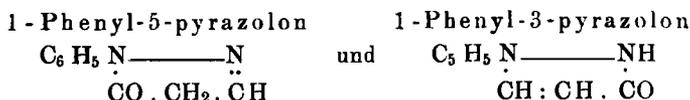


74. Friedrich Stolz: Ueber 1-Phenylpyrazolon.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Um einer drohenden Verwirrung in dem Gebiete der Pyrazolone vorzubeugen, glaube ich folgende Auseinandersetzungen veröffentlichen zu sollen.

Wir unterscheiden nach der von Knorr eingeführten Nomenclatur:

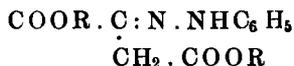


Das 1-Phenyl-5-pyrazolon, Schmp. 118°, entsteht:

1. Aus Dicarboxylglutaconsäureester und Phenylhydrazin nach Ruhemann und Morell (Journ. chem. soc. 1892, 1, 791).

2. Aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol, welches Walker (Am. Chem. Journ. 15, 576) aus Oxalessigätherhydrazon durch Wasserabspaltung, darauf folgende Verseifung und Kohlensäureabspaltung hergestellt hat. Walker beschreibt es als Oel; ich erhielt es in Krystallen vom Schmp. 34—35°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure unter Druck liefert es nach meiner Beobachtung 1-Phenyl-5-pyrazolon vom Schmp. 118°.

Dass das auf diesem Wege erhaltene Pyrazolon ein 5-Pyrazolon ist, kann nicht zweifelhaft sein, denn es entsteht ja aus dem Hydrazon:



Das 1-Phenyl-3-pyrazolon, Schmp. 153°, entsteht:

1. Aus 1-Phenylpyrazolin durch successive Behandlung mit Brom, alkoholischem Kali, conc. Salzsäure und Natriumamalgam (Fischer und Knoevenagel, Ann. d. Chem. 239, 194).

2. Aus 1-Phenyl-3-pyrazolidon, aus β -Jodpropionsäure und Phenylhydrazin nach Böhringer D. R.-P. 53834 hergestellt, durch Oxydation.

3. Aus β -Chlormilchsäureäther und Phenylhydrazin (Pfleger und Krauth, D. R.-P. 71253).

Dass nach den beiden letzten Bildungsweisen 3 Pyrazolone entstehen, war a priori wahrscheinlich, denn man durfte annehmen, dass β -Jodpropionsäure und β -Chlormilchsäure in derselben Weise mit Phenylhydrazin reagieren, wie β -Brombuttersäure, und von dieser hat ja Lederer¹⁾ nachgewiesen, dass sie in 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 45, 83.

zolidon und weiter in 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon und ein isomeres Autipyryn übergeführt werden kann.

Nach Fischer und Knövenagel wie nach Böhringer habe ich die Pyrazolone zum directen Vergleich hergestellt; ihre Identität ergibt sich aus ihrem gleichen Schmelzpunkt, der sich auch nicht ändert, wenn man die beiden Präparate mischt. Methylirt liefern sie beide das 1-Phenyl-2-methyl-3-pyrazolon vom Schmp. 119° (Böhringer findet 120°); es ist natürlich verschieden von dem 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon, Schmp. 117°, das ich aus dem 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäther von Wislicenus¹⁾ durch Methyliren, Verseifen und folgende Abspaltung von Kohlensäure dargestellt habe (D. R.-P. 69883).

Wie lassen sich mit diesen festgestellten Beziehungen die neuesten Angaben von v. Rothenburg (diese Berichte 26, 2974) vereinigen?

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass in denselben Irrthümer enthalten sind.

Nach v. Rothenburg entsteht aus Acrylsäure und Phenylhydrazin ein Phenylpyrazolon, das oxydirt ein Phenylpyrazolon vom Schmp. 154—155° liefert; diesem wird die Constitution eines 1-Phenyl-5-pyrazolons zugeschrieben und es wird identisch erklärt:

1. Mit dem Einwirkungsproduct von salzsaurem Phenylhydrazin auf Natriumformylessigäther.

2. Mit dem Phenylpyrazolon aus Chlormilchsäureester.

3. Mit dem Reactionsproduct von Phenylhydrazin und Propion- säureäther.

Hierzu muss ich bemerken:

1. Dass 1-Phenyl-5 pyrazolon nicht den Schmp. 154—155° besitzt, dass dieser Schmelzpunkt vielmehr das Vorliegen von 1-Phenyl-3-pyrazolon wahrscheinlich und für mich gewiss macht.

2. Dass das auch von mir hergestellte Pyrazolonderivat aus Formylessigäther²⁾ weder 1-Phenyl-5-pyrazolon noch 1-Phenyl-3-pyrazolon, sondern eine Verbindung von unbekannter Constitution ist; in ihr scheint ein Ester vorzuliegen, denn sie wird leicht durch Alkalien oder Säuren verseift.

Aus seinem Phenylpyrazolon (Schmp. 154—155°) glaubt v. Rothenburg das 1-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon hergestellt zu haben. Dies ist indessen nicht wohl möglich, denn das Phenylpyrazolon vom Schmp. 153° reagirt nicht mit salpetriger Säure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 326.

²⁾ Uebrigens entsteht die Verbindung nicht mit salzsaurem Phenylhydrazin, wie v. Rothenburg citirt, sondern das mit essigsäurem Phenylhydrazin erhaltene Hydrazon des Formylessigäthers geht durch Kochen mit Toluol in das Pyrazolonderivat über.

Das 1-Phenyl-5-pyrazolon unterscheidet sich durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid (Bildung von Pyrazolblau), gegen salpetrige Säure (Bildung von Isonitrosopyrazolon), gegen Diazobenzol (Bildung von Benzolazophenylpyrazolon) charakteristisch von dem 1-Phenyl-3-pyrazolon, welches alle diese Reactionen nicht giebt.

Danach kann also auch 1-Phenylpyrazolon-4-azobenzol nicht aus dem Phenylpyrazolon vom Schmp. 154—155° entstanden sein und die betreffende Angabe von v. Rothenburg muss auf einem Irrthum beruhen.

Ich glaube folgende Erklärung für die nicht in Uebereinstimmung zu bringenden Angaben v. Rothenburg geben zu können. Wahrscheinlich entstehen bei der Umsetzung des Phenylhydrazins mit Acrylsäure beide Phenylpyrazolidone und durch Oxydation derselben beide Phenylpyrazolone; nur das 1-Phenyl-3-pyrazolon (Schmp. 153°) wurde isolirt und die Umsetzungen mit salpetriger Säure und Diazobenzol wurden mit einem Gemenge der Pyrazolone ausgeführt, dann ist die Bildung des Isonitroso- und Benzolazo-Phenylpyrazolons zu verstehen.

Dass Acrylsäure in zweierlei Weise mit Phenylhydrazin reagirt, wäre nicht auffallend, da ja nahe verwandte Verbindungen wie Crotonsäure und Zimmtsäure die Reactionsfähigkeit in beiden Richtungen zeigen: Zimmtsäure giebt 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon (Knorr, diese Berichte 20, 1107), Crotonsäure dagegen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon (Knorr und Duden, diese Berichte 25, 759). Ebenso giebt ja auch Acetylendicarbonsäure die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure (Buchner, diese Berichte 22, 2929), Propiolsäure dagegen nach v. Rothenburg (diese Berichte 26, 2974) Phenylpyrazolon vom Schmp. 154—155°, also 1-Phenyl-3-pyrazolon.

Höchst a. M. Versuchslaboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

75. Giacomo Ciamician und P. Silber:

Ueber die Constitution des Cotoïns.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach Beendigung unserer Studien über die in der Paracotorinde vorkommenden krystallinischen Bestandtheile haben wir die Untersuchung der in der wahren Cotorinde enthaltenen Körper, die nach Jobst und Hesse aus Coton: $C_{22}H_{18}O_6$ und Dicotoin: $C_{44}H_{34}O_{11}$, bestehen, aufgenommen. Indem wir in einer künftigen Mittheilung noch eingehend auf dies sogenannte »Dicotoin« zurückzukommen denken, wollen wir heute nur über das erstere berichten.