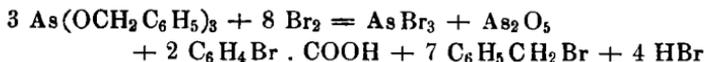


Der Arsenigsäuretribenzylester bildet eine gelbe dicke Flüssigkeit, die den Geruch des Benzylalkohols besitzt und mit Wasser in diesen Alkohol und Arsentrioxyd zerfällt.

Brom wirkt auf den Ester energisch ein, indem sich zum Theil feste, zum Theil flüssige Reactionsproducte bilden, deren nähere Untersuchung ergab, dass sie aus Brombenzoësäure, Benzylbromid, Arsensäure und Arsentribromid bestanden. Die Einwirkung lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

Auf die Natriumverbindung des Brenzcatechins wirkt Arsentrichlorid ebenfalls lebhaft ein, indem eine feste, wie es scheint noch chlorhaltige Verbindung entsteht. Mit der Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt.

Rostock, im März 1895.

### 139. Friedrich Stolz: Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese.

(Eingegangen am 28. März.)

Unter diesem Titel bringt von Rothenburg in seiner Abhandlung über »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe« (Journ. f. prakt. Chem. 51, 159) neue durch nichts begründete Behauptungen ohne experimentelle Belege. Er erklärt auch jetzt noch das 1-Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154° für 1-Phenyl-5-pyrazolon und bestreitet auch jetzt noch, dass das Phenylpyrazolon vom Schmp. 118°, das ich aus Oxalessigätherhydrazon, bezw. aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol dargestellt habe, das 1-Phenyl-5-pyrazolon sei, *da die Gewinnung auf einem Wege geschehe, der keinen Schluss auf die Constitution zulasse.* Die Frage v. Rothenburg's: »Warum schliesslich hat Stolz aus Oxalessigäther und Phenylhydrazin nicht 1-Phenylpyrazolon auf demselben Wege dargestellt, auf dem ich (v. Rothenburg) das Pyrazolon selbst mittels Hydrazinhydrat gewann?« ist durch die Abhandlung von Claisen und Haase<sup>1)</sup> beantwortet und zwar zu Ungunsten der Auffassung v. Rothenburg's. Diese beiden Forscher haben meine mehrfach begründete Auffassung des Phenylpyrazolons vom Schmp. 118° als der eines 1-Phenyl-5-pyrazolon bestätigt.

Wenn v. Rothenburg die beiden 1-Phenylpyrazolone vom Schmp. 118° und 154° in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 35.

gegen Diazobenzolchlorid und gegen heisse verdünnte wässrige Eisenchloridlösung mit dem Knorr'schen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon verglichen hätte, so wäre er nicht einen Augenblick im Zweifel gewesen, welches von beiden das niedrige Homologe des Knorr'schen Pyrazolons ist. Meine Aufgabe ist es somit weniger, meine Auffassung über die Constitution der Phenylpyrazolone zu begründen, als zu zeigen, wie die falschen Schlüsse v. Rothenburg's entstehen konnten.

v. Rothenburg bezweifelt meine Angabe, dass der Körper aus Formylessigäther nicht 1-Phenylpyrazolon sei, was ich nicht genügend begründet habe. Doch hat Hr. v. Rothenburg keineswegs die Identität beider festgestellt. Dieses Pyrazolon ist von mir im Jahre 1890 dargestellt worden und ein directer Vergleich mit dem Phenylpyrazolon vom Schmp.  $154^{\circ}$  zeigte ebenso wie seine Zusammensetzung ihre totale Verschiedenheit. Nebenbei bemerkt ist es Hrn. v. Rothenburg selbst nicht gelungen, vom Formylessigäther und Hydrazinhydrat zum einfachsten Pyrazolon zu kommen<sup>1)</sup>. Bei seiner Pyrazolonsynthese aus Propiolsäureäther und Hydrazinhydrat<sup>2)</sup> konnte v. Rothenburg bei dem Reactionsproduct weder den charakteristischen Geruch des Pyrazolons wahrnehmen, noch das erwartete Pyrazolon selbst isoliren. Er begnügt sich mit der Beschreibung des Isonitrosopyrazolon-silbersalzes und des Pyrazolon-*p*-azotoluols.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Propiolsäureäther. Buchner hat gezeigt<sup>3)</sup>, dass Acetylendicarbonsäureäther sich mit Phenylhydrazin direct zum Hydrazon des Oxalessigäthers verbindet, welches dann durch Alkoholabspaltung in Phenylpyrazoloncarbonsäureäther übergeht. Tetrolsäureäther liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon: es muss also intermediär das Hydrazon des Acetessigäthers gebildet worden sein. Ganz ebenso wird Propiolsäureäther mit Phenylhydrazin das Hydrazon des Formylessigäthers geben, dessen Condensation zum 1-Phenyl-5-pyrazolon aber bis jetzt nicht gelungen ist. Der aus Formylessigäther erhaltene Körper lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel  $C_{23}H_{22}N_4O_4$  stimmen; er lässt sich, wie ich schon (diese Berichte 27, 408) angegeben habe, durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien verseifen: man erhält so eine Carbonsäure von der Zusammensetzung  $C_{21}H_{18}N_4O_4$ . Dieser Ester besitzt die Eigenschaft sich mit Diazobenzol zu verbinden. Man erhält eine orangerothe Benzolazoverbindung, die aus Spirit in feinen Nadelchen krystallisirt und bei  $147^{\circ}$  schmilzt. Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{15}H_{12}N_4O$ . Diese Substanz ist identisch mit dem von Knorr<sup>4)</sup>

1) Diese Berichte 25, 3441.

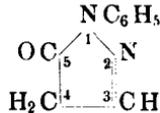
2) Diese Berichte 26, 1722.

3) Diese Berichte 22, 2929.

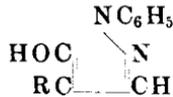
4) Diese Berichte 21, 1204.

und von Will<sup>1)</sup> schon beschriebene 1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon, das ich mir zum Vergleich direct aus dem 1-Phenyl-5-pyrazolon vom Schmp. 118<sup>o</sup> dargestellt habe.

Dieses merkwürdige Verhalten des Pyrazolons aus Formylessigäther wird, wie auch seine Constitution, durch Folgendes erklärt. Die 5-Pyrazolone von der Form

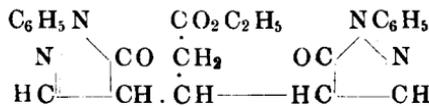


kuppeln sich mit Diazobenzol zu 4-Benzolazopyrazolonen. Ist aber in Stellung (4) ein Wasserstoffatom durch ein Radical ersetzt, so hört die Kuppelungsfähigkeit auf, da das Pyrazolon nicht mehr in Phenolform mit freier Ortho-Stellung reagiren kann, nach folgender Formel:



1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-pyrazolon und Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon geben keine Benzolazoverbindung. Versetzt man aber eine alkalische oder essigsäure Lösung von Methylendi-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon<sup>2)</sup> mit Diazobenzolchlorid, so erhält man sofort einen gelbrothen Niederschlag, der aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon besteht. Es wird also in diesem Falle Formaldehyd abgespalten. Derselbe Vorgang findet statt bei Anwendung des Aethyliden- und Benzylidendipyrazolons; es tritt dann gleichzeitig der Geruch nach Acetaldehyd, bezw. nach Benzaldehyd auf. Auch das Isopropylendi-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon<sup>3)</sup> liefert Benzolazopyrazolon; das Filtrat wurde destillirt, im Destillat konnte durch *o*-Nitrobenzaldehyd (Bildung von Indigo) und durch Jod und Soda (Bildung von Jodoform) das abgespaltene Aceton nachgewiesen werden.

Auf Grund dieser Thatsachen glaube ich annehmen zu dürfen, dass der Pyrazoloncarbonsäureäther aus Formylessigäther folgende Constitution besitzt.



Er ist entstanden durch Condensation von 2 Mol. 1-Phenyl-5-pyrazolon mit 1 Mol. Formylessigäther. Für diese Anschauung spricht auch der Umstand, dass in den Toluolmutterlaugen von der Darstellung des Formylessigätherpyrazolons Phenylhydrazin nachzuweisen war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3831.

<sup>2)</sup> Pellizari, Gazz. chem. It. 19, 397.

<sup>3)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 238, 181.

Nach obigen Erörterungen ist der Schluss gerechtfertigt, dass v. Rothenburg zwar nicht 1-Phenyl-5-pyrazolon, wohl aber 1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon<sup>1)</sup> in Händen gehabt hat. Eine Wiederholung seines Versuches, der Condensation von Propiolsäureäther mit Phenylhydrazin, bestätigte diese Ansicht. Das erhaltene Condensationsproduct war weder 1.5- noch 1.3-Phenylpyrazolon, zeigte aber grosse Aehnlichkeit mit dem aus Formylessigäther erhaltenen Körper ohne damit identisch zu sein, indem es ebenso wie dieses mit Diazobenzolchlorid 1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon vom Schmp. 147° gab. Ich bemerke hier nochmals, dass das 1-Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154° mit Diazobenzol nicht reagirt, ebenso wenig mit salpetriger Säure.

Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrylsäure wiederholte ich und zwar erhielt ich ein anderes Resultat als v. Rothenburg. Nach den bisherigen Erfahrungen betreffs der Reaction zwischen Crotonsäure und Zimmtsäure einerseits und Phenylhydrazin andererseits konnte man entweder die Bildung von 1-Phenyl-5-pyrazolidon oder von 1-Phenyl-3-pyrazolon erwarten. Während von Rothenburg aus Acrylsäure und Hydrazinhydrat basisches, nicht saures Pyrazolidon<sup>2)</sup> erhalten hat, bekommt er aus Acrylsäure und Phenylhydrazin 1-Phenylpyrazolidon vom Schmp. 119—121°. Ein Phenylpyrazolidon von diesem Schmelzpunkt, das 1-Phenyl-3-pyrazolidon, ist schon von Böhringer aus  $\beta$ -Jodpropionsäure dargestellt worden (D. P. 53834); es besitzt, wie auch sein aus  $\beta$ -Brombittersäure gewonnenes Homologes, saure Eigenschaften und löst sich leicht in Sodalösung. Beim Arbeiten nach v. Rothenburg's Vorschrift erhielt ich aus den gegen 300° siedenden Antheilen 1-Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154° in sehr geringer Ausbeute. Beim Destilliren trat reichlich Ammoniak auf. Die Reaction verläuft nicht entfernt so glatt wie bei der Einwirkung von Crotonsäure auf Phenylhydrazin. Als ich die Condensation in Toluollösung vornahm, erhielt ich das bisher noch nicht beschriebene 1-Phenyl-5-pyrazolidon vom Schmp. 78°. Denselben Körper habe ich vor einiger Zeit schon dargestellt durch Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureäther auf Natriumformylphenylhydrazin. Er besitzt nur basische, keine sauren Eigenschaften und verhält sich ganz wie sein aus Crotonsäure und Phenylhydrazin gewonnenes Homologes, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon<sup>3)</sup>. Das 1-Phenyl-3-pyrazolidon Schmp. 121° habe ich nicht beobachtet.

<sup>1)</sup> Hat v. Rothenburg zur Darstellung des 1-Phenyl-4-benzolazopyrazolons (diese Berichte 26, 2974) das 1-Phenylpyrazolon aus Acrylsäure oder das aus Propiolsäureäther verwandt?

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 73.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 762.

v. Rothenburg's experimentelles Material<sup>1)</sup> dürfte somit bei weitem nicht ausreichen zur Begründung, dass er die von mir aufgestellte Constitutionsformel der 1-Phenylpyrazolone energisch bekämpfen müsse.

Hr. v. Rothenburg behauptet dann: »Wäre nämlich, wie Stolz annimmt, das Phenylpyrazolon vom Schmp. 118° wirklich das niedrigere Homologe von Knorr's 1-Phenyl-3-methylpyrazolon vom Schmp. 127°, so müssten sich beide auf dem Umwege über ein Phenyläthoxyppyrazol erhalten lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall«.

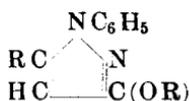
Genau das Gegenteil ist richtig. Dass das 1-Phenylpyrazolon vom Schmp. 118° durch Verseifen mittels concentrirter Salzsäure aus dem 1-Phenyl-5-äthoxyppyrazol entsteht, habe ich schon diese Berichte 27, 407 erwähnt. Ich habe nun auch das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol derselben Behandlung unterworfen und daraus das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon von Knorr, Schmp. 127°, mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften gewonnen. Damit ist auch die fernere Behauptung v. Rothenburg's hinfällig: »Knorr's Pyrazolon (Schmp. 127°) ist, wie bereits bemerkt, verschieden von dem »Phenylmethoxyppyrazol«, das man erhält, wenn man das Phenylhydrazon des Acetessigesters mit sauren Condensationsmitteln behandelt und das gebildete Alkyl-oxypyrazol verseift«. v. Rothenburg beruft sich hier auf eine Beobachtung Walker's<sup>2)</sup>, die, wie ich weiter unten zeigen werde, falsch ist. Walker behandelt nämlich zur Gewinnung von 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol Acetessigätherhydrazon in ätherischer Lösung mit Acetylchlorid und schüttelt nach beendeter Reaction den Aether gründlich mit Säure und Alkali aus. Bei dieser Operation geht — wie ich mich überzeugt habe — das basische Aethoxyppyrazol in die saure Flüssigkeit über und in dem Aether bleibt dann noch ein indifferent oder nur schwach basischer Körper, der von dem Aethoxyppyrazol vollständig verschieden ist. Dieser von Walker für 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol gehaltene Körper ist identisch mit dem von Knorr<sup>3)</sup> beschriebenen 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäther. Walker's »Phenylmethoxyppyrazol« ist 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure. Das reine 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol schmilzt gerade 30° tiefer als Walker angiebt, nämlich bei 38.5°; es wird auch beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert, dagegen durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zu 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon verseift. v. Rothenburg's Behauptung ist somit, da auf falsche Voraussetzung gegründet, hinfällig.

1) Diese Berichte 26, 2974.

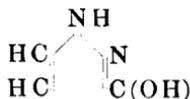
2) Am. Chem. Journ. 16, 438; Diese Berichte 27, Ref. 794.

3) Diese Berichte 20, 1101.

Weiter behauptet v. Rothenburg, die Bildung der Alkyloxy-pyrazole beruhe darauf, dass die Hydrazone  $C_6H_5NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2R$  sich umlagern in  $C_6H_5N \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2R$ , und dass die dann gebildeten unsymmetrischen Hydrazine Wasser abspalten. Das Gegentheil ist der Fall, denn da die Alkyloxy-pyrazole beim Verseifen mit Salzsäure 5-Pyrazolone geben, so ist damit die symmetrische Constitution der Phenylhydraziuverbindungen bewiesen. Die Bildung von



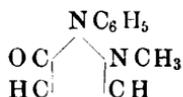
die v. Rothenburg annimmt, steht auch im Widerspruch mit seiner früheren Behauptung <sup>1)</sup>, dass eine vierte denkbare Form des Pyrazolons



ausgeschlossen sei, wie damit (loc. cit. S. 70), dass sich der Acetessigäther gegen die Vergewaltigung seiner Ketonnatur energisch wehrt.

v. Rothenburg schreibt weiter: »Dass sich in saurer Lösung mit Vorliebe das basischere Pyrazol statt des sehr schwach basischen Pyrazolons bildet, ist dabei durchaus nicht wunderbar. Nur unter diesen Voraussetzungen ist es erklärlich, dass man aus Acetessigätherhydrazon nicht (!) Knorr's Pyrazolon vom Schmp. 127° erhält«. Diese »Voraussetzungen« v. Rothenburg's sind durch nichts bewiesen; denn tatsächlich entsteht bei der Einwirkung saurer Condensationsmittel auf Acetessigätherhydrazon, so durch Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, Acetylchlorid, überwiegend Pyrazolon und bedeutend weniger (günstigen Falls 30 pCt.) Alkyloxy-pyrazol. v. Rothenburg's »Voraussetzungen« widersprechen direct seiner früheren Ansicht <sup>2)</sup>: »Die Oxy-pyrazolderivate entstehen nur als Nebenproducte, resp. unter Gewaltmaassregeln«.

Was dann v. Rothenburg über die Constitution des niederen Homologen des Antipyrins, Schmp. 117°, schreibt

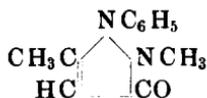


ist vollständig aus der Luft gegriffen und entbehrt jeglicher Begründung. Dasselbe trifft auf folgende Behauptung zu: »Andererseits ergibt

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 68.    <sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 71.

sich, dass das im D. P. 72824 beschriebene Pyrazolonderivat (erhalten durch Methyliren von 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol)

*Pseudoantipyrin*,



sein muss.

Wenn die Schmelzpunkte des 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolons (117°) und des 1-Phenyl-2-methyl-3-pyrazolons (119°) (Böhringer 120°) auch nahe bei einander liegen, so lassen sich doch beide auf das Schärfste unterscheiden. Ich muss wirklich staunen über die Kühnheit, mit der v. Rothenburg, ohne die fraglichen Körper in Händen gehabt zu haben, die Thatsachen falsch interpretirt, nur um sie mit seinen unrichtigen Anschauungen in Einklang zu bringen.

Thatsächlich liefert das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol beim Methyliren Antipyrin, was auch nach der Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon beim Verseifen mit Salzsäure nicht überraschen kann. Und wenn auch Antipyrin und Pseudoantipyrin denselben Schmelzpunkt besitzen, so bietet doch die Unterscheidung zwischen beiden keine Schwierigkeiten, wenn man Folgendes beachtet: 1. das Verhalten gegen salpetrige Säure: Antipyrin giebt blaugrüne Lösung, aus der sich bald grüne Krystalle abscheiden; Pseudoantipyrin giebt eine gelbgrüne Lösung, aus der sich gelbe Oeltropfen abscheiden. Nimmt man beide Versuche gleichzeitig neben einander vor, so ist eine Verwechslung nicht möglich. 2. die Schmelzpunkte der Pikrate liegen um 20° auseinander: Antipyrinpikrat schmilzt bei 188°, Pseudoantipyrinpikrat bei 168°. 3. Beide Antipyrine schmelzen für sich bei 113°; mischt man aber Antipyrin und Pseudoantipyrin zu gleichen Theilen und bestimmt man von diesem Gemenge den Schmelzpunkt, so findet man ihn unscharf und herabgedrückt bis auf 83°. Auf diese Weise lassen sich mit der grössten Leichtigkeit auch die niederen Homologen des Antipyrins unterscheiden.

v. Rothenburg hat in seiner ganzen Abhandlung nicht einen einzigen Beweis für die Constitution der 1-Phenylpyrazolone gebracht, dagegen hat er eine Reihe von Behauptungen aufgestellt, die ebenso viele Irrthümer vorstellen. Somit fällt sein Vorwurf, dass die Bearbeitung des Pyrazolengebietes vom wissenschaftlichen Standpunkte nicht einwandfrei ist, nur auf ihn zurück.

Im Anschluss an obige Auseinandersetzungen bringe ich eine Zusammenstellung über vorerwähnte Pyrazolderivate nebst den nöthig gewordenen Berichtigungen.



wird erhalten durch Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureäther auf Natriumformylphenylhydrazin in Xylollösung und darauf folgendes Verseifen mit Salzsäure unter Benutzung der Vorschrift vom D. P. 74858 oder durch Kochen von molecularen Mengen Acrylsäure und Phenylhydrazin in Toluol. 1-Phenyl-5-pyrazolidon schmilzt bei 78°. Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Wasser und Ligroin; aus letzterem krystallisirt es in feinen Nadelchen. In Säure ist es leicht löslich, nicht in Alkali. Durch Oxydation mit der berechneten Menge Eisenchlorid giebt es 1-Phenyl-5-pyrazolon, mit mehr Eisenchlorid entsteht in Chloroform lösliches Pyrazolonblau.

*1-Phenyl-5-pyrazolon, Schmp. 118°,*

ist erhalten worden:

- a) aus 1-Phenyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure,  
Ruhemann und Morell, Journ. Chem. Soc. 61, 793.  
Claisen und Haase, diese Berichte 28, 35.
- b) aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol, Stolz, diese Berichte 27, 407.
- c) aus 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, Stolz, diese Ber. 28, 41.
- d) aus 1-Phenyl-5-pyrazolidon (siehe oben).

*1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon, Schmp. 147°,*

Will 149°, v. Rothenburg 149°, Knorr 150°

- a) aus dem Osazon der Glyoxalcarbonsäure, Knorr, diese Ber. 21, 1204.
  - b) » » » » » Will, ds. Ber. 24, 400, 3831.
  - c) aus dem Pyrazolon aus Formylessigäther
  - d) » » » » Propiolsäureäther
  - e) » 1-Phenyl-5-pyrazolon
- } durch Diazobenzolchlorid.

Zur Darstellung des Benzolazopyrazolons wurde das Pyrazolon (1-Phenyl-5-pyrazolon wie das Pyrazolon aus Formylessigäther und aus Propiolsäureäther) in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Spirit umkrystallisirt. Das Präparat zu Analyse I wurde aus Formylessigäther, II aus Propiolsäureäther gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente: C 68.18, H 4.54, N 21.22.

Gef. » » 68.5, » 4.9, » 21.8, 21.4.

1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon bildet aus Alkohol krystallisirt orangerothe Nadelchen. Den Schmelzpunkt fand ich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 147°.

*1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol*

wurde zuerst von Walker aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol-3-carbonsäureäther (aus Oxalessigätherhydrazon) dargestellt und<sup>1)</sup> als dunkelrothes Oel beschrieben. Es bildet in reinem Zustande aus Lignoïn krystallisirt grosse farblose Krystalle vom Schmp. 34—35°. Es besitzt basische Eigenschaften und löst sich in verdünnter Salzsäure. Giebt mit concentrirter Salzsäure erhitzt 1-Phenyl-5-pyrazolon; beim Methyiren liefert es 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon.

*1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon*, Schmp. 117°,

erhält man:

- a) aus 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, D. P. 69883.
  - b) aus 1-Phenyl-5-pyrazolon durch Methyiren
  - c) aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol durch Methyiren
- D. P. 77301.

*1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon*, Schmp. 155°.

Zu den vielen bis jetzt bekannten Bildungsweisen des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazopyrazolons kommen noch folgende:

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Methylen-, Aethyliden-, Isopropylen- und Benzyliden-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Das noch nicht beschriebene

*Benzyliden-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*

wurde auf folgende Weise dargestellt.

174 g Phenylmethylpyrazolon und 53 g Benzaldehyd wurden mit 250 ccm Sprit und 100 ccm concentrirter Salzsäure 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann in ein Becherglas gegossen. Nach dem Erkalten wurde die Reactionsmasse abgesaugt, mit Sprit gewaschen und aus Sprit umkrystallisirt. Glänzende Krystalle, die unter Gelbfärbung und Sinterung bei 248° schmelzen. Amorph ist die Substanz in Sprit leicht löslich, krystallinisch erfordert sie Eisessig zum Umlösen.

*1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol*

wurde zuerst von Freer<sup>2)</sup> erhalten durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigäther neben 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Freer lieferte auch den Beweis, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetessigätherhydrazon derselbe Körper entsteht. Er theilte ihm die Formel  $C_{12}H_{14}N_2O$  und fasste ihn als äthylirtes Phenylmethylpyrazolon auf.<sup>3)</sup> Walker<sup>4)</sup> erklärt ihn als 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, verwechselt es aber später mit einem zugleich neben Phenylmethylpyrazolon und Phenylmethyläthoxy-pyrazol

<sup>1)</sup> Am. Chem. Journ. 14, 583.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45, 414 und 47, 236.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 47, 248.    <sup>4)</sup> Am. Chem. Journ. 14, 584.

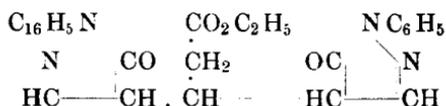
entstehenden dritten Product, mit 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäther.

Man erhält das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol (neben Pyrazolon) am einfachsten nach der Vorschrift vom D. R.-P. 72824.

216 g Phenylhydrazin werden in verdünnter Schwefelsäure (300 g conc. Schwefelsäure zu 2 L Wasser) gelöst. Zu der Lösung lässt man unter gutem Umrühren bei etwa 40° 260 g Acetessigäther einfließen. Nachdem die Reaction beendet ist, wird die Flüssigkeit mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, um alles Pyrazolon in Lösung zu bringen. Die alkalische Flüssigkeit wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol zeichnet sich durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Ligroin erhält man es bei langsamem Verdunsten in grossen, farblosen, wohl ausgebildeten Tafeln. Schmp. 38.5°. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird es zu 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon verseift. Beim Methyliren liefert es Antipyrin.

*Bis-(1-phenyl-5-pyrazolon)-4-β-propionsäureäther.*



Diese Substanz, deren Darstellung im D. R.-P. 55117 beschrieben ist, erhält man durch Kochen von Formylessigätherhydrazon mit Toluol. Sie wurde aus Holzgeist oder aus Essigäther umkrystallisirt und so in farblosen Blättchen erhalten. Der Körper pflegt hartnäckig von dem Lösungsmittel, aus dem er krystallisirt, namentlich Toluol zurückzubehalten. Lufttrocken schmilzt er bei ca. 145°, färbt sich dabei gelb und erstarrt wieder, um dann bei 173—174° vollständig zu schmelzen. Trocknet man die Substanz vorsichtig bei anfangs 40° und steigt langsam bis auf 60°, so kann der Schmelzpunkt direct bis auf 173—174° gesteigert werden. Sorgfältig getrocknete Präparate von verschiedener Darstellung wurden analysirt.

Gef. Proc.: C 66.6, 66.2, 65.0, 66.1, H 5.7, 5.3, 5.66, 5.35, N 12.86, 13.3, 13.76.

Für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$  berechnen sich

Procente: C 66.02, H 5.26, N 13.34

Dieses Pyrazolon ist in Wasser kaum, in Benzol und Toluol schwer, leichter in Aethyl- und Methylalkohol löslich. Es löst sich leicht in Alkali; Säuren fällen es daraus wieder aus. In überschüssiger verdünnter Säure löst es sich kaum: dagegen erhält man es bei Gegenwart von Alkohol leicht durch verdünnte Säure in Lösung. Versetzt man die alkalische Lösung dieses Körpers mit

Diazobenzolchloridlösung, so entsteht ein orangerother Niederschlag von 1-Phenyl-4-benzolazo-5-pyrazolon. Fügt man zur Lösung des Bis-(1-phenyl-5-pyrazolon)-4-propionsäureäthers in Alkohol und verdünnter Salzsäure Platinchlorid hinzu, so fällt das Platindoppelsalz als krystallinischer gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Kali bei einer Platinbestimmung 15.84 pCt. Pt lieferte. Es berechnen sich für  $(C_{23}H_{22}N_4O_4HCl)_2PtCl_4$  15.78 pCt. Pt.

Durch Behandeln mit Säure oder Alkali in der Wärme wird der Bis-(1-phenyl-5-pyrazolon)-4-propionsäureäther verseift: so durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr oder mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig, Wasser und Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, wie durch Kochen mit verdünnter Natronlauge. Aus letzterer wird durch verdünnte Schwefelsäure die freie Säure als amorpher Niederschlag gefällt. Sie wurde aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für  $C_{20}H_{18}N_4O_4$ .

Procente: C 64.6, H 4.61, N 14.35.

Gef. » » 64.8, » 4.93, » 14.1.

*1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure.* <sup>1)</sup>

Dass die von Walker <sup>2)</sup> als 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol beschriebene Substanz in Wirklichkeit nicht dieser Körper sein konnte, dafür sprechen ausser theoretischen Bedenken schon der zu hoch gefundene Schmelzpunkt und die Verseifbarkeit durch alkoholisches Kali zu einer Substanz, die weder 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon noch das von Lederer <sup>3)</sup> beschriebene 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon ist. Eine Wiederholung der Versuche zeigte auch sofort, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetessigätherhydrazon allerdings 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, zugleich mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gebildet wird, dass dieses aber beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure dem Aether entzogen wird und dass die in Lösung bleibende Substanz ein davon ganz verschiedener Körper ist. Die daraus durch Verseifen mit alkoholischem Kali gewonnene Substanz vom Schmp. 196—198° war in Sodalösung gegen Permanganat in der Kälte beständig, konnte also kein Phenylmethyloxy-pyrazol sein. Eine Elementaranalyse gab auch ein von den Zahlen Walker's abweichendes Resultat:

Gefunden Procente: C 66.6, H 5.77, N 13.55.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel  $C_{12}H_{12}N_2O_2$ , welche verlangt:

Procente: C 66.66, H 5.55, N 13.0,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 16, 436.

<sup>2)</sup> Meinem Kollegen, Hrn. Dr. H. Wahl, dem ich die Bearbeitung dieses Theiles verdanke, sage ich auch hier meinen besten Dank. Stolz.

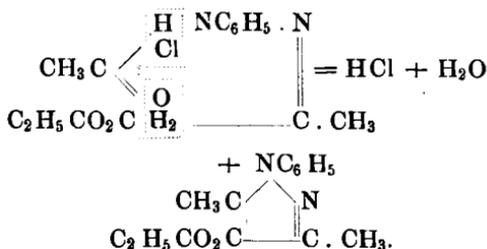
<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 45, 90.

während Walker findet:

Procente: C 68.59, 68.75, H 5.66, 5.78, N 15.96.

Die Zusammensetzung wie der Schmelzpunkt dieser Substanz machten ihre Identität mit der von Knorr <sup>1)</sup> erhaltenen 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure überaus wahrscheinlich und ein directer Vergleich mit einem nach Knorr's Angaben aus Aethylidenacetessigäther und Phenylhydrazin dargestellten Präparat von 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure schloss jeden Zweifel daran aus. Ebenso erwies sich das Aethoxy-pyrazol Walker's als identisch mit dem 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäther. Zur weiteren Bestätigung wurde noch eine Stickstoffbestimmung des nach Walker dargestellten Aethyläthers ausgeführt. Für  $C_{14}H_{16}N_2O_2$  berechnen sich 11.47 pCt. N. Gefunden: 11.8 pCt. N. Walker erhielt 14.17 und 14.21 pCt. N.

Diese Bildungsweise des 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäthers, welchen Knorr aus Acetylacetessigäther und aus Aethylidenacetessigäther dargestellt hat, aus Acetessigätherhydrazon durch Acetylchlorid bietet durchaus nichts Ueberraschendes.



Sie steht völlig im Einklang mit der Synthese des 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazols aus Acetonhydrazon mittels Essigsäureanhydrid <sup>2)</sup>.

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1101.

<sup>2)</sup> Friedel u. Combes, Bull. Soc. Chim. [3] 11, 115.