

## 52. Ed. Buchner und M. Fritsch: Ueber 4-Phenylpyrazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte Mittheilungen L. Knorr's über verschiedene Pyrazolderivate geben Anlass, in dieser und der nächstfolgenden Abhandlung zwei am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole zu beschreiben, obwohl deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die Synthese beider Basen gelingt mittels Diazoessigester, der sich an ungesättigte Säureester mit doppelter Kohlenstoffbindung unter Entstehen von Pyrazolinabkömmlingen, an Ester mit dreifacher Kohlenstoffbindung unter Entstehen von Pyrazolderivaten anlagert. Die Beweise für diesen Verlauf der Additionsreactionen sind in einer Mitte December vorigen Jahres an die Redaction der »Ann. d. Chem.« eingesandten Mittheilung ausführlich besprochen.

Durch Einwirkung von Diazoessigester auf Zimmtsäureester erhält man einen Phenylpyrazolindicarbonsäureester, aus dessen Säure einerseits Phenylpyrazolin, andererseits durch Destilliren des Silbersalzes freies Pyrazol zugänglich sind; auch lässt sich der Pyrazolinester mit Hilfe von Brom direct zum entsprechenden Phenylpyrazoldicarbonsäureester oxydiren. Phenylpropionsäureester und die Diazoverbindung geben gleichfalls einen Phenylpyrazoldicarbonsäureester, welcher sich aber von der eben erwähnten Verbindung wesentlich unterscheidet und nach Verseifen und Abspalten der Kohlensäure ein anderes Phenylpyrazol liefert. Aus  $\alpha$ -Bromzimmtester und Diazoessigester entsteht zunächst ein Brompyrazolinderivat, welches aber schon beim Verseifen unter Abspaltung von Bromwasserstoff in dieselbe Phenylpyrazoldicarbonsäure übergeht, deren Synthese bei Anwendung von Phenylpropiolester erfolgt.

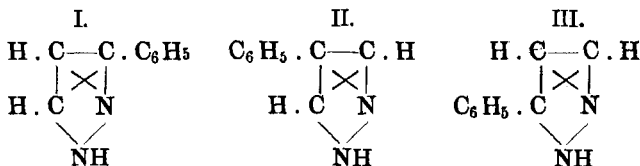
Am Kohlenstoff substituirte Phenylpyrazole sind drei denkbar<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Die angewandten Symbole zeigen im Pyrazolring Diagonalbindungen, wodurch die Benzol ähnliche Festigkeit und der grosse Unterschied hierin gegenüber Dihydrobenzol-, Pyrazolin- und Pyrrolringen, welchen nur periphere Doppelbindungen zukommen, angedeutet werden soll.

L. Knorr, diese Berichte 26, 116, hält die Existenz einer Imidogruppe im freien Pyrazol für experimentell nicht sicher erwiesen. Die von mir beschriebene Silberverbindung der Base (diese Berichte 22, 2166), sowie deren Verhalten gegen Jodmethyl dürften schwerlich durch eine andere Annahme erklärt werden können.

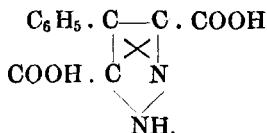
Auf die von Knorr, l. c. S. 102, erwähnte Thatsache, dass Pyrazol selbst die sog. Pyrazolreaction nicht giebt, habe ich schon, diese Berichte 22, 847, hingewiesen.

Buchner.



Ein 4-Phenylpyrazol nach Knorr's Nomenclatur (Formel II) ist die Base aus Phenylpropiolester; denn deren Dicarbonsäure giebt bei der Resorcinschmelze kein Fluoresceïn, enthält also die Carboxyle nicht in benachbarter Stellung. Die Formeln I und III unterscheiden sich nur durch die Lage des Phenylrestes zur Imidogruppe. Welche von beiden der Base aus Zimmtester zukommt, ist experimentell nicht entschieden. Da aber eine gewisse Anziehung zwischen Phenyl- und Imidogruppe bestehen wird, dürfte sich synthetisch leichter ein Körper bilden, der vom 5-Phenylpyrazol (Formel III) derivirt. Die Dicarbonsäure des Phenylpyrazols aus Zimmtester giebt sehr deutliche Fluoresceïnreaction.

4-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonsäure,



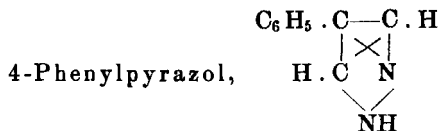
Die Vereinigung von Diazoessigmethylester mit Phenylpropiolester sowohl als mit  $\alpha$ -Bromzimmt säuremethylester (vorher bei gewöhnlichem Drucke fractionirt) erfolgt bei andauerndem Erhitzen auf 80—90° ohne Gasentwicklung; man erhält ein gelbes, dickflüssiges Oel, welches im ersten Falle den 4-Phenylpyrazoldicarbonsäureester, im zweiten aber einen Brompyrazolinester repräsentirt. Die Ester selbst wurden nicht weiter untersucht, sondern direct mit Alkalien verseift, wobei beide dieselbe 4-Phenylpyrazoldicarbonsäure lieferten. Beim bromhaltigen Ester war also mit der Verseifung gleichzeitig Bromwasserstoffabspaltung eingetreten, welche sich trotz einiger modificirten Versuche nicht verhindern liess.

4-Phenylpyrazoldicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadelchen, die nur durch Aufnehmen in absolutem Aether von hartnäckig anhaftenden anorganischen Salzen getrennt werden können. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 243°. Wird von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen. Giebt keine Fluoresceïnreaction.

Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$  Proc.: C 56.9, H 3.45, N 12.1; gef. Proc.: C 57.0, H 3.7, N 12.0.

Kalksalz. Aus dem neutralen Ammonsalz durch Calciumacetat erhalten. Krystallisirt aus heissem Wasser mit 4 Mol. Krystallwasser, welche erst bei 200° entweichen.

Ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4Ca + 4aq$  Proc.:  $H_2O$  21.05; gef. 21.6; ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4Ca$  Proc.: Ca 14.8; gef. Proc.: Ca 14.6.



Entsteht beim Erhitzen der Dicarbonsäure auf  $250-270^{\circ}$  unter Entwicklung von Kohlensäure und destillirt zwischen  $280$  und  $290^{\circ}$  als gelbliches, bald in Nadeln erstarrendes Oel über. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigt es den Schmelzpunkt  $78^{\circ}$ . Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag. Ist schwer verbrennlich.

Ber. für  $C_9H_8N_2$  Proc.: C 75.0, H 5.6, N 19.4; gef. Proc.: C 74.5, 74.5, H 5.5, 5.6, N 19.3.

Chlorhydrat,  $C_9H_8N_2 \cdot HCl$ . Bildet aus der Aetherlösung der Base durch Salzsäuregas gefällt ein feines, farbloses Krystallpulver. Schmelzpunkt  $144-145^{\circ}$ .

Ber. für  $C_9H_8N_2Cl$  Proc.: Cl 19.8; gef. Proc.: Cl 19.6.

Chloroplatinat,  $(C_9H_8N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid in schwerlöslichen, sehr hellgelben Prismen. Sintert bei  $193^{\circ}$  unter geringer Zersetzung, wird darauf wieder fest, um bei etwa  $218^{\circ}$  von neuem zu schmelzen. Enthält bei  $100^{\circ}$  getrocknet 2 Mol. Krystallwasser, welche nicht direct bestimmt werden können.

Analyse (bei  $100^{\circ}$  getrocknet): Ber. für  $(C_9H_8N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 2aq$  Proc.: Pt 26.5; gef. Proc.: Pt 26.55, 26.5.

Benzoylphenylpyrazol,  $C_9H_7N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Nach der Methode von Schotten und Baumann zunächst als schweres, wasserhelles Oel erhalten. Bildet farblose Nadelchen. Schmelzpunkt  $57$  bis  $59^{\circ}$ .

Ber. für  $C_9H_7N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  Proc.: N 11.3; gef. Proc.: N 11.25.

**53. Ed. Buchner und H. Dessauer: Ueber 5-Phenylpyrazol<sup>1)</sup>.**  
[Aus dem chem. Labor. der Akademie der Wissensch. zu München; mitgetheilt von Ed. Buchner.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Zimmtester und Diazoessigester vereinigen sich bei  $100^{\circ}$  zu einem krystallinischen Additionsproduct, welches früher als Zimmtdiazoessigester beschrieben wurde<sup>2)</sup>. Der Körper ist

<sup>1)</sup> Wie in der vorstehenden Mittheilung bereits erörtert, kann dieser Verbindung auch die Formel eines 3-Phenylpyrazols zukommen, doch ist obige Annahme wahrscheinlicher.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2643. Vgl. a. H. Dessauer, Dissert., München 1892.