

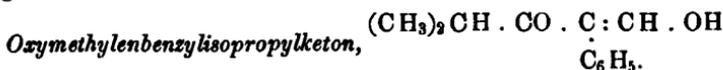
**148. Ludwig Knorr: Ueber eine Bildungsweise des
4-Phenylpyrazols.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität J e n a.]

(Eingegangen am 25. März.)

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des 4-Phenylpyrazols diente das Isopropylbenzylketon. Das von mir benutzte, von Hrn. Dr. P. Löffler dargestellte Präparat sott zwischen 236 — 240° und zeigte einen angenehmen fruchtartigen Geruch.

Das Keton giebt die von Claisen ¹⁾ angegebene, für Verbindungen mit der Atomgruppierung . CO . CH₂ . R charakteristische Reaction in ausgezeichneter Weise.



Zu einer Lösung von 6 g Natrium in 150 ccm absoluten Alkohols wurden 40 g Isopropylbenzylketon und 20 g Ameisensäureäthylester auf ein Mal zugegeben.

Nach fünftägigem Stehen des Gemisches an einem kühlen Orte hatte sich nur wenig eines schlammigen Niederschlages abgeschieden.

Die Reaktionsmasse wurde mit 200 ccm Wasser versetzt und die Lösung zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die helle wässrige Lösung des Natriumsalzes schied mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert das Oxymethylenbenzylisopropylketon als farbloses Oel ab, welches in Aether aufgenommen und sofort mit Hydrazin condensirt wurde.

⁽⁵⁾
4-Phenyl-3-isopropylpyrazol.

Die ätherische Lösung der Oxymethylenverbindung wurde mit Hydrazinhydrat geschüttelt, bis eine Probe mit Alkohol und einem Tropfen Eisenchlorid versetzt sich nicht mehr dunkelroth färbte. Es wurden circa 20 ccm Hydrazinhydrat verbraucht, um alles Keton in Pyrazol umzuwandeln.

Die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen 17.3 g 4-Phenyl-3-isopropylpyrazol ⁽⁵⁾ als ein dickes Oel, das bald krystallinisch erstarrte.

Die Base geht bei 260 mm Druck bei 280° (uncorr.) als ein zähflüssiger Syrup über, der sehr langsam zu einer harten Krytsallmasse erstarrt.

Aus viel heissem Wasser umkrystallisirt zeigt sie den Schmelzpunkt 99—100°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 308.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2$.

Procente: C 77.42, H 7.53, N 15.05.

Gef. » » 77.24, » 7.96¹⁾, » 15.09.

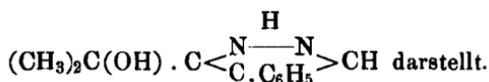
Das Hydrochlorat der Base ist in starker Salzsäure schwer löslich und zersetzt sich bei 214—215°.

(5)
4-Phenylpyrazol-3-carbonsäure.

5 g des Phenylisopropylpyrazols wurden in 750 ccm kochenden Wassers mit etwas weniger als der berechneten Menge (20 g statt 26 g) Kaliumpermanganat unter beständigem Einleiten eines Kohlen säurestromes oxydirt.

Die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung liess, auf 100 ccm eingengt 0.7 g einer Substanz auskrystallisiren, die aus Wasser umkrystallisirt bei 129—130° schmilzt und nach dem Ergebniss der Ana-

lyse das Carbinol des 4-Phenyl-3-isopropylpyrazols,



Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O$.

Procente: C 71.29, H 6.93.

Gef. » » 71.07, » 7.09.

Die Mutterlauge des Carbinols liess angesäuert einen Niederschlag fallen, der aus 250 ccm kochenden Wassers und etwas Salzsäure umkrystallisirt wurde.

Es schied sich die 4-Phenylpyrazol-3-carbonsäure (ca. 0.5 g) in glänzenden Blättchen ab, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 253—254° unter Kohlensäureabgabe schmelzen.

Analyse der Säure: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$.

Procente: N 14.89

Gef. » » 14.62.

Durch Eindampfen der Mutterlauge konnte eine zweite Krystallisation erhalten werden (0.3 g), welche sich als Gemenge der 4-Phenylpyrazolcarbonsäure mit Benzoësäure erwies.

Die Benzoësäure wurde durch Sublimation und Schmp. des Sublimates erkannt.

Dementsprechend war also bei einem Theil des Isopropylphenylpyrazols der Pyrazolkern verbrannt worden.

4-Phenylpyrazol.

0.2 g der 4-Phenylpyrazol-3-carbonsäure wurden im Reagirglase durch Erhitzen auf 270° im Schwefelsäurebade zersetzt. Es trat leb-

¹⁾ Verbrennung wurde im Bajonetrohr ausgeführt.

hafte Kohlensäureentwicklung ein und die Zersetzung war nach wenigen Augenblicken beendet.

Das zurückbleibende 4-Phenylpyrazol sublimirte in schneeweissen Flocken nach dem kälteren Theile des Rohres.

Es zeigt vollkommene Uebereinstimmung mit dem Phenylpyrazol Schmp. 228° von Buchner.

Hr. E. Buchner war so freundlich, mir ein Pröbchen seines Präparates zum Vergleich zu schicken.

Beide Präparate schmolzen am gleichen Thermometer gleichzeitig bei 228° und erstarrten wieder gleichzeitig und plötzlich bei 212°. Sie krystallisiren beide aus verdünntem oder absolutem Alkohol in gleichen Formen, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

149. Ludwig Knorr: Weitere Bemerkungen zu den Abhandlungen von R. v. Rothenburg¹⁾ »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe«²⁾ und von C. Walker: »The condensations-products of aromatic hydrazides of acetacetic ether«³⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

In dem 2. Abschnitt⁴⁾ seiner Abhandlung erklärt Hr. v. Rothenburg, die von Stolz vertheidigte Auffassung des Phenylpyrazolons vom Schmp. 118° als 1-Phenyl-5-pyrazolon »energisch bekämpfen« zu müssen, da dieselbe »gänzlich unhaltbar« sei.

Claisen und Haase haben inzwischen bereits durch ihre Synthese⁵⁾ des fraglichen Phenylpyrazolons aus Aethoxymethyleumalonsäureester bewiesen, dass die Ansicht von Stolz die richtige ist.

Trotzdem ist es nothwendig, auch die Unrichtigkeit der theoretischen Betrachtungen v. Rothenburg's, durch welche er seine Ansicht zu begründen sucht, darzuthun, weil diese völlig unhaltbaren Behauptungen von dem Verfasser mit solch imponirender Bestimmtheit vorgetragen werden, dass sie zweifellos die grösste Verwirrung in das betreffende bereits völlig klargelegte Gebiet hereintragen würden, falls sie unwidersprochen blieben.

Walker beschrieb vor Kurzem in der oben citirten Abhandlung S. 436 eine Substanz vom Schmp. 68—68.5°, welche die Pyrazol-

¹⁾ Man vergleiche die drei vorhergehenden Mittheilungen.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 157.

³⁾ Americ. Chem. Journ. 16, 430 (1894) und diese Berichte 27, Ref. 794.

⁴⁾ Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese loc. cit. S. 159.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 35.