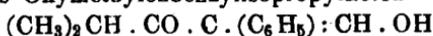
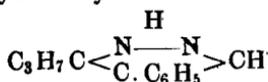


Durch Condensation von Ameisensäureester mit Isopropylbenzylketon wurde das Oxymethylenbenzylisopropylketon



und aus diesem mit Hydrazinhydrat das 4-Phenyl-3-isopropylpyrazol⁽⁵⁾



gewonnen. Durch Oxydation liess sich daraus die 4-Phenylpyrazol-⁽⁵⁾3-carbonsäure und aus dieser das 4-Phenylpyrazol darstellen.

Dieses Pyrazol ist mit Buchner's Phenylpyrazol, Schmp. 228°, identisch, und es ist damit jeder Zweifel an der Richtigkeit meiner früheren Annahme endgültig beseitigt.

Das hier skizzirte experimentelle Material ist in den folgenden Mittheilungen enthalten.

147. Ludwig Knorr: Ueber die Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

Die Condensation äquivalenter Mengen von Benzoylaldehyd und Hydrazin führt, wie ich schon in der vorhergehenden Mittheilung kurz dargelegt habe, ausschliesslich zu dem 3-Phenylpyrazol vom Schmp. 78°⁽⁵⁾.

Ich habe mit Hrn. Wenglein sowohl Hydrazinhydrat auf die ätherische Lösung des Aldehyds, als auch das Natriumsalz des letzteren auf Hydrazinsulfat und Aetznatron in wässriger Lösung einwirken lassen.

Bei unseren mehrmals wiederholten Versuchen erhielten wir stets in fast quantitativer Ausbeute das Phenylpyrazol vom Schmp. 78°, niemals aber eine Spur eines hochschmelzenden Isomeren.

Auch als ich den Versuch nach den Angaben v. Rothenburg's¹⁾ wiederholte, ergab sich das gleiche Resultat.

1. Condensation der Componenten in ätherischer Lösung.

Zur ätherischen Lösung des Benzoylaldehyds²⁾ wird die äquivalente Menge Hydrazinhydrat allmählich unter lebhaftem Durch-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 158 und diese Berichte 27, 789.

²⁾ Das nach Claisen's Angaben wiederholt dargestellte Natriumsalz enthielt nach den Ergebnissen der Analyse einmal ca. 30 pCt., ein anderes Mal nur ca. 15 pCt. Verunreinigungen.

schütteln zugefügt. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der Aetherlösung sich mit Alkohol und einer Spur Eisenchlorid versetzt nicht mehr roth färbt.

Die jetzt gelbroth gefärbte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat das Phenylpyrazol als dickes, bald krystallinisch erstarrendes Oel.

Dasselbe siedet bei 310—315° (Fad. bis 130° i. D.), erstarrt in der Vorlage sofort zu einem Krystallkuchen und zeigt gepresst oder aus kochendem Wasser umkrystallisirt den Schmp. 78°.

Ausbeute ca. 90 pCt.

2. Condensation des Natriumbenzoylaldehyds mit Hydrazinsulfat und Natronlauge.

In die wässrige Lösung von 10 Theilen Natriumbenzoylaldehyd (70 procentig) werden 12 Theile Natronlauge (1:5) und dann 8 Theile feingepulvertes Hydrazinsulfat eingetragen.

Die Lösung färbt sich unter Erwärmung dunkel gelbroth und scheidet das Phenylpyrazol als dickes rothes Oel ab. Nach kurzem Erwärmen der Reaktionsmasse wird die Base zweckmässig durch Aufnehmen in Aether gesammelt und wie oben angegeben durch Destillation oder Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist die gleiche wie bei der ersten Methode.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_2$.

Procente: N 19.4

Gef. » » 19.39

3. Wiederholung des Versuches¹⁾ nach den Angaben v. Rothenburg's²⁾.

Der aus 23 Theilen Natriumsalz (85 procentig) gewonnene Benzoylaldehyd wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu Hydrazinhydrat gefügt, bis das Ende der Condensation durch das Ausbleiben der Eisenchloridreaction erkennbar war.

Es wurden ca. 5 g Hydrazinhydrat vom Sdp. 119° verbraucht, die Temperatur der Lösung stieg von 20 auf 44°.

Die alkoholische Lösung wurde in 200 ccm Wasser gegossen und die harzige Ausscheidung in ca. 150 ccm Benzol aufgenommen.

Die gelbrothe Benzollösung wurde dann mit 200 ccm 20 procentiger Salzsäure ausgeschüttelt. Es schied sich etwas gelbrothes Harz an den Wänden des Scheidetrichters ab.

Ein Theil der filtrirten Lösung wurde auf das Platinsalz verarbeitet.

v. Rothenburg fand in diesem Salze 27.6 pCt. Platin und schreibt, es zeige »alle von Buchner« für das Salz des hochschmelzenden Phenylpyrazols »angegebenen Eigenschaften«.

¹⁾ Hrn. Dr. Rabe, welcher mich bei Ausführung dieses Versuches auf Beste unterstützte, sage ich herzlichen Dank.

²⁾ Diese Berichte 27, 789; Journ. f. prakt. Chem. 51, 158.

Diese Angabe ist unrichtig.

Das von mir gewonnene Präparat (orangefarbene Blättchen) zeigt das charakteristische Verhalten des Chloroplatinats vom Phenylpyrazol Schmp. 78°.

Es zersetzt sich gleichzeitig mit einem Präparate Sjollemas unter heftiger Salzsäureabgabe bei 193°, wird dann ebenso wie das Vergleichspräparat wieder fest, um endlich neuerdings erhitzt, bei 218—221° zu schmelzen.

Das Chloroplatinat der isomeren Base, welches v. Rothenburg erhalten haben will, schmilzt nach Buchner's Angabe erst bei 287° unter Zersetzung.

Aus dem übrigen Teile der salzsauren Lösung wurde erst mit Natronlauge, schliesslich mit Soda die Base fractionirt gefällt.

Alle Fractionen waren vollkommen frei von hochschmelzender Substanz, sie erwiesen sich durch Siedepunkt und Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als das ⁽⁵⁾3-Phenylpyrazol vom Schmp. 78°.

Alle Versuche, durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln die von v. Rothenburg geschilderten Krystalle vom Schmp. 228°, deren Menge nach seiner neueren Mittheilung 10 pCt. der Theorie betragen sollen, zu fassen, waren vollkommen erfolglos.

Die Ausbeute an Phenylpyrazol ist nach diesem umständlichen Verfahren natürlich schlechter als nach den oben geschilderten Methoden.

Hr. L. Wenglein hat das bei den wiederholten Versuchen gewonnene Material zu einer genaueren Untersuchung der Base verwortheret.

Es wurden von ihm folgende Verbindungen dargestellt:

- das ⁽⁵⁾3-Phenylpyrazolpikrat Schmp. 170—171°.
- der Phenylpyrazolharnstoff $C_9H_7N_2 \cdot (1)CO \cdot NH_2$. Aus Alkohol feine Spiesse vom Schmp. 137—139°.
- das ^(?)4-Bromphenylpyrazol $C_9H_7N_2Br$ Schmp. 116—117°.
- das Mononitrophenylpyrazol Schmp. 192—193°.
- das 1-Methylphenylpyrazol Sdp. 280—281°.
- das Pikrat dieser Base Schmp. 130—132°.
- das Chloroplatinat des 1-Methylphenylpyrazols $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2aq$. Blättchen vom Zersetzungsp. 190°.
- das Jodmethylat des 1-Methylphenylpyrazols $C_9H_7N_2 \cdot CH_3 \cdot J \cdot CH_3$ Schmp. 156—157°.
- das Chloroplatinat des entsprechenden Chlormethylates $(C_9H_7N_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3Cl)_2 PtCl_4$. Orangefarbene Prismen, Zersetzungspunkt 224°.

Bezüglich der analytischen Belege und experimentellen Details sei hier auf die Dissertation von Ludwig Wenglein, Jena 1895, verwiesen.