

140. Friedrich Stolz: Ueber 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 28. März.)

Bei der Condensation von salzsaurem *p*-Aethoxyphenylhydrazin mit Acetessigäther in wässriger, schwefelsaurer Lösung entstand neben dem 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 147<sup>o</sup> in nicht unbedeutender Menge ein Körper, der sich von dem Pyrazolon durch seine Unlöslichkeit in Alkalien unterschied. Zu seiner Isolirung wurde das rohe Basengemenge getrocknet, gepulvert und kalt mit Aether oder Benzol ausgezogen. Die Benzollösung wurde dann so oft mit Sodalösung ausgeschüttelt, als noch durch salpetrige Säure Pyrazolon nachgewiesen werden konnte. Hierauf wurde die Benzollösung durch Pottasche getrocknet, filtrirt und das Benzol abdestillirt; der hinterbleibende Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der klar filtrirten Lösung die Base durch Natronlauge als bald erstarrendes Oel abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde sie gereinigt. Aus verdünntem Alkohol wurde dann die Base in schönen, noch etwas gelblich gefärbten Prismen oder Nadeln erhalten.

Analyse: Procente: C 68.30, H 7.45, N 21.47.

Hieraus berechnet sich die Formel C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, welche verlangt:

Analyse: Procente: C 68.29, H 7.32, N 11.38.

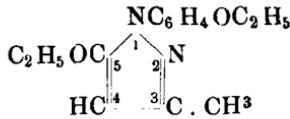
Die Substanz schmilzt bei 84<sup>o</sup>; sie ist in Wasser nicht löslich, aber leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn.

Durch Kochen mit conc. Salzsäure, mit Natronlauge, Eisenchlorid, Kupferacetat wird sie nicht verändert. Sie giebt ein krystallisirendes salzsaures Salz, das aber durch Wasser dissociirt wird; nur mit überschüssiger Säure entsteht klare Lösung. Mit Essigsäureanhydrid reagirt die Base nicht: nach einstündigem Kochen konnte die ganze Menge unveränderter Substanz wiedergewonnen werden.

Diazobenzolchlorid wirkt nicht auf die Base ein. Permanganat bei Gegenwart von Soda wird nicht reducirt. Der Körper reagirt aber mit salpetriger Säure, mit Jodmethyl und mit conc. Salzsäure bei 150<sup>o</sup>. Aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten gegen Jod-

<sup>1)</sup> Vorliegende Arbeit wurde im December 1892 begonnen, musste aber in Folge eines Unfalles einige Zeit ausgesetzt werden; sie wurde im Juli 1893 abgeschlossen. Das *p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol wurde gelegentlich einer Untersuchung über *p*-Aethoxyantipyrin (diese Ber. 25, 1663) unabhängig von der Abhandlung von P. C. Freer (Journ. f. prakt. Chem. 47, 236) entdeckt.

methyl und conc. Salzsäure ergibt sich, dass die Substanz als 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol:



aufzufassen ist.

#### Methylierung.

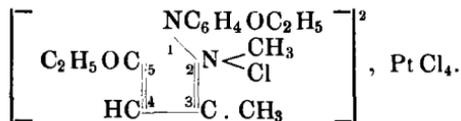
10 Theile Aethoxy-pyrazolbase, 5 Theile Jodmethyl und 4 Theile Methylalkohol wurden im zugeschmolzenen Rohr 10 bis 12 Stunden im siedenden Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten wurde der Methylalkohol verjagt, der Rückstand mit schwefliger Säure entfärbt und dann in der Wärme mit Natronlauge und Benzol behandelt. Das nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende Product wurde durch Lösen in Wasser und Klarfiltriren gereinigt, zur Trockne gebracht und aus Essigäther umkrystallisirt.

Der so erhaltene Körper erwies sich durch seinen Schmelzpunkt, seine Leichtlöslichkeit in Wasser und durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid wie gegen salpetrige Säure als *p*-Aethoxyantipyrin.

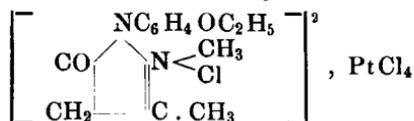
Da Antipyrin durch Methylieren aus dem Aethoxy-pyrazol nur unter Abspaltung einer Aethylgruppe gebildet werden kann, so wurde, um diesen Vorgang aufzuklären, das durch Methylieren erhaltene Jodmethylat, nachdem der Holzgeist verjagt war, in viel Wasser gelöst, klar filtrirt und durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt. Die Lösung des Chlormethylats wurde durch Abdampfen etwas concentrirt und mit Platinchlorid versetzt. Das ausgeschiedene Platinsalz wurde abgesaugt und aus stark verdünntem, salzsäurehaltigen Alkohol umkrystallisirt.

Eine Platinbestimmung ergab 20.6 pCt. Pt; es berechnen sich für  $(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{PtCl}_6$  20.87 pCt. Pt.

Danach ist für das Platinsalz folgende Constitutionsformel aufzustellen:



Die Abspaltung der Aethylgruppe in Stellung (5) erfolgt somit nicht schon bei der Methylierung, sondern erst bei der darauf folgenden Behandlung mit Natronlauge. Für das Platinsalz des 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-chlormethylats:



berechnen sich 22.22 pCt. Pt.

*Einwirkung von concentrirter Salzsäure.*

3 g Aethoxyppyrazolbase werden mit 15 ccm concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr drei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war Druck vorhanden und Chloräthyl gebildet; die ursprüngliche Base war verschwunden. Die Salzsäure wurde durch Abdampfen grösstentheils verjagt. Das entstandene Product löste sich vollständig in Natronlauge, aber nur theilweise in Soda. Zur Trennung der beiden entstandenen Körper wurde die Lösung in verdünnter Natronlauge mit Kohlensäure gesättigt. Es entstand ein Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, wodurch ebenfalls ein Niederschlag hervorgerufen wurde, der gleichfalls abgesaugt und ausgewaschen wurde.

Die durch Kohlensäure gefällte Portion wurde aus Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt, wodurch farblose glänzende Tafeln vom Schmp. 195° erhalten wurden. Eine Analyse ergab auf die Formel  $C_{12}H_{14}N_2O_2$  stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: C 66.05, H 6.42, N 12.84.

Gef. » » 66.00, » 6.42, » 12.80.

Der Körper hat also dieselbe Zusammensetzung wie das *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolon, ist aber davon vollständig verschieden, wie der Schmelzpunkt und das abweichende Verhalten gegen Soda, Eisenchlorid und salpetrige Säure zeigen. In Soda ist er nicht löslich, wohl aber in Säure; Eisenchlorid giebt kein Pyrazolblau und salpetrige Säure keine Isonitrosoverbindung: er ist somit als

*1-p-Oxyphenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol*

aufzufassen. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde der Körper  $C_{12}H_{14}N_2O_2$  mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure zwei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war Druck von Chloräthyl vorhanden. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Natronlauge übersättigt und Kohlensäure eingeleitet, wodurch nichts mehr gefällt wurde. Es war also die ursprüngliche Substanz nicht mehr vorhanden. Beim Neutralisiren mit Salzsäure schieden sich Krystalle ab, die sich als identisch erwiesen mit dem oben erhaltenen zweiten Spaltungsproduct des 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazols. Dieses zweite Product wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann übereinstimmend mit dem Spaltungsproduct aus 1-*p*-Oxyphenyl-3-methyl-5-äthoxyppyrazol den Schmp. 230°. Der Körper löst sich in Soda wie in Säure und wird durch Neutralisiren wieder gefällt. Salpetrige Säure erzeugt eine rothe Isonitrosoverbindung. Dieses Verhalten spricht dafür, dass hier

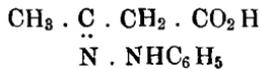
1-*p*-Oxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon

vorliegt. Eine Stickstoffbestimmung gab dafür stimmende Zahlen: N gefunden 14.58 pCt. — N berechnet für  $C_{10}H_{10}N_2O_2$  14.73 pCt.

Mit Eisenchlorid entsteht kein Pyrazolblau.

Derselbe Körper musste auch aus dem 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon zu erhalten sein. 3 g des Pyrazolons wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure drei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war Druck vorhanden: Abspaltung von Chloräthyl. Die weitere Untersuchung bewies auch hier die Bildung des Körpers vom Schmp. 230°, dem also unzweifelhaft die oben angegebene Constitution zukommt. Man sieht, dass die Aethoxylgruppe durch Salzsäure leichter aus dem Benzolkern abgespalten wird als aus dem Pyrazolkern. So erklärt es sich auch einfach, warum das dritte mögliche Spaltungsproduct, das 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon nicht nachgewiesen werden konnte.

Im Anschluss an diese Versuche wurde auch das Verhalten des Knorr'schen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons gegen concentrirte Salzsäure studirt. Nach dreistündigem Erhitzen mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure war der grössere Theil des Pyrazolons unverändert geblieben; ein kleinerer Theil war aber in  $\alpha$ -Methylindol (Methylketol) übergegangen. Wahrscheinlich wird das Pyrazolon durch die Salzsäure aufgespalten, indem das Hydrazon der Acetessigsäure



entsteht. Dieses geht durch Kohlensäureabspaltung in das Hydrazon des Acetons über, aus dem sich bekanntlich leicht das  $\alpha$ -Methylindol<sup>1)</sup> bilden kann. Andererseits geht das Methylindol durch Methyliren in Dihydrotrimethylchinolin<sup>2)</sup> über. Durch diese Reactionen wird die Entstehung von Dihydrotrimethylchinolin bei der Antipyridin Darstellung verständlich.

*Verhalten gegen salpetrige Säure.*

Salpetrige Säure wirkt auf das Aethoxyphenylmethyläthoxy-pyrazol ein, und zwar scheint zuerst ein Nitrosopyrazol gebildet zu werden, das durch überschüssige salpetrige Säure in ein Nitropyrazol übergeführt wird. Versetzt man die salzsaure Lösung der Aethoxy-pyrazolbase mit Nitrit, so entsteht zuerst eine milchige Trübung, die bei weiterem Nitritzusatz grün wird. Nachher wird die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich beim Stehen ein Körper ab, der abfiltrirt

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 236, 121.

<sup>2)</sup> Fischer und Steche, Ann. d. Chem. 242, 353; Zatti und Ferratini, diese Berichte 23, 2302; Fischer und J. Meyer, diese Berichte 23, 2628; Ferratini, diese Berichte 26, 1811.

und ausgewaschen wird. Durch Umkrystallisiren aus Holzgeist, Essigäther oder Benzol erhält man hell bräunliche glänzende Krystalle, die bei  $119^{\circ}$  schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 14.40 pCt. N, während sich für  $C_{14}H_{17}N_3O_4$  14.43 pCt. N berechnen.

Man darf somit annehmen, dass sich hier 1-*p*-Aethoxyphenyl-3-methyl-4-nitro-5-äthoxypyrazol gebildet hat.

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

#### 141. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

(Eingegangen am 29. März.)

[Neunte <sup>1)</sup> vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Die folgende Mittheilung enthält eine Vervollständigung der Beschreibung des in der siebenten Abhandlung besprochenen Carons, sowie eine Untersuchung über das in der achten Mittheilung erwähnte Nitrosocarone. Die Frage nach der Constitution des Carons wird erst in einer späteren Veröffentlichung behandelt werden können.

##### *d* - Caron.

In der achten Abhandlung <sup>2)</sup> ist angegeben, dass das aus Kümmelöl gewonnene Caron nach links dreht. Es beruht dies auf einem Irrthum, welcher dadurch entstanden ist, dass das Caron bei einem vorläufigen Orientirungsversuch nur im reinen Zustande auf sein Drehungsvermögen geprüft wurde. Bei der Anwendung verdünnter Lösungen stellte es sich heraus, dass die beobachtete Drehung nach links den Supplementwinkel der ungewöhnlich starken Drehung nach rechts bildet. Die Dichte des Carons ist ebenfalls ausserordentlich gross, Hr. Prof. Brühl, dessen Güte ich diese Angabe verdanke, fand:

$d = 0.9567$ . ( $\alpha$ ) *D* wurde gefunden =  $+173.8^{\circ}$ , während das Ausgangsmaterial — das *d*-Carvon — nur  $62^{\circ}$  nach rechts dreht.

Die HH. Stohmann und Brühl haben ferner auch die Verbrennungswärme und das Brechungsvermögen des Carons bestimmt, werden aber auf meinen Wunsch hierüber erst später, nach Feststellung der Constitution des Carons auf chemischem Wege, berichten.

<sup>1)</sup> Die acht ersten Abhandlungen: diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3485.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3491.