilung.]

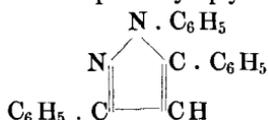
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während wir zur Darstellung von Pyrazolabkömmlingen bereits eine Reihe synthetischer Methoden besitzen<sup>1)</sup>, ist unsere Kenntniss von dem chemischen Verhalten dieser Körperklasse noch eine ungenügende. Nur die Reactionen einiger sauerstoffhaltiger Pyrazolabkömmlinge, der Pyrazolone, hat der eine von uns eingehender studirt. Dagegen ist das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline bis jetzt nur in den Umrissen festgestellt worden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238,

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht unternommen, diese Lücke auszufüllen. Wir haben uns bis jetzt auf die Untersuchung des 1. 3. 5-Triphenylpyrazols und des 1. 3. 5-Triphenylpyrazolins beschränkt, wollen unsere Versuche aber auch auf die einfacheren Pyrazolabkömmlinge ausdehnen. Wir wählten die genannten Körper deshalb zum Ausgangspunkt unserer Studien, weil sie durch Claisen's schöne Synthesen des Dibenzoylmethans und Benzalacetophenons<sup>1)</sup> sehr leicht zugängliche Körper geworden sind.

### 1. 3. 5-Triphenylpyrazol,



### Darstellung aus Dibenzoylmethan.

Ein Gemisch von Dibenzoylmethan mit überschüssigem Phenylhydrazin wurde etwa eine halbe Stunde bis nahe zum Siedepunkte erwärmt. Es schied sich auf der dunklen Flüssigkeit eine Schicht Wasser ab. Zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins wurde die erkaltete Reaktionsmasse mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Das Triphenylpyrazol schied sich als gelbe halb feste Masse auf der Säure ab. Es wurde in Aether aufgenommen und beim Verdunsten desselben in warzenförmigen Nadelchen gewonnen, die nach dem Auswaschen mit Aether den Schmelzpunkt 137—138° und die Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$  zeigten.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden
C	85.1	85.0 pCt.
H	5.4	5.4 »
N	9.5	9.4 »

### Eigenschaften des Triphenylpyrazols.

Das Triphenylpyrazol ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, sowie in Benzol, Chloroform und Eisessig. Aus Aether krystallisiert es beim langsamen Verdunsten in grossen wohlausgebildeten Tafeln. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Blättchen, welche je nach der Concentration des Alkoholes wechselnde Mengen Krystallalkohol besitzen und keinen constanten Schmelzpunkt zeigen. Beim Erwärmen gehen solche Präparate in reines Pyrazol vom Schmelzpunkt 137° über. Das Triphenylpyrazol zeigt einen ganz schwach basischen Charakter und wird aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Salpetersäure durch Wasser vollständig ausgefällt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 655.

Von 20procentiger Salzsäure wird es bei circa 300° noch nicht verändert.

Beim Erwärmen mit Jodmethyl und Methylalkohol bildet es ein Jodmethylat, durch Einwirkung von Brom wird es in das 1.3.5-Triphenyl-4-Brompyrazol übergeführt. Salpetrige Säure wirkt in wässriger Lösung nicht ein, dagegen lässt sich durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung des Triphenylpyrazols ein grünes Nitrosoprodukt gewinnen.

Durch Reduction mit Natrium und Alkohol wird das Triphenylpyrazol in das Triphenylpyrazolin verwandelt.

Wir haben uns vergeblich bemüht, vier Wasserstoffatome an das Triphenylpyrazol zu addiren und so zu einem Triphenylpyrazin (zusammengezogen aus Triphenylpyrazolidin)<sup>1)</sup> zu kommen. Dagegen ist es uns gelungen, ein Methyltriphenylpyrazin durch Reduction des Triphenylpyrazoljodmethylates mit Natrium und Alkohol zu gewinnen.

#### Jodmethylat des Triphenylpyrazols.

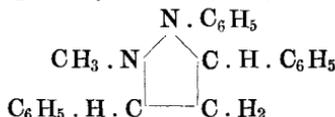
Triphenylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol ca. 6 Stunden auf 110° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit wurde durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Wegkochen des Methylalkohols mit Alkali versetzt. Das Jodmethylat schied sich dann als erstarrendes Oel ab, das mit Wasser gewaschen und durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Aether oder durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig rein erhalten wurde.

Es wird so in weissen Nadelchen gewonnen, die bei 176° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{22}H_{19}N_2J$  besitzen.

	Berechnet	Gefunden
N	6.4	7.0 pCt.

Das Jodmethylat ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkali, Aether, Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen zerfällt es in Jodmethyl und Triphenylpyrazol.

#### Triphenylmethylpyrazin,



In die siedende alkoholische Lösung des Triphenylpyrazoljodmethylates wurde überschüssiges Natrium allmählig eingetragen und das Reductionsproduct durch Wasserzusatz als erstarrendes Oel gefällt.

<sup>1)</sup> Vergl. Nomenclatur Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

Die Analyse der aus Alkohol krystallisirten Substanz stimmt auf die Formel eines Triphenylmethylpyrazins:

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.1	83.7	83.7 pCt.
H	7.0	7.0	7.1 »
N	8.9	8.9	»

Das Triphenylmethylpyrazin schmilzt bei 109—110°. Es ist unlöslich in Wasser und schmilzt auf kochendem Wasser. In kaltem Alkohol und Ligroin ist es schwer löslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Seine Lösungen zeigen eine schwach blaue Fluorescenz. Die Reaction der Pyrazoline zeigt das Triphenylmethylpyrazin nicht.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt es sich sofort in einen braunen, harzigen Körper, der sich bei gelindem Erwärmen in der Salpetersäure löst und auf Zusatz von Wasser in eigelben Flocken abgeschieden wird.

#### Triphenylpyrazolbromid.

Fügt man zur Chloroformlösung des Triphenylpyrazols Brom hinzu, so dass auf 1 Molekül des Pyrazols 2 Atome Brom treffen, so verschwindet die Farbe des Broms, die Reactionsflüssigkeit erwärmt sich und Bromwasserstoffdämpfe entweichen. Nach dem Verdampfen des Chloroforms bleibt das Bromid als rothbraunes Oel zurück, das beim Uebergiessen mit wenig Alkohol krystallinisch erstarrt.

Aus heissem Alkohol kommt dasselbe in weissen, seideglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 142°. Ein so gewonnenes Präparat zeigte den der Formel  $C_{21}H_{15}N_2Br$  entsprechenden Bromgehalt.

	Berechnet	Gefunden
Br	21.3	21.2 pCt.

Das Bromid ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol.

Durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali kann der Verbindung das Brom nicht entzogen werden.

#### Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Triphenylpyrazol.

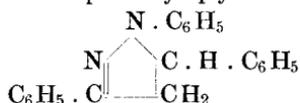
Salpetrige Säure wirkt in schwefelsaurer Lösung auf das Triphenylpyrazol nicht ein. Leitet man dagegen in die ätherische Lösung desselben gasförmige salpetrige Säure ein, so färbt sich die Lösung allmählich intensiv smaragdgrün, und beim freiwilligen Verdunsten des Aethers scheiden sich grüne Nadeln ab, die mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bei 183° schmelzen und die Zusammensetzung eines Nitrosotriphenylpyrazols besitzen.

Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3O$	Gefunden
N 12.9	12.8 pCt.

Der Nitrosokörper ist schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Benzol und Chloroform und kann aus Alkohol gut umkrystallisirt werden.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt verpufft er.

### 1. 3. 5-Triphenylpyrazolin,



#### 1. Darstellung aus Triphenylpyrazol.

Wie alle bis jetzt bekannten Pyrazole wird auch das Triphenylpyrazol bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in das entsprechende Pyrazolin verwandelt.

Man trägt in die siedende alkoholische Lösung des Triphenylpyrazols allmählich einen grossen Ueberschuss von metallischem Natrium ein. Auf Wasserzusatz fällt aus der erkalteten Lösung die reducirte Base als langsam erstarrendes Oel aus. Sie lässt sich durch Ausäthern leicht isoliren und wird zweckmässig durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

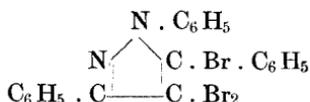
Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2$	Gefunden
C 84.6	84.5 pCt.
H 6.0	6.2 »

Das Triphenylpyrazolin schmilzt bei 134—135°, ist leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Es krystallisirt aus Aether in feinen Nadelchen, aus Alkohol oder Eisessig in grösseren Nadeln. Grössere Mengen werden am zweckmässigsten aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Es zeigt die Reaction der Pyrazoline in ausgezeichneter Weise: seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Nitritlösung blaugrün gefärbt.

Seine Lösungen fluoresciren stark blau. Gegen die Einwirkung der Mineralsäuren ist das Triphenylpyrazolin recht beständig. Es wird von 20 procentiger Salzsäure erst bei circa 300° verändert.

Die Einwirkung von Brom verwandelt das Triphenylpyrazolin in ein Tribromid, dem wahrscheinlich die Formel



zukommen wird.

Interessant ist das Verhalten des Triphenylpyrazolins gegen salpetrige Säure. Je nach den Versuchsbedingungen konnten verschiedene Reactionsproducte erhalten werden, die weiter unten näher beschrieben werden sollen.

## 2. Darstellung aus Benzalacetophenon.

Aequivalente Mengen der beiden Componenten werden in alkoholischer Lösung circa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Reactionsflüssigkeit zu einem Brei gelber Nadeln, die bei öfterem Umkrystallisiren heller werden, aber einen Stich in's Gelbe behalten.

Sie besitzen nach den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung  $C_{21}H_{18}N_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	84.6	84.3 pCt.
H	6.0	6.2 »
N	9.4	9.6 »

Ihre Entstehung wird demnach durch die Gleichung:  $C_6H_8N_2 + C_{15}H_{12}O = H_2O + C_{21}H_{18}N_2$  illustriert.

Die Eigenschaften des Körpers zeigen mit Sicherheit, dass nicht das Phenylhydrazon<sup>1)</sup> des Benzalacetophenons, sondern das durch Umlagerung daraus entstandene isomere Triphenylpyrazolin vorliegt.

Die Substanz erweist sich durch ihren Schmelzpunkt, ihre Löslichkeitsverhältnisse, die blaue Fluorescenz ihrer Lösungen, sowie durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel in saurer Lösung (Pyrazolinreaction) als identisch mit dem durch Reduction des Triphenylpyrazols erhaltenen 1. 3. 5-Triphenylpyrazolin.

### Triphenylpyrazolintribromid.

Versetzt man die Chloroformlösung des Triphenylpyrazolins allmählich und unter Abkühlung mit einer Chloroformlösung von Brom, so nimmt die Lösung eine blaugrüne Farbe an. Ist etwas mehr als 6 Atome Brom auf 1 Molekül Triphenylpyrazolin eingetragen, so lässt man die Lösung stehen, bis die Farbe in Rothbraun umschlägt, dampft das Chloroform ab und nimmt das rückständige Oel mit Alkohol auf. Aus dieser Lösung krystallisirt das Bromid in Nadelchen, die aus Aether, Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt werden können. Ein zweimal aus Aether umkrystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Hydrazone für die Phenylhydrazinabkömmlige der Aldehyde und Ketone ist neuerdings von E. Fischer eingeführt worden. Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 243, 244.

179° zeigte den auf die Formel  $C_{21}H_{15}N_2Br_3$  stimmenden Bromgehalt.

	Berechnet	Gefunden
Br	44.9	45.1 pCt.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali konnten wir dem Triphenylpyrazolintribromid bis jetzt das Brom nicht völlig entziehen. Nach stundenlangem Kochen mit alkoholischem Kali erhielten wir Producte, die sich durch niedrigeren Schmelzpunkt und leichtere Löslichkeit in Alkohol deutlich vom Triphenylpyrazolintribromid unterschieden, aber noch einen beträchtlichen Bromgehalt zeigten. Wir haben diese Producte nicht weiter untersucht.

Viel leichter als durch alkoholisches Kali wird dem Triphenylpyrazolintribromid das Brom durch nascirenden Wasserstoff entzogen. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol z. B. lässt es sich glatt in Triphenylpyrazolin überführen, das an seinen charakteristischen Eigenschaften und an den Ergebnissen der Analyse erkannt wurde.

	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$	Gefunden
C	84.6	84.5 pCt.
H	6.0	6.2 »

Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Triphenylpyrazolin.

Leitet man gasförmige salpetrige Säure in die ätherische Lösung des Triphenylpyrazolins, bis die Fluorescenz der Lösung verschwunden ist, und lässt den Aether bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so gewinnt man gelbliche Krystallkrusten, die zweckmässig mit Aether gewaschen und dann aus Aether umkrystallisirt werden.

Die so gereinigte Substanz erweist sich durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse als Triphenylpyrazol.

	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2$	Gefunden
C	85.1	84.8 pCt.
H	5.4	5.6 »

Unterbricht man dagegen das Einleiten der salpetrigen Säure nicht, sobald die Fluorescenz verschwunden ist, so nimmt die gelbe Lösung allmählich eine tiefgrüne Farbe an und beim freiwilligen Verdunsten des Aethers krystallisirt das oben erwähnte Nitrosotriphenylpyrazol, das auch direct durch Behandlung des Triphenylpyrazols mit salpetriger Säure gewonnen werden kann.

Aendert man die Versuchsbedingungen in der Weise, dass man das Triphenylpyrazolin mit wenig Aether überschichtet und nun salpetrige Säure einleitet, so verwandelt sich das Pyrazolin in eine braungelbe Substanz von ziemlich indifferentem Charakter, die beim Versetzen ihrer Chloroformlösung mit Aether in Kryställchen vom Schmelzpunkte 175—176° ausfällt.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Aus Eisessig kann sie krystallisirt erhalten werden.

Wir haben uns über die Constitution dieser Verbindung bis jetzt kein sicheres Urtheil bilden können. Die analytischen Resultate würden am besten mit der Formel eines Nitrotriphenylpyrazolins übereinstimmen.

Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	73.5	73.8	73.3 pCt.
H	4.95	5.0	5.1 »
N	12.2	12.3	— »

Derselbe Körper kann neben Triphenylpyrazol erhalten werden, wenn man das Triphenylpyrazolin in ätherischer Lösung mit Salpetersäure oxydirt.

Uebergiesst man das Triphenylpyrazolin direct mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt es sich momentan in eine tiefblau gefärbte Substanz, die beim Auswaschen mit Wasser und Trocknen in einen rothbraunen Körper übergeht, der ein Gemenge von bis jetzt nicht näher untersuchten Verbindungen darstellt.

Wir erwähnen dieses Verhalten gegen Salpetersäure, da es für das Triphenylpyrazolin besonders charakteristisch ist.

Triphenylpyrazol wird von Salpetersäure gar nicht verändert. Methyltriphenylpyrazin verwandelt sich beim Uebergiessen mit Salpetersäure sofort in ein braunes Harz, das sich bei gelindem Erwärmen in der Säure auflöst und aus dieser Lösung auf Wasserzusatz in gelben Flocken abgeschieden wird.

Würzburg, im März 1888.

**219. H. Laubmann: Notiz über das 1.5-Diphenylpyrazolin.**  
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Knorr unternommenen Untersuchung über das chemische Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline babe ich das 1.5-Diphenylpyrazolin aus dem von Hrn. Prof. E. Fischer <sup>1)</sup> beschriebenen Hydrazon des Zimmtaldehydes gewonnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 575.