

eine herrlich krystallisirende, verhältnissmässig leicht flüchtige Substanz — als erster Repräsentant ringderivirender Oxyde von besonderem Interesse. Die Spannung, welche in diesem Körper herrscht, drückt ihm ein besonderes Gepräge auf; er hat das Bestreben, die verschiedenartigsten Radicale additionell aufzunehmen, um auf diese Weise die durch das Sauerstoffatom vermittelte Bindung zweier Kohlenstoffatome zu lösen.

Die Neigung zu Additionen geht so weit, dass er einer Eisenchloridlösung die Elemente der Salzsäure entzieht und das Oxyd niederschlägt — als ob er mit basischen Eigenschaften begabt wäre.

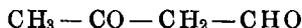
Obwohl bereits seit längerer Zeit im Besitz der hier angedeuteten Resultate, werden wir nähere Details erst später nachfolgen lassen, wenn die Untersuchung in abgerundeter Form mitgetheilt werden kann.

309. L. Claisen und P. Roosen: Ueber einige Pyrazolderivate.

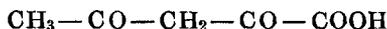
[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Durch die von dem Einen von uns aufgefundene Methode zur Synthese der 1 — 3-Diketone, Ketoaldehyde und Ketonoxaläther sind auch die Pyrazole zu leicht erhaltbaren Körpern geworden. Es verblieb noch die Constitution der auf diese Weise dargestellten Pyrazole, d. h. die Stellung der Substituenten in denselben zu ermitteln, und haben wir zu dem Zwecke zunächst das Methylphenylpyrazol, welches einerseits aus Acetessigaldehyd,

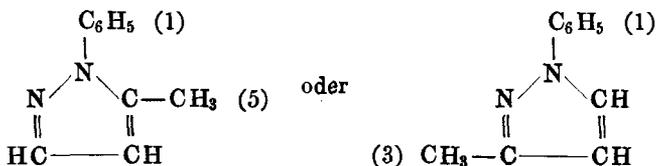


und andererseits aus Acetonoxalsäure

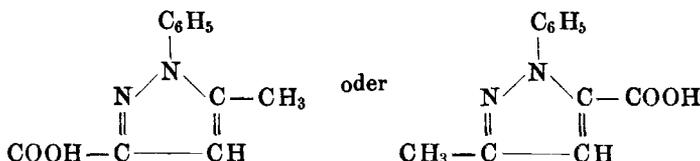


leicht gewonnen werden kann, einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen.

In beiden Fällen ist ein doppelter Verlauf der Reaction denkbar. Je nachdem das Phenylhydrazin zuerst auf den Aldehyd oder Keton-sauerstoff einwirkt, wird das aus dem Acetessigaldehyd entstehende Pyrazol entweder ein (1)-Phenyl-(5)-methyl- oder ein (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol sein:

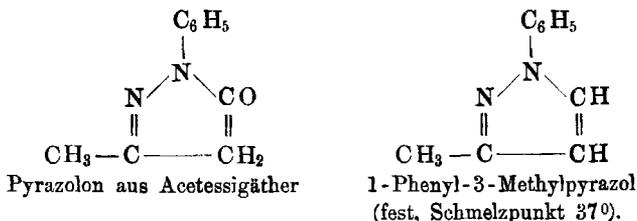


Ebenso können sich aus der Acetonoxalsäure, je nach dem Verlauf der Reaction zwei isomere Methylphenylpyrazolcarbonsäuren:



bilden, aus denen dann durch Kohlensäureabspaltung (Destillation) das eine oder das andere der oben formulirten Pyrazole erzeugt wird.

Zwei Methylphenylpyrazole von bekannter Stellung der Substituenten sind nun inzwischen von Knorr¹⁾ etwas eingehender beschrieben worden. Das aus Acetessigäther und Phenylhydrazin leicht darstellbare 1-Phenyl-3-methylpyrazolon geht durch Reduction (Destillation mit Zinkstaub) in ein festes, bei 37° schmelzendes Pyrazol über, in welchem nach seiner Bildungsweise die Substituenten die Stellung 1—3 einnehmen müssen:



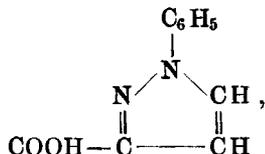
Auf anderem Wege (vom Aethyliden- und Acetylacetessigäther aus) stellte Knorr¹⁾ ein 1-Phenyl-5-methylpyrazol dar, welches sich namentlich durch seinen flüssigen Aggregatzustand von dem erwähnten Isomeren unterscheidet.

Mit diesen beiden Knorr'schen Phenylmethylpyrazolen wurden die von uns aus den oben erwähnten Verbindungen dargestellten Pyrazole verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass das Product aus Acetessigaldehyd ein Gemenge von 1—3- und 1—5-Phenylmethylpyrazol ist, während das aus der Acetonoxalsäure resultirende ausschliesslich aus der 1—5-Verbindung besteht.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 178.

1. Phenylmethylpyrazol aus Acetessigaldehyd.

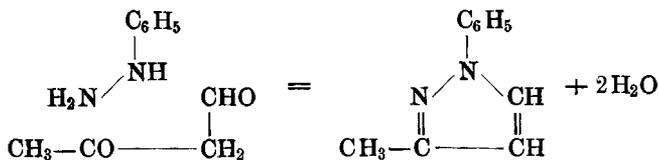
Das bei 254 — 256° siedende Rohproduct erstarrte, in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe¹⁾, in einer Kältemischung theilweise zu einer krystallinischen Masse, welche nach Entfernung des flüssigen Antheils alle Eigenschaften des Knorr'schen (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazols zeigte. Die Verbindung schmolz bei 37° und siedete constant bei 254 — 255° bei 719 mm (Thermometer bis 190° im Dampf). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten wir daraus eine bei 146° schmelzende (1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure,



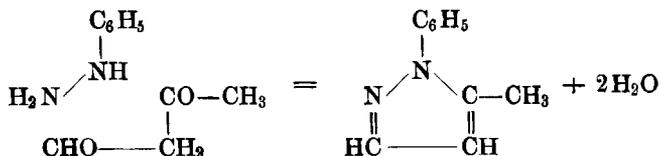
während der flüssig gebliebene Antheil ausserdem noch eine isomere Säure, die gleich zu beschreibende (1)-Phenylpyrazol-(5)-carbonsäure, ergab.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Acetessigaldehyd erfolgt demnach gleichzeitig im Sinne der folgenden Gleichungen:

I.



II.



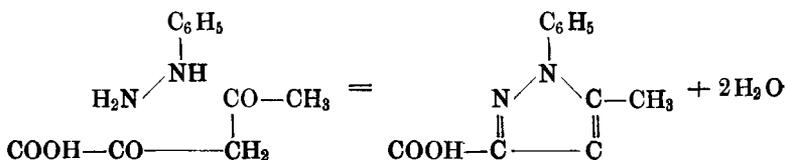
2. Phenylmethylpyrazol aus Acetonoxalsäure.

Phenylhydrazin und Acetonoxalsäure verbinden sich nach Claisen und Stylos²⁾ zu einer Phenylmethylpyrazolcarbonsäure, welche beim Destilliren Kohlensäure abgibt und in ein Phenylmethylpyrazol übergeht. Letzteres ist, wie sich aus dem Folgenden ergibt, ein einheitlicher Körper und enthält die Substituenten in der Stellung 1—5. Die Bildung der aus der Acetonoxalsäure zunächst entstehenden

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1147.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1142.

Pyrazolcarbonsäure muss daher durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

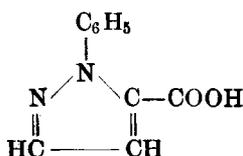


Diese (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol-(3)-carbonsäure krystallisirt aus Wasser mit einem Molekül Krystallwasser in kurzen Prismen, deren Schmelzpunkt etwas höher liegt als früher angegeben wurde, nämlich bei 106°. Ihr Methyläther ist flüssig und siedet bei 255—256° bei 109 mm, das Amid schmilzt bei 146°. Das Natriumsalz ist, wie Hr. Prof. Tappeiner feststellte, durch stark diuretische Wirkungen ausgezeichnet.

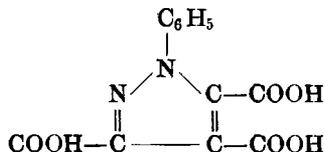
Das aus dieser Carbonsäure durch Erhitzen entstehende (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol siedet (unter den bei dem Isomeren angegebenen Bedingungen) gleichfalls bei 254—255°; sein spec. Gewicht ist 1.085 bei 15°. In einer Kältemischung andauernd abgekühlt, scheidet es zwar einige Kryställchen ab, welche sich aber beim Herausnehmen sofort wieder verflüssigen.

Die Identität der beiden beschriebenen Phenylmethylpyrazole mit den von Knorr dargestellten wurde durch ein eingehendes Studium der Jodmethylate, Jodäthylate und Platindoppelsalze festgestellt. Ueber diese Derivate soll später ausführlicher berichtet werden.

Das (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol liefert bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium eine bei 183° schmelzende Säure, die (1)-Phenylpyrazol-(5)-carbonsäure:

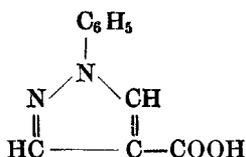


Eine dritte Phenylpyrazolcarbonsäure, bei 219—220° schmelzend, hat Knorr¹⁾ durch Destillation der Tricarbonsäure



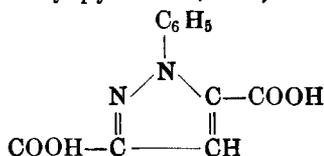
¹⁾ Diese Berichte XXII, 180.

erhalten. Aus dem Vorigen ergibt sich, dass diese Knorr'sche Monocarbonsäure nur die (1)-Phenylpyrazol-(4)-carbonsäure



sein kann. Diese letztere Säure ist (im Gegensatz zu den von uns dargestellten isomeren Monocarbonsäuren) fast unzersetzt destillierbar.

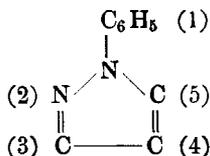
(1)-Phenylpyrazol-(3—5)-dicarbonsäure



ist bereits von Balbiano¹⁾ durch Oxydation des entsprechenden Phenyl-dimethylpyrazols (aus Acetylaceton und Phenylhydrazin) mit Kaliumpermanganat gewonnen worden. Die Darstellung nach Balbiano's Vorschrift ist, wegen der Unlöslichkeit des Pyrazols in Wasser, eine unbequeme und zeitraubende Operation; viel leichter und schneller kann die Dicarbonsäure aus der (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazolcarbonsäure (aus Acetonoxalsäure) durch Erhitzen mit Permanganatlösung erhalten werden; die Oxydation ist dann in 1—2 Stunden beendet. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 266° (nach Balbiano bei 255—256°). Sie liefert einen festen Dimethyläther (Schmelzpunkt 127—128°) und ein schön krystallisirendes Diamid (Schmelzpunkt 190°).

Wir stellten uns diese Säure namentlich zu dem Zwecke dar, um zu entscheiden, welche der beiden Carboxylgruppen beim Erhitzen zuerst in Form von Kohlensäure abgespalten wird. Es zeigte sich, dass sowohl beim Erhitzen des sauren Calciumsalzes als auch beim vorsichtigen Schmelzen der freien Säure nur die bei 146° schmelzende (1)-Phenylpyrazol-(3)-monocarbonsäure resultirt, welche auf diesem Wege am bequemsten zu erhalten ist.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass von den drei Plätzen (3), (4) und (5), welche nach dem Knorr'schen Phenylpyrazolschema



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1449.

die Carboxylgruppen einnehmen können, die von dem Stickstoff am weitesten entfernte Stellung (4) diejenige ist, in welcher die Carboxylgruppe am festesten haftet; denn die Phenylpyrazol-(4)-carbonsäure kann nach Angabe ihres Entdeckers fast unzersetzt destillirt werden, während die von uns dargestellten (5)- und (3)-Monocarbonsäuren dabei in Kohlensäure und Phenylpyrazol zerfallen. Andererseits ergibt sich, dass von den dem Stickstoff benachbarten Plätzen (3) und (5) die Stellung (3) die Carboxylgruppe wieder fester bindet als die Stellung (5). Die Thatsache, dass die Carboxylgruppe um so fester gebunden ist, je weiter sie von den Stickstoffatomen entfernt ist, entspricht vollkommen den Erfahrungen in der Pyridinreihe; denn von den drei Pyridinmonocarbonsäuren ist die α -Säure (Picolinsäure) die unbeständigste, die γ -Säure (Isonicotinsäure) die beständigste; beim Erhitzen von Pyridinpolycarbonsäuren werden immer die in α -Stellung befindlichen Carboxyle zuerst abgespalten. Weiterhin hat Skräup darauf hingewiesen, dass sowohl bei den Amidobenzoësäuren als auch den Pyridinmonocarbonsäuren der Schmelzpunkt um so höher liegt, je weiter die Carboxylgruppe von dem Stickstoffatom entfernt ist:

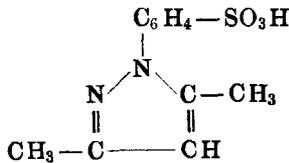
| Amidobenzoësäure | | Pyridinmonocarbonsäure | |
|------------------|------|------------------------|------|
| Ortho | 145° | α | 135° |
| Meta | 174° | β | 230° |
| Para | 186° | γ | 309° |

Dieselbe Regelmässigkeit zeigt sich auch bei den obigen Phenylpyrazolmonocarbonsäuren, indem von den drei Isomeren die (4)-Carbonsäure den höchsten Schmelzpunkt besitzt.

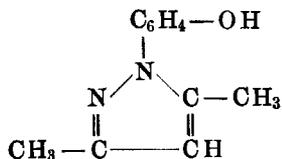
Im Phenylkern sulfurirte Phenylpyrazole können, wie wir gefunden haben, leicht erhalten werden, indem man auf 1—3-Diketone und Ketoaldehyde statt des Phenylhydrazins dessen Sulfosäure (Parahydrazinbenzolsulfosäure)



einwirken lässt. So giebt Acetylaceton, mit der genannten Sulfosäure in Lösung erwärmt, die schön krystallisirende und in Wasser schwer lösliche Sulfoverbindung



welche mit Kali verschmolzen das (1-Phenol-(3-5)-Dimethylpyrazol



liefert. Analoge Sulfosäuren und Phenolpyrazole wurden noch aus Benzoylacetone, Formylacetone und Acetonoxalsäure dargestellt und soll später über diese Verbindungen eingehender berichtet werden.

310. St. v. Kostanecki und B. Nessler: Synthesen von Oxyxanthonen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Nachdem der Eine von uns bei seinen Arbeiten über das Gentisin, welche in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien erscheinen werden, im Gentisein eine Substanz gefunden hat, welche sich als ein Trioxyxanthon charakterisirt und eine Reihe von Eigenschaften mit einigen in der Natur vorkommenden, gelben Farbstoffen theilt, erschien es uns wünschenswerth, nach einer Darstellungsweise neuer Oxyxanthone zu suchen, um diese so interessante Körperklasse näher kennen zu lernen.

Eine Andeutung zur Lösung dieser Aufgabe bot uns die Beobachtung, dass sowohl die Orsellinsäure als auch die Paraorsellinsäure beim Destilliren mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid dasselbe Oxymethylxanthon liefern. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Michael beschriebenen Salicylorcinäther. Die Reaction konnte nur so gedeutet werden, dass die Carboxylgruppe beider Carbonsäuren abgespalten und das gebildete Orcin mit der Salicylsäure zum Oxymethylxanthon condensirt wurde.

Ein mit Orcin ausgeführter Versuch bestätigte diese Annahme. Wir konnten die Bildung des von Michael¹⁾ beschriebenen Oxymethylxanthons leicht nachweisen. Dasselbe besass den richtigen Schmelzpunkt 140°, lieferte das charakteristische, schwer lösliche, gelbe Natriumsalz und gab eine Acetylverbindung, welche weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 152° bildete.

¹⁾ American chem. Journ. 5, 95.