

Ausser dem 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon sind noch zwei isomere Diphenylpyrazolone bekannt.

Das 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon ist von Knorr und Klotz¹⁾ aus Benzoylessigester gewonnen worden.

Das 1,4-Diphenyl-5-pyrazolon hat W. Wislicenus²⁾ aus Phenylformylessigester erhalten.

	1,5-Diphenyl-3-pyrazolon	1,3-Diphenyl-5-pyrazolon	1,4-Diphenyl-5-pyrazolon
Schmelzpunkt:	251°	Knorr u. Klotz, 137°	W. Wislicenus, 195—196°
	kaum basisch	liefert mit Säuren gut charakterisirte Salze.	kaum basisch
Schmp. des entsprechenden Antipyrins	139°	150°	—
Schmp. des entsprechenden Pyrazols	55°	84°	—

23. L. Knorr und P. Duden: Ueber die Isomerie der Diphenylpyrazole und der aus Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester gewonnenen Pyrazolderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 2. Januar.)

In der vorhergehenden Mittheilung haben wir gezeigt, dass das Pyrazolderivat, das aus Zimmtsäurehydrazid³⁾ früher von Knorr erhalten und als 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon aufgefasst worden ist, zu einem Diphenylpyrazol vom Schmelzpunkt 55° reducirt werden kann, welches dementsprechend als 1,5-Diphenylpyrazol aufzufassen wäre.

Das gleiche Diphenylpyrazol ist früher bereits auf drei verschiedenen Wegen gewonnen worden:

¹⁾ Diese Berichte 20, 2545.

²⁾ Diese Berichte 20, 2933.

³⁾ Diese Berichte 20, 1107.

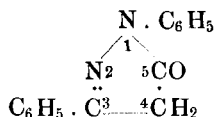
C. Beyer und Claisen¹⁾ erhielten es aus Benzoylbrenztraubensäure,

Claisen und Fischer²⁾ aus Benzoylaldehyd,

Knorr und Laubmann³⁾ aus einer Diphenylpyrazoldicarbonsäure.

Während Claisen geneigt ist, die Verbindung als 1,5-Diphenylpyrazol zu betrachten, glaubten Knorr und Laubmann sie als 1,3-Diphenylpyrazol auffassen zu müssen, weil sie reducirt ein Pyrazolin liefert, das die blaue Fluorescenz des von Laubmann⁴⁾ aus dem Zimmtaldehydhydrazon gewonnenen 1,5-Diphenylpyrazolins nicht zeigt.

Um diese Zweifel zu beseitigen, haben wir die vorliegenden Litteraturangaben experimentell kontrollirt und zum Vergleich auch das 1,3-Diphenylpyrazol aus dem 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon,



von Knorr und Klotz⁵⁾ dargestellt.

Es hat sich Folgendes dabei ergeben:

1. Die oben erwähnten Pyrazoline sind entgegen der früheren Angabe von Knorr und Laubmann identisch. Beide Präparate schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren an demselben Thermometer bei 136—137°. Die blaue Fluorescenz der Lösungen des von Laubmann aus Zimmtaldehyd gewonnenen Pyrazolins ist durch eine geringe Verunreinigung bedingt und verschwindet beim öfters wiederholten Umkrystallisiren des Präparates.

2. Das 1,3-Diphenylpyrazol aus dem 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon von Knorr und Klotz ist durchaus verschieden von dem fraglichen Diphenylpyrazol vom Schmelzpunkt 55°. Es schmilzt bei 84° und liefert ein Pyrazolin vom Schmelzpunkt 104° (unscharf), dessen Lösungen blaue Fluorescenz zeigen.

Es kann somit über die Constitution der beiden Diphenylpyrazole kein Zweifel mehr sein.

Folgende Tabelle gewährt einen Ueberblick über die physikalischen Constanten und die Darstellungsmethoden der jetzt bekannten Diphenylpyrazole:

¹⁾ Diese Berichte 20, 1096.

²⁾ Diese Berichte 21, 1138.

³⁾ Diese Berichte 22, 176.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 1212.

⁵⁾ Diese Berichte 20, 2545.

1,5-Diphenylpyrazol, Schmp. 55^o.
Sdp. 337^o bei 736 mm

Druck (corr.)

erhalten:

- 1) aus Zimmtsäure,
- 2) aus Benzoylbrenztraubensäure,
- 3) aus Benzoylaldehyd,
- 4) aus 1,5-Diphenylpyrazol - 3,4 - dicarbonsäure¹⁾ (aus Benzoylacetessigester),
- 5) aus Phenacylacetessigester²⁾.

1,5-Diphenylpyrazolin,

Schmp. 136 — 137^o

erhalten:

- 1) aus dem 1,5-Diphenylpyrazol durch Reduction mit Natrium und Alkohol,
- 2) aus dem Hydrazon des Zimmtaldehyds.

1,3-Diphenylpyrazol³⁾, Schmp. 84^o.

Sdp. 341 — 342^o bei 270 mm Druck (corr.)

erhalten:

- 1) aus Benzoylessigester³⁾,
- 2) aus 1,3-Diphenylpyrazol - 4,5 dicarbonsäure³⁾ (aus Benzalacetessigester),
- 3) aus Benzoylaldehyd³⁾.

1,3-Diphenylpyrazolin³⁾,

Schmp. 104^o (unscharf)

erhalten:

aus dem 1,3-Diphenylpyrazol verschiedener Herkunft durch Reduction mit Natrium und Alkohol.

3,5-Diphenylpyrazol³⁾, Schmp. 200^o

Sdp. 347^o bei 155 mm Druck (corr.)

erhalten:

aus Dibenzoylmethan und Hydrazinhydrat.

¹⁾ Diese Dicarbonsäure wurde erhalten durch Oxydation der Diphenylmethylcarbonsäure, deren Ester bei der Condensation des Benzoylacetessigesters mit Phenylhydrazin entsteht. Es ergibt sich daraus mit Sicherheit, dass, entgegen meiner früheren Annahme, die ich hiermit zurücknehme, die aus Benzoylacetessigester gewonnenen Pyrazolderivate Abkömmlinge des 1,5-Diphenylpyrazols, und die aus Benzalacetessigester gewonnenen isomeren Verbindungen demnach Abkömmlinge des 1,3-Diphenylpyrazols sind.

Es wird dies bestätigt durch die Thatsache, dass das Diphenylmethylpyrazolin, das vom Benzoylacetessigester her stammt, mit dem 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazolin identisch ist, das direct aus dem Hydrazon des Benzalacetons gewonnen wird. Beide Präparate schmelzen gleichzeitig bei 109 bis 114^o und liefern in saurer Lösung oxydirt einen fuchsinrothen Pyrazolinfarbstoff.

Das aus Benzalacetone gewonnene Präparat unterscheidet sich von dem aus Benzoylacetessigester erhaltenen allerdings durch die blaue Fluorescenz seiner Lösungen. Ich habe deshalb früher die Substanzen für isomer gehalten. Bei wiederholtem Umkrystallisiren verschwindet indess die Fluorescenz, welche demnach offenbar durch die Verunreinigung mit Spuren des isomeren 1,3-Diphenylmethylpyrazolins bedingt ist.

Knorr.

²⁾ Bischler, diese Berichte 25, 3143.

³⁾ Siehe experimentellen Theil.

Experimentelles.

1,3-Diphenylpyrazol.

1. Darstellung aus 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon.

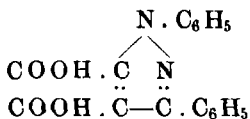
27 g Pyrazolon wurden mit 60 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und das Gemisch im Oelbad mehrere Stunden auf etwa 200° erwärmt.

Das Reactionsproduct stellte einen dunkelgefärbten harten Kuchen dar, der zerkleinert und mit verdünnter Sodalösung aufgenommen wurde. Das gebildete Diphenylpyrazol wurde aus der Lösung mit Wasserdampf abgetrieben und erstarrte im Destillat sofort zu glänzenden weissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 84°, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin analysenrein waren.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₂N₂ Proc.: C 81.8, H 5.45; gef. Proc.: 81.79, 5.65.

2. Darstellung aus der 1, 3-Diphenylpyrazol-4, 5-Dicarbon-säure.

Diese 1, 3-Diphenylpyrazol-4, 5-dicarbon-säure



erhielten wir bei der Oxydation der Diphenylmethylpyrazolcarbon-säure, deren Ester von Knorr und Blank bei der Condensation von Benzalacetessigester mit Phenylhydrazin gewonnen worden ist.

7 g dieser Säure wurden in 50 g 10procentiger Kalilauge gelöst und mit einer Lösung von 14 g Kaliumpermanganat in 140 g Wasser allmählich versetzt. Die Entfärbung der Lösung trat erst nach längerem Kochen ein. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung fällten wir die Dicarbon-säure durch verdünnte Schwefelsäure aus. Sie wurde durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Zersetzungspunkt 190°. Analyse der getrockneten Säure:

Ber. für C₁₇H₁₂N₂O₄ Proc.: N 9.1; gef. Proc.: 9.2.

Neutrales Baryumsalz der Dicarbon-säure.

Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung der Dicarbon-säure Chlorbaryumlösung hinzu, so scheiden sich nach kurzer Zeit Nadelchen ab, welche bei 110° getrocknet die Zusammensetzung C₁₇H₁₀N₂O₄Ba besitzen.

Ber. für C₁₇H₁₀N₂O₄Ba Proc.: Ba 30.86; gef. Proc.: 30.69.

Beim Erhitzen auf 200—250° verliert die Dicarbon-säure 2 Moleküle Kohlensäure¹⁾ und verwandelt sich in das 1, 3-Diphenylpyrazol,

¹⁾ Als Zwischenproduct scheint eine Monocarbon-säure zu entstehen, deren Isolirung nicht schwierig sein dürfte. Erhitzt man ein Pröbchen der Dicarbon-

das bei 270 mm Druck von 341—342° übergang (Th. g. i. D.) und in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte.

Die Base wird zweckmässig aus Ligoïn oder Alkohol umkrystallisirt. Sie stellt Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85° dar.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$ Proc.: N 12.73; gef. Proc.: 12.77.

3. Darstellung aus Benzoylaldehyd.

Claisen und Fischer¹⁾ erhielten bei der Condensation des Benzoylaldehyds mit Phenylhydrazin das Diphenylpyrazol vom Schmelzpunkt 55°.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches konnten wir nur die Bildung des isomeren 1, 3-Diphenylpyrazols vom Schmelzpunkt 84° beobachten. Die Ursache dieses Widerspruchs wissen wir nicht anzugeben. Es scheint, dass der Benzoylaldehyd mit dem Phenylhydrazin je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise zu reagiren vermag.

Der nach Claisen's Vorschrift aus dem Natriumsalz frisch bereitete Aldehyd wurde in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin vermischt. Aus der Lösung schied sich nach längerem Stehen eine Substanz in Nadelchen in reichlicher Menge ab, welche nach dem Trocknen der Destillation unterworfen wurde. Das Destillat wurde zur Reinigung nochmals mit Wasserdampf übergetrieben. Es schieden sich dabei schon im Kühler die charakteristischen Kryställchen des 1, 3-Diphenylpyrazols vom Schmelzpunkt 84° ab.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$ Proc.: N 12.73; gef. Proc.: 12.69.

1, 3-Diphenylpyrazolin.

Das 1, 3-Diphenylpyrazol wurde mit Natrium und Alkohol in der bekannten Weise reducirt. Es resultirte ein Oel, aus dem sich allmählich Kryställchen vom Schmelzpunkt 104° abschieden. Die Substanz zeigt in ätherischer Lösung eine blaue Fluorescenz und gibt die bekannte Reaction der Pyrazoline.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$ Proc.: C 81.08, H 6.3; gef. Proc.: C 81.2, 5.97.

3, 5-Diphenylpyrazol.

Zum Vergleich mit den beiden beschriebenen Diphenylpyrazolen haben wir auch das 3, 5-Diphenylpyrazol aus Dibenzoylmethan und Hydrazinhydrat dargestellt.

säure auf 190°, so schmilzt sie unter lebhafter Kohlensäureabgabe. Kühlt man nun, wenn die Kohlensäureentwicklung nachlässt, so erstarrt die Schmelze, schmilzt dann bei erneutem Erhitzen wieder gegen 192°, und giebt bei ca. 250° nochmals lebhaft Kohlensäure ab.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1138.

Aequivalente Mengen beider Verbindungen werden in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach kurzem Aufkochen erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallmagma. Nach dem Absaugen der Krystalle kann aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasserzusatz noch eine kleine Menge derselben Verbindung abgeschieden werden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Diphenylpyrazol destillirt bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt. Um den Siedepunkt bestimmen zu können, destillirten wir es bei einem Druck von 155 mm. Es ging bei 336° über (347° Th. g. i. D.). Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch. Schmelzpunkt 200° (unscharf).

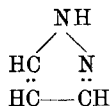
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$ Proc.: C 81.8, H 5.45, N 12.73; gef. Proc.: C 81.6, H 5.7, N 12.9.

Für das 3,5-Diphenylpyrazol sind zwei Concurrrenzformeln denkbar:



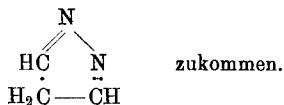
Die Pyrazolinreaction zeigt die Verbindung nicht.

1) Die allgemein für das Pyrazol übliche Formel



ist experimentell nicht sicher erwiesen.

Sie kommt dem Pyrazolkern zweifellos in allen den Pyrazolderivaten zu, welche sich von primären Hydrazinen ableiten. Dem Pyrazol selbst könnte sehr wohl die symmetrische Formel



Diese Constitutionsfrage des Pyrazols dürfte sich experimentell lösen lassen durch den Nachweis der Identität oder Isomerie der 3-Pyrazolderivate mit den entsprechenden 5-Pyrazolderivaten.

Ist z. B. das 3-Phenylpyrazol verschieden vom 5-Phenylpyrazol, so kommt dem Pyrazol zweifellos die unsymmetrische Formel zu. In der symmetrischen Form sind die Stellen 3 und 5 gleichwerthig.

Ich bin gemeinsam mit Hrn. Wenglein damit beschäftigt, diese Frage experimentell zu untersuchen.

Knorr.