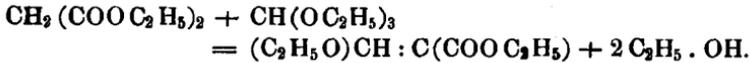


9. L. Claisen und E. Haase: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethoxymethylenmalonsäureäther.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

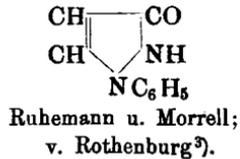
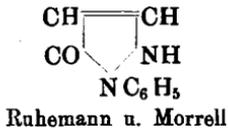
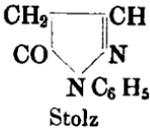
(Eingegangen am 10. Januar.)

Wie der Eine von uns¹⁾ vor Kurzem gezeigt hat, kann Malonsäureäther mit Orthoameisensäureäther leicht zu Aethoxymethylenmalonsäureäther verbunden werden:

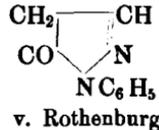
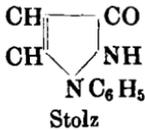


Diesen Aether haben wir nun mit Phenylhydrazin behandelt und sind dabei in letzter Instanz zu dem Phenylpyrazolon vom Schmp. 118⁰ gelangt, über dessen Constitution sich während des verflossenen Jahres ein Meinungsaustrausch zwischen den HH. Stolz, v. Rothenburg und Ruhemann und Morrell entsponnen hat²⁾. Folgendes sind die Formeln, welche für diesen Körper und sein Isomeres vom Schmp. 153⁰ (154⁰) vorgeschlagen worden sind:

I. Phenylpyrazolon, vom Schmp. 118⁰:



II. Phenylpyrazolon, vom Schmp. 153⁰ (154⁰):

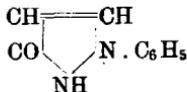


Während also Stolz den Körper vom Schmp. 118⁰ für (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon und den bei 153⁰ schmelzenden für (1)-Phenyl-(3)-

¹⁾ L. Claisen, diese Berichte 26, 2729.

²⁾ Ruhemann u. Morrell, Journ. Chem. Soc. 61, 793; diese Berichte, 27, 1090; Ruhemann, diese Berichte, 27, 1658; Stolz, diese Berichte, 27, 407; v. Rothenburg, diese Berichte, 26, 2974; 27, 946, 1099, 1265. Eine Uebersicht über die Bildungsweisen der beiden Pyrazolone findet sich in der Mittheilung von Stolz.

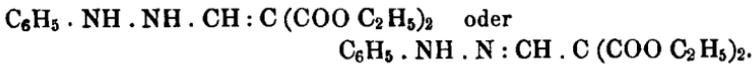
³⁾ v. Rothenburg nennt den Körper (2)-Phenylisopyrazolon; die aus dieser Bezeichnung sich ergebende Formel:



ist natürlich mit der obigen identisch.

pyrazolon hält, wird durch v. Rothenburg genau die umgekehrte Ansicht vertreten. Nach dem Folgenden können wir nicht umhin, die Auffassung von Stolz für die richtige zu halten.

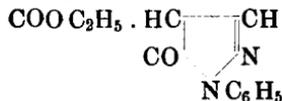
1. *Phenylhydrazid oder Phenylhydrazon.*



Wenn Aethoxymethylenmalonsäureäther unter Eiskühlung allmählich mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt wird, so findet spontane Erwärmung und nach wenigen Minuten Erstarren zu einem gelbgefärbten und aus kleinen Täfelchen zusammengesetzten Krystallkuchen statt. Man verreibt mit etwas Aether, saugt ab und wäscht noch einige Male mit Aether nach, wodurch man die Verbindung rein weiss erhält. Die Ausbeute beträgt etwa 110 pCt. vom Gewicht des Ausgangskörpers; aus dem abgesaugten Aether scheidet sich beim Abdunsten noch ein Theil der Substanz in grösseren Tafeln ab. Der Körper schmilzt bei 112°; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther) ist er ziemlich leicht, in Aether schwieriger löslich. Die Analyse der aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$:

Analyse: Ber. Procente: C 60.43, H 6.48, N 10.07.
Gef. » » 60.52, 60.33, » 6.58, 6.60, » 10.43, 10.28.

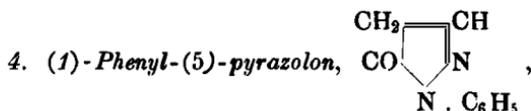
2. *Phenyl-(5)-pyrazolon-(4)-carbonsäureäther¹⁾*



68 g der vorherbeschriebenen Verbindung wurden im Oelbad langsam auf 170° erhitzt und die Temperatur während einer halben Stunde bei 170—175° constant gehalten. Es ging Alkohol über, dessen Menge 9.5 g betrug, während sich für die Abspaltung von einem Molekül $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ 11.2 g berechnen. Das noch flüssige Reactionsproduct wurde in das 4—5fache Volumen abgekühlten Alkohols eingetragen und mit Soda-lösung in starkem Ueberschuss versetzt. Bald begann die Abscheidung eines gelbgefärbten und in Nadeln krystallisirenden Natrium-salzes, welches, nachdem dem Brei noch etwas Wasser zugefügt worden war, nach 12 Stunden abgesaugt wurde. Die Menge davon betrug 62 g. Nach einigem Auswaschen mit Aether war das Salz nur schwach gelb gefärbt. Zur Reinigung wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus es sich beim Erkalten in schönen glänzenden Nadeln abschied.

¹⁾ Identisch mit der von Ruhemann und Morrell aus Dicarboxyl-glutaconsäureäther erhaltenen Verbindung.

Das



kann direct aus dem Carbonsäureäther dargestellt werden, indem man denselben in so viel wässriger Natronlauge löst, dass auf 1 Molekül des Aethers mindestens 3 Moleküle Natronlauge vorhanden sind. Die Lösung wird einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit Salzsäure gefällt. Hierauf erwärmt man weiter, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist. Beim Erkalten scheidet sich das Pyrazolon als weiche Masse ab, welche aber bald, namentlich beim Zusammenbringen mit etwas Aether, krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wurde der Körper aus wenig Essigäther in der Wärme umkrystallisirt und so in farblosen flachen Prismen und Täfelchen vom Schmelzpunkt 118—119° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » » 67.43, » 5.03, » 17.71.

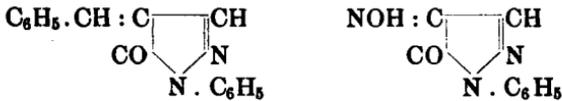
Auch dadurch, dass man den Aether mit der 3fachen Menge rauchender Salzsäure einige Stunden auf 100° im Einschmelzrohr erhitzt, kann das Pyrazolon leicht gewonnen werden. Beim Oeffnen entweicht Chloräthyl und Kohlensäure und aus der salzsauren Lösung, wenn man sie im Vacuum über Aetzkali verdunsten lässt, scheidet sich lange weisse Nadeln aus, welche das Chlorhydrat des Pyrazolons sind. Dieses Salz schmilzt bei 165°; es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin; aus der wässrigen Lösung scheidet Alkalicarbonat das freie Pyrazolon ab. Im Vacuum entlässt es einen Theil der Salzsäure. Es besitzt die Formel C₉H₈N₂O . HCl.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.06.

Gef. » » 17.63.

Im Verhalten stimmt das Pyrazolon völlig mit dem Knorr'schen (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon überein. In Mineralsäuren wie in Alkalien ist es leicht löslich, beim Erwärmen beträchtlich auch in Alkalicarbonaten. Mit Eisenchlorid zeigt es sehr schön die Knorr'sche Pyrazolblaufarberaction¹⁾. Mit Benzaldehyd giebt es eine Benzalverbindung und mit salpetriger Säure ein Isonitrosoderivat:

¹⁾ Die Reaction ist hier wie in anderen Fällen am besten so auszuführen, dass man eine sehr geringe Menge des Pyrazolons in einigen Cubikcentimetern siedenden Wassers löst und der heissen Lösung vorsichtig sehr verdünnte Eisenchloridlösung (höchstens 4 procentig) zufügt. Je nach der angewandten Menge entsteht entweder direct oder nach weiterem Zutropfen ein dunkelblauer Niederschlag, der beim Schütteln mit Chloroform von letzterem gelöst wird. Das aus dem obigen Pyrazolon entstehende Blau ist violetter als das aus dem Phenylmethylpyrazolon.



Zur Darstellung der ersteren wird ein äquimoleculares Gemisch von Benzaldehyd und dem Pyrazolon einige Minuten über freier Flamme erhitzt; beim Erkalten findet Erstarren zu einer röthlichen Krystallmasse statt, welche man aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet röthlichgelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 170°.

Analyse: Ber. Procente: C 77.42, H 4.84, N 11.29.

Gef. » » 77.31, » 4.98, » 11.43.

Die Isonitrosoverbindung fällt als gelber Krystallbrei aus, wenn eine Lösung des Pyrazolons in verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung mit Natriumnitrit versetzt wird. Aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt der Körper in zarten, orangegelben Nadeln, welche bei 160° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkalien und zeigt nicht die Liebermann'sche Nitroso-reaction.

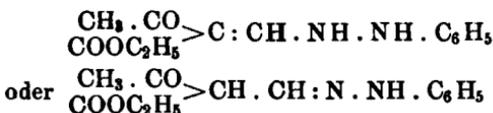
Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 3.71, N 22.22.

Gef. » » 57.18, » 3.81, » 22.60.

Es verbleibt nun noch zu zeigen, dass die im Vorigen angenommenen Formeln die einzig zulässigen sind. Die Bildung von 1-Phenyl-3-Pyrazolon wäre nur denkbar unter der Voraussetzung, dass die Umsetzung zwischen Phenylhydrazin und Aethoxymethylenmalonsäureäther, statt in der von uns angenommenen Weise nach einer der folgenden Gleichungen erfolgt, von denen die zweite von vornherein als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden muss:

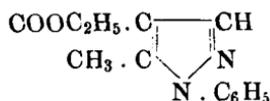
1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HN}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$
 $= \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{N} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}.$
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $= \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}.$

Um den Einwand, dass die Bildung des Phenylhydrazids nach einer von diesen beiden Gleichungen erfolgt, zu entkräften, haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethoxymethylenacetessigäther und auf Aethoxymethylenacetylaceton untersucht¹⁾ und festgestellt, dass in beiden Fällen die Umsetzung genau so erfolgt, wie wir es für den Aethoxymethylenmalonsäureäther angenommen haben. Aus dem Acetessigätherderivat entsteht eine Verbindung, die nur die Formel

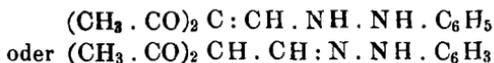


¹⁾ Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchung wird später an anderem Orte berichtet werden.

besitzen kann, da sie durch weitere Wasserabspaltung in (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol-(4)-carbonsäureäther

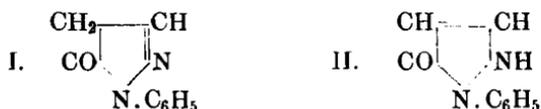


übergeht. Ebenso konnte für das Phenylhydrazinderivat des Aethoxymethylenacetylacetons die Formel

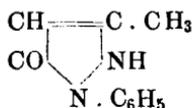


sicher bewiesen werden. Hiernach darf es als ausgeschlossen gelten, dass die an erster Stelle beschriebene Verbindung eine andere als die von uns behauptete Constitution besitzt und daraus folgt dann von selbst, dass in dem Pyrazolon die Phenylimidogruppe dem Carbonyl benachbart sein muss.

Nachdem so die v. Rothenburg'sche Formel widerlegt ist, verbleibt noch die Auswahl zwischen der Stolz'schen Formel (I) und derjenigen von Ruhemann und Morrell (II):



Die Letztgenannten stützen sich bei Aufstellung ihrer Formel lediglich auf die Synthese, ohne das Verhalten des Körpers zu berücksichtigen, das, wie wir gezeigt haben, demjenigen des Knorr'schen Methylphenylpyrazolons so vollkommen analog ist, dass man beide Körper als gleichartig constituirt betrachten muss. Somit mündet der ganze Streit in die Frage nach der Constitution des Knorr'schen Pyrazolons. Wenn Ruhemann und Morrell einwandfrei, d. h. nicht bloß aus der Synthese, sondern auch aus dem Verhalten, nachweisen, dass letzteres die Formel:



besitzt, wird man gewiss auch ihrer Formel für das einfache Pyrazolon zustimmen. So lange dieser Beweis aber noch aussteht, wird man die Knorr'sche und die Stolz'sche Formel, als besseren Ausdruck für das Gesammterhalten der beiden Körper, entschieden bevorzugen.

Der Synthese allein darf bei der Beurtheilung der Constitution ringförmiger Verbindungen keine so weitgehende Bedeutung beigegeben werden, dass man aus ihr die Existenz von Nebenformen folgert, für deren Annahme sonst kein Grund vorliegt. Nach dem

