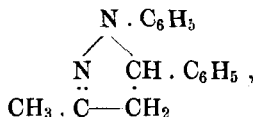


Es spricht dafür der Umstand, dass die gleiche Verbindung auch bei der Oxydation des 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazolins,



gewonnen wird.

In diesem Falle erfolgt die Verkettung der Pyrazolinkerne unter Eliminierung des in der Stellung 5 fixirten Benzolrestes.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4$  Proc.: C 75.42, H 6.92, N 17.67; gef. Proc.: C 75.24, H 6.87, N 17.89.

Wir hoffen bald weitere Mittheilungen über diese eigenthümliche Klasse der Pyrazolinfarbstoffe machen zu können.

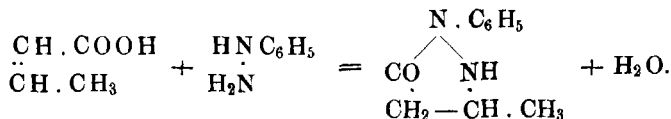
## 21. L. Knorr und P. Duden: Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

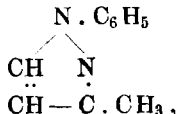
(Eingegangen am 2. Januar.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die Krotonsäure mit Phenylhydrazin nach folgender Gleichung reagirt:



Das erhaltene Kondensationsprodukt<sup>2)</sup> wurde als 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon aufgefasst, da es sich durch Oxydationsmittel glatt in das bekannte 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon überführen liess.

Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid in der Wärme entsteht aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon das 1-Phenyl-3-methylpyrazol



welches Knorr zuerst bei der Destillation des 1-Phenyl-3-methyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 75.

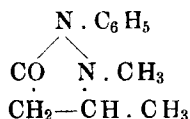
<sup>2)</sup> Diese Verbindung ist auch, wie uns Hr. Dr. Vongerichten mittheilt, in den Laboratorien der Farbwerke zu Höchst von Hrn. Dr. Merling dargestellt und von Hrn. Dr. Stolz weiter bearbeitet worden.

5-pyrazolons über Zinkstaub<sup>1)</sup> und später Andreocci aus dem gleichen Pyrazolon mit Phosphorpentasulfid erhalten hat.

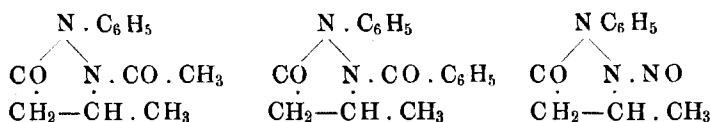
Ueber die Konstitution des Pyrazolidons aus Krotonsäure kann somit kein Zweifel bestehen.

Auch sein Verhalten steht in vollkommenem Einklang mit der oben angeführten Formel. Es erweist sich durch seine Reactionen als eine secundäre Base.

Wir haben in unserer ersten Mittheilung gezeigt, dass es durch Methylierung in das 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolidon (Dihydroantipyrin)

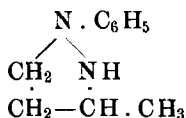


übergeführt werden kann. Seither haben wir auch ein Acetyl- und Benzoylderivat sowie das Nitrosamin des Phenylmethylpyrazolidons gewonnen:



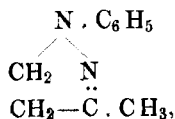
Vom 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon unterscheidet sich das Pyrazolidon aus Krotonsäure charakteristisch durch den Mangel des sauren Charakters, durch seine stark reducirenden Eigenschaften und durch sein Verhalten bei der Reduction mit Natrium und Alkohol.

Während wir aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und ebenso aus dem Antipyrin nach dieser Methode bis jetzt keine Reducionsproducte gewinnen konnten, wird das Phenylmethylpyrazolidon in alkoholischer Lösung durch Natrium leicht reducirt, wie schon daraus hervorgeht, dass es nicht direct, wohl aber nach der Reduction die Pyrazolinreaction zeigt. Wir konnten nachweisen, dass der Sauerstoff des Pyrazolidons bei der Reduction eliminirt wird, indem das sehr unbeständige Phenylmethylpyrazolidin



entsteht, das wir in reinem Zustand nicht gewinnen konnten. Es geht sehr leicht durch Oxydation über in das Phenylmethylpyrazolin

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 201.



das wir zum Vergleich auch aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazol (Schmp. 39<sup>o</sup>) darstellten.

### Experimentelles.

1-Phenyl-2-acetyl-3-methyl-5-pyrazolidon,  
 gewonnen durch Kochen des Pyrazolidons mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, stellt aus Wasser umkrystallisirt Nadelchen vom Schmelzpunkt 126<sup>o</sup> dar, die sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether lösen.

Analyse: Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Proc.: N 12.86; gef. Proc.: 12.93.

Durch den Eintritt der Acetylgruppe sind die reducirenden Eigenschaften der Muttersubstanz ebenso wie beim Dihydroantipyrin verloren gegangen.

1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolidon,  
 nach der Methode von Schotten-Baumann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Pyrazolidon dargestellt, krystallisirt aus Weingeist oder verdünntem Eisessig in rautenförmigen Blättchen vom Schmelzpunkt 162<sup>o</sup>, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether sind.

Analyse: Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Proc.: C 72.86, H 5.72; gef. Proc.: C 72.34, H 5.78.

### 1-Phenyl-2-nitroso-3-methyl-5-pyrazolidon.

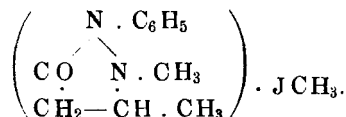
Man erhält dieses Nitrosamin als hellgelbes erstarrendes Oel, wenn man auf die kalte salzsaure Lösung des Pyrazolidons Natriumnitrit in äquivalenter Menge einwirken lässt. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Eisessig von 40—50<sup>o</sup> lässt sich die Substanz in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 54—55<sup>o</sup> gewinnen. Sie ist äusserst zersetzlich und wird durch gelinde Reductionsmittel in's Pyrazolidon zurück verwandelt. Beim Aufbewahren über concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich bald dunkel und verwandelt sich in harzige Zersetzungsproducte, aus denen 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon (Schmelzpunkt 128<sup>o</sup>) und ein aus Lignoïn in rothen Prismen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 111—112<sup>o</sup> isolirt werden können.

Die Liebermann'sche Reaction zeigt das Nitrosamin in ausgezeichneter Weise. Die Analyse der sehr zersetzlichen Substanz lieferte nur annähernde Werthe:

Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3O_2$  Proc.: C 58.54, H 5.37, N 20.48; gef. Proc.: C 58.40, 59.59, H 4.22, 5.54, N 20.19.

Die Existenz des Nitrosamins vom Phenylmethylpyrazolidon liess uns vermuthen, dass das Phenylmethylpyrazolidon (Dihydroantipyridin) im Stande sein werde, ein Jodmethylat zu bilden, was das Antipyridin nicht vermag. Der Versuch hat unsere Vermuthung bestätigt.

1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolidonjodmethylat,



Hydroantipyridin und Jodmethyl wurden im Rohr mehrere Stunden auf etwa  $130^\circ$  erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether das Jodmethylat abgeschieden. Es wurde zur Analyse aus Wasser umkristallisirt.

Ber. für  $C_{12}H_{17}N_3OJ$  Proc.: N 8.73; gef. Proc.: N 8.9.

Die Verbindung zersetzt sich bei ca.  $310^\circ$  ohne vorher zu schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, und wird durch Silberoxyd in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt.

Reduction des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidons  
mit Natrium und Alkohol.

J. Tafel<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass Methylpyrrolidon durch Reduction mit Natrium und Alkohol in Methylpyrrolidin übergeführt werden kann. Knorr und Klotz konnten in gleicher Weise aus Oxylepidin, Carbostyryl u. s. w. den Sauerstoff eliminiren und hydrirte Chinolinbasen gewinnen.

Diese Methode versagt bei den Pyrazolonderivaten. Weder aus dem 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon noch aus Antipyridin konnten wir bis jetzt den Sauerstoff in dieser Weise eliminiren. Mit grösster Leichtigkeit geht dagegen die Reduction des Phenylmethylpyrazolidons vor sich.

50 g Pyrazolidon wurden in alkoholischer Lösung zu 50 g Natriumdraht auf einmal zugefügt. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abgetrieben und das ausgeschiedene Oel mit Aether gesammelt. Es wurden so etwa 22 g eines Basengemenges erhalten, das die Pyrazolinreaction zeigt und stark reduzierende Eigenschaften besitzt. Quecksilberoxyd wird von der ätherischen Lösung desselben schon in der Kälte stark reduziert.

Pyrazoline zeigen nur schwach reduzierende Eigenschaften und auch das Pyrazolidon wird durch Quecksilberoxyd erst in der Wärme

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 250.

angegriffen. Wir glauben deshalb die Anwesenheit des Phenylmethylpyrazolidins in dem Basengemenge annehmen zu dürfen. Neben diesem sind wohl Phenylmethylpyrazolin, geringe Mengen von Anilin und unverändertes Phenylmethylpyrazolidon in dem Reductionsproduct vorhanden.

Eine Trennung der Basen durch fractionirte Destillation war bei den uns zu Gebote stehenden Substanzmengen unausführbar. Bei einem Druck von 150 mm ging die Hauptmenge des Oeles zwischen 220 und 250° über. Die 3 Fractionen von

150—220°      220—225°      225—260°

wurden der Analyse unterworfen:

Gef. I (150—220°) Proc.: C 72.4, H 8.2; II (220—225°) Proc.: C 72.5, 72.9, H 8.0, 8.0, N 15.84; III (225—260°) Proc.: C 70.6, H 8.2.

Ber. für Phenylmethylpyrazolidin Proc.: C 74.1, H 8.6, N 17.3; Phenylmethylpyrazolin Proc.: C 75.0, H 7.5, N 17.5; Phenylmethylpyrazolidon Proc.: C 68.2, H 6.8, N 16.0; Anilin Proc.: C 77.4, H 7.5, N 15.0.

Um die Pyrazolinbasen vom Pyrazolidon zu trennen, wurde das Basengemenge mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein Oel über, das nach einiger Zeit zu feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 72—74° erstarrte.

Die Analyse der aus Ligroin umkrystallisirten Substanz zeigte, dass Phenylmethylpyrazolin vorlag.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> Proc.: C 75.0, H 7.5, N 17.5; gef. Proc.: C 74.9, H 7.4, N 17.5.

Wir müssen es unentschieden lassen, ob das Pyrazolin schon in dem Basengemenge vorhanden war, oder ganz oder zum Theil aus dem Phenylmethylpyrazolidin durch nachträgliche Oxydation entstanden ist.

Das Phenylmethylpyrazolin stellt eine schwache Base dar, deren Salze durch Wasser dissociiren, die deshalb aus schwach saurer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben werden kann und weder durch Quecksilberoxyd, noch durch Fehling'sche Lösung oxydirt wird.

Um die Base sicher als 1 Phenyl-3-methylpyrazolin identificiren zu können, stellten wir sie auch durch Reduction des 1-Phenyl-3-methylpyrazols dar.

Dieses Pyrazol ist von Knorr<sup>1)</sup> bei der Destillation des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons mit Zinkstaub, von Andreocci<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Knorr's 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhalten worden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 201.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 648 c.

### 1-Phenyl-3-methylpyrazolin aus Phenylmethylpyrazol.

Das Pyrazolin wurde nach der Methode dargestellt, die Knorr früher<sup>1)</sup> für die Gewinnung der Pyrazoline aus Pyrazolen angegeben hat.

Aus Ligroïn umkrystallisirt, schmilzt die Base bei 72—74° und siedet unter einem Druck von 757 mm bei 289° (korr.) Sie ist mit dem oben beschriebenen Pyrazolin zweifellos identisch.

In reinem Zustand reduzirt die Base Quecksilberoxyd und Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber zeigt die rohe Base reduzierende Eigenschaften, sodass wir annehmen müssen, dass bei der Reduction des Pyrazols mit Natrium und Alkohol etwas Pyrazolidin neben Pyrazolin gebildet wird. Wir beabsichtigen diese Beobachtung weiter zu verfolgen.

### Condensation von Phenylhydrazin mit Isokrotonsäure.

Um zu entscheiden, ob die räumliche Configuration der ungesättigten Säuren bei der Condensation derselben mit Hydrazinen den Verlauf der Reaction wesentlich beeinflusst, haben wir auch die ölige Isokrotonsäure, welche nach den bekannten Methoden möglichst von fester Krotonsäure befreit worden war, mit Phenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen reagiren lassen, wie sie für die Condensation von Krotonsäure mit Phenylhydrazin in unserer ersten Mittheilung beschrieben wurden.

Das Resultat war das gleiche wie bei Anwendung der festen Krotonsäure. Es wurde auch hier das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon vom Schmelzpunkt 84° gewonnen, allerdings mit erheblich geringerer Ausbeute.

Es lässt sich aus diesem Resultat nicht erkennen, ob die räumliche Configuration der ungesättigten Säuren den Verlauf der Pyrazolidonbildung beeinflusst, da nach neueren Versuchen von Johannes Adolph Wislicenus<sup>2)</sup> die ölige Krotonsäure (sogenannte Isokrotonsäure) wahrscheinlich eine flüssige Molecularverbindung der beiden geometrisch-isomeren Modificationen ist.

Die Untersuchung des Phenylmethylpyrazolidons wird fortgesetzt.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 316.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation Leipzig 1892.

---