

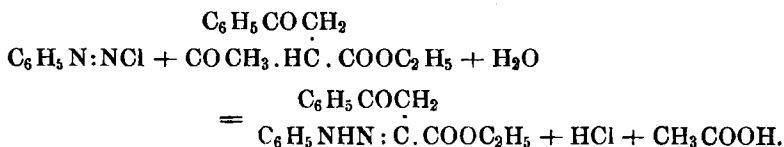
Mittheilungen.

467. Aug. Bischler: Ueber eine neue Synthese von Pyrazolderivaten.

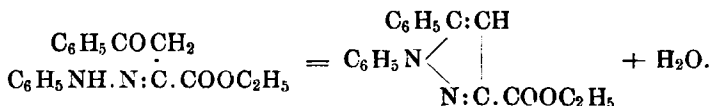
(Eingegangen am 12. October.)

Wie aus den Mittheilungen von V. Meyer¹⁾, R. Meyer, Japp und Klingemann²⁾ zu ersehen ist, erzeugen Diazobenzolsalze mit Acetessigester resp. Malonsäureester nicht die zu erwartenden Azoverbindungen, sondern Hydrazone. Die Tendenz der Bildung von Hydrazone ist bei dieser Reaction so gross, dass bei Monoalkylderivaten des Acetessigesters die Acetylgruppe eliminirt wird, um die Entstehung eines Hydrazons zu ermöglichen. Man konnte deshalb mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass Diazobenzolsalze auch mit anderen substituirten Acetessigestern im gleichen Sinne reagiren würden.

Interessant waren in dieser Beziehung solche Acetessigesterderivate, für die, nach der Vollziehung der primären Reaction-Hydrazonbildung, eine Gruppierung erfolgt, für welche man Ringschliessung erwarten konnte. Diesen Bedingungen würde z. B. Phenacylacetessigester genügen. Analog wie beim Methylacetessigester, sollte Diazobenzolchlorid sich mit ihm nach folgender Gleichung umsetzen:



Das Condensationsproduct wäre das Hydrazon eines β -Diketons, welche bekanntlich bei ihrer Entstehung gleich Wasser abspalten und Pyrazolabkömmlinge liefern, was auch hier natürlich eintreten müsste:



Ich habe vorläufig nur die eine hier skizzirte Reaction mit Diazobenzolchlorid und Phenacylacetessigester genauer verfolgt und dabei meine Voraussetzungen bestätigt gefunden.

Die von mir auf diese Weise dargestellten Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den von L. Claisen und C. Bayer³⁾ aus Ben-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 11.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 190.

³⁾ Diese Berichte XX, 2186.

zoylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin erhaltenen Pyrazol-derivaten. Das oben vermuthete Hydrason eines β -Diketons wäre ja auch das primäre Condensationsproduct von Benzoylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin.

Bei meinen Versuchen habe ich das von Japp̄ und Klingemann für die Reaction zwischen Methylacetessigester und Diazobenzolchlorid angegebene Verfahren benutzt. Zu der mit 2.3 g Natrium (Alkoholat) versetzten alkoholischen Lösung des aus 19.9 g Phenacylbromid, 2.3 g Natrium (als Alkoholat) und 13 g Acetessigester nach Angaben von Paal¹⁾ gewonnenen Phenacylacetessigesters, wurde eine conc. wässrige Lösung aus 9.3 g Anilin dargestellten Diazobenzolchlorids langsam unter Kühlung hinzugegossen. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv roth und schied gegen Ende der Operation ein dunkelrothes Oel ab; nach halbstündigem Stehenlassen wurde sie mit einem grösseren Quantum Wasser vermischt, um so das Reactionsproduct vollständig auszufällen. Es war hierbei ein starker Geruch nach Essigester wahrzunehmen; die Acetylgruppe spaltete sich jedenfalls als Essigäther ab.

Nach 24 Stunden wurde die klare Flüssigkeit von dem dunkelrothen zähen Oel abgegossen und dasselbe mit Wasser ausgewaschen. In diesem Oel war der Ester der Diphenylpyrazolcarbonsäure zu suchen; da es nicht leicht erstarren wollte, wurde es in Alkohol aufgenommen und verseift. Bei der Zugabe von Natronlauge trat mässig starke Erwärmung ein; nach viertelstündigem Digeriren löste sich eine Probe in Wasser ziemlich klar auf. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung von wenig harzigen Producten abfiltrirt, schied beim Neutralisiren mit Salzsäure einen öligen Körper aus, der nach dem Waschen mit Wasser fest wurde. Aus Alkohol krystallisirte er in zu unregelmässigen Gruppen vereinigten stark glänzenden gelben Nadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 185°.

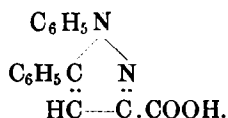
Da die Krystalle an der Luft unter Verlust von Krystallalkohol verwitterten, wurden sie für die Elementaranalyse bis zum constanten Gewicht bei 140° getrocknet. Beim Erhitzen von 10 g der noch nicht verwitterten Substanz im Fractionskolben, konnte der dabei entweichende Alkohol durch den Siedepunkt 80° und Geruch bestimmt werden.

Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C 72.73	72.75 pCt.
H 4.54	4.82 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

Sowohl die Daten der Analyse, wie auch Schmelzpunkt, Krystallalkohol und alle andere Eigenschaften stimmen für die von C. Beyer und L. Claisen beschriebene Diphenylpyrazolcarbonsäure von der Constitution:



Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem Alkohol oder Wasser; ferner wird sie sowohl von concentrirter Salzsäure wie Alkalien leicht aufgenommen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sich die Säure unter Kohlendioxyd-Abgabe und Bildung des

1.5-Diphenylpyrazols, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{NC}_6\text{H}_5)$.

Eine grössere Menge der Diphenylpyrazolcarbonsäure wurde im Fractionskolben über freier Flamme so lange als noch Kohlendioxyd entwich, erhitzt; das restirende dunkelgelbe Oel destillirte bei etwa 340° über (Claisen und Beyer fanden den Siedepunkt bei $335\text{--}336^\circ$).

Nach mehrstündigem Stehen erstarrte das destillirte Oel zu einer blassgelben Masse. Sowohl aus einer wässrig-alkoholischen Lösung als auch einer conc. salzsauren Lösung, die mit Wasser verdünnt war, krystallisirten concentrisch gruppirte, seideglänzende Nadeln vom Schmp. $53\text{--}54^\circ$.

Elementaranalyse der frisch destillirten Substanz:

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$	Gefunden
C	81.82	81.61 pCt.
H	5.45	5.72 >

Das Diphenylpyrazol ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser; in concentrirter Salzsäure löst es sich leicht, wird aber durch Wasser vollständig ausgefällt.

Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid ein krystallinisches Platindoppelsalz aus, das aus wenig heissem Alkohol in grossen undeutlich ausgebildeten Rhomben krystallisirt.

Die Platinbestimmung gab für die Formel $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.89	22.81 pCt.

Das Chlorplatinat ist in heissem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol und spärlich in Wasser.

Die hier beschriebene Pyrazolsynthese soll nach zwei Richtungen erweitert werden: 1. An Stelle des Phenacylbromids andere α -Halogenketone, resp. auch α -Halogenfettsäureester anzuwenden, 2. Diazobenzosalze auch mit der Phenacylacetessigsäure zu combiniren. Für den zweiten Fall sind gemischte Ketone der Pyrazolreihe vorauszusehen.

Universitätslaboratorium, Zürich.

Ahtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

468. C. Graebe: Ueber einen rothen Kohlenwasserstoff, Dibiphenylenäthen.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Wie aus verschiedenen Publicationen über Farbstoffe hervorgeht, wird die Existenz farbiger Kohlenwasserstoffe entweder verneint oder als zweifelhaft angesehen. Hierzu hat wohl wesentlich der Umstand beigetragen, dass es gelungen war, ursprünglich als gefärbt beschriebene Kohlenwasserstoffe, wie das Chrysen, bei weiterer Reinigung farblos zu erhalten. Bestimmt bewiesene Angaben über das Gefärbtsein von Kohlenwasserstoffen liegen nun in der That wenig vor. Für das rothbraune Carotin nahm freilich schon Zeise an, dass es ein Kohlenwasserstoff sei, doch wurde es später auf Grund einer Untersuchung von Husemann als sauerstoffhaltig angesehen und erst neuerdings ist durch die Arbeiten von Arnaud nachgewiesen worden, dass in der That der rothe Farbstoff der Mohrrüben ein Kohlenwasserstoff ist.

Beim Ueberleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd hatten de la Harpe und van Dorp¹⁾ einen Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{16}$, entdeckt, von dem sie angeben, dass er eine rothe Farbe besitze und dass es nicht gelungen sei, ihn zu entfärben. Vor einigen Jahren wurde nun von einem meiner Schüler, Hrn. Dr. v. Mantz²⁾, die Beobachtung gemacht, dass Brom bei einer Temperatur von 240—300° das Fluoren in einen schön rothen Körper verwandelt, der dieselbe Zusammensetzung hat wie der durch Bleioxyd erhaltene. Er fand ferner, dass er auch beim Einleiten von Chlor in auf 280—290° erwärmtes Fluoren und beim Erhitzen des letzteren mit Schwefel ent-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1048.

²⁾ Dissertation, Genève 1892.