

Furmethylketoxim, $C_4H_5O.C(N.OH).CH_3$.

2 g Furmethylketon wurden, in ca. 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g trockner Soda versetzt und dann 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde von Natriumchlorid und unverändertem Natriumcarbonat abfiltrirt und die Lösung zur Trockne verdampft. Das Oxim scheidet sich dabei als schöne, weisse, verzweigte Krystallblätter ab. Beim Verdunsten der Lösung trat ein sehr prägnanter Geruch nach Jodoform und Phenol auf, welchen Geruch auch das reine Oxim, obwohl schwächer, zeigt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen auf Porzellan war das Oxim sofort rein und zeigte einen Schmelzpunkt von 92° .

0.2110 g Sbst.: 23.5 ccm N (20° , 752 mm).

$C_6H_7NO_2$. Ber. N 12.80. Gef. N 12.92.

An dieser Arbeit haben die Studirenden Freiherr G. Corpelan und Hr. Th. Kumlin theilgenommen.

Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.

71. Fr. Fichter, Joseph Enzenauer u. Emil Uellenberg:
Ueber das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Reactionen zwischen aromatischen Basen und den drei isomeren Dibrombrenzweinsäuren, über welche gelegentlich eingehend berichtet werden soll¹⁾, erhielt Hr. J. Enzenauer durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure ein gut krystallisirtes Product von der Formel $C_{10}H_{10}N_2O$; die nähere Charakterisirung des Körpers wurde theils von Hrn. Enzenauer, theils von Hrn. E. Uellenberg durchgeführt, und wir möchten unser Resultat hier kurz mittheilen.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure wird am besten folgendermaassen ausgeführt. Zu einer wässrigen Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (1 Mol.) setzt man Phenylhydrazin (3 Mol.) und erwärmt auf dem Wasserbad; die Base löst sich zunächst klar auf, aber sofort tritt eine lebhaft Kohlendioxydentwicklung und gleichzeitig die Abscheidung eines gelbrothen, etwas schmierigen, aus Nadeln bestehenden Niederschlags ein: dieser

¹⁾ J. Enzenauer, Diss. Basel 1900.

Niederschlag ist das Hauptproduct der Reaction¹⁾ und besteht aus zwei Körpern, welche durch Behandlung mit Benzol getrennt werden können, indem ein rother Azokörper (nur in geringer Menge vorhanden) in das Benzol geht, während eine farblose Substanz zurückbleibt; diese Letztere wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gut ausgebildeten, prachtvoll glänzenden, manchmal flachen Nadeln vom Schmp. 210° erhalten.

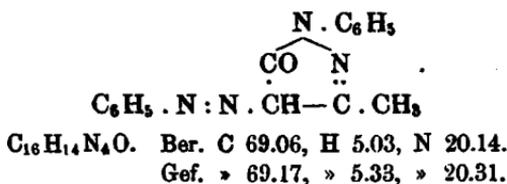
C₁₀H₁₀N₂O. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.
Gef. » 69.64, 69.40, 69.49, » 6.45, 6.12, 6.13, » 16.40.

Der Körper löst sich namentlich beim Erwärmen leicht in Alkalien auf und giebt beim Abkühlen seiner heissen Lösung in concentrirter Natronlauge ein schön krystallisirtes Natriumsalz: beim Neutralisiren der alkalischen Lösungen fällt der Körper unverändert wieder aus.

Andererseits löst sich der Körper auch in Säuren leicht auf: aus diesen Lösungen fällt er aber schon beim Verdünnen mit Wasser theilweise, und beim Neutralisiren vollständig und unverändert wieder aus.

Die Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien und der Umstand, dass der Körper sowohl als Säure wie als Base Salze bildet, liess uns vermuthen, dass wir ein Pyrazolonderivat unter Händen hatten.

Bestärkt wurde diese Ansicht noch durch die Natur des rothen, in Benzol leichter löslichen Azokörpers, der aus Alkohol in schön rothen, stark glänzenden Nadelchen vom Schmp. 155—156° erhalten wurde und sich als identisch auswies mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol von Knorr²⁾:



Die Identität unseres Azokörpers mit dem Knorr'schen 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol erhellt aus folgenden Punkten:

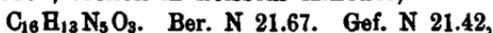
1. Ein Gemisch beider Körper schmilzt glatt bei 155—156°.
2. Durch Behandlung mit Salpetersäure resultirte aus unserem Azokörper genau dasselbe Gemisch eines Mononitro- und eines Dinitro-Derivates, das Authenrieth³⁾ aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-

¹⁾ Nebenher tritt noch Brommethacrylsäure auf, d. h. dasselbe Spaltproduct, das Fittig (Ann. d. Chem. 206, 1) durch Einwirkung von Natriumcarbonat erhalten hatte.

²⁾ Ann. d. Chem. 238, 183.

³⁾ Diese Berichte 29, 1662.

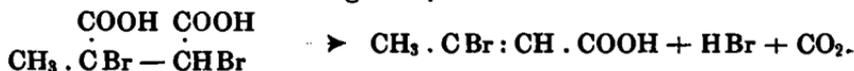
4-azobenzol erhalten hat: ein orangefarbenes Mononitroderivat vom Schmp. 235—240°, löslich in heissem Alkohol,



und ein hellgelbes Dinitroderivat vom ungefähren Schmp. 280—290° unter Zersetzung, löslich in Nitrobenzol¹⁾.



Zur Erklärung der Bildung des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzols aus Citradibrombrenzweinsäure und Phenylhydrazin müssen wir die intermediäre Bildung von β -Bromcrotonsäure annehmen:



Aus der β -Bromcrotonsäure wird dann das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol auf demselben Wege entstehen wie nach den Untersuchungen Authenrieth's²⁾ aus dem β -Chlorcrotonsäureester mit Phenylhydrazin.

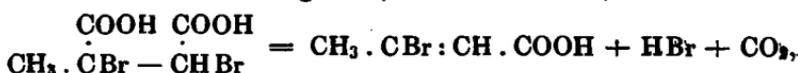
Das Hauptproduct der Reaction zwischen Citradibrombrenzweinsäure und Phenylhydrazin, das farblose Pyrazolon vom Schmp. 210°, ist empirisch nach folgender Gleichung erhalten worden:



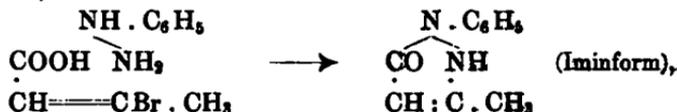
Zuerst zerfällt Citradibrombrenzweinsäure unter Abgabe von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff und Bildung einer einbasischen ungesättigten Säure, und diese tritt dann mit Phenylhydrazin zusammen.

Der Zerfall der Citradibrombrenzweinsäure kann nun in zweierlei Richtungen stattfinden, nämlich:

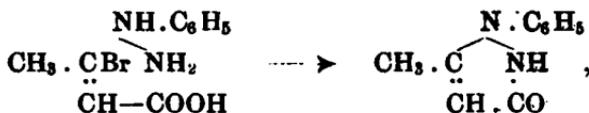
entweder unter Bildung von β -Bromcrotonsäure,



und aus diesen könnte mit Phenylhydrazin einerseits 1-Phenyl-3-methylpyrazolon,



andererseits, nach Art von Lederer's³⁾ Synthesen:



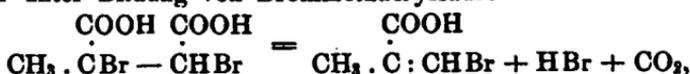
das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon³⁾,

¹⁾ Vgl. auch die Arbeiten Bülow's, diese Berichte 81, 3132 u. 82, 197.

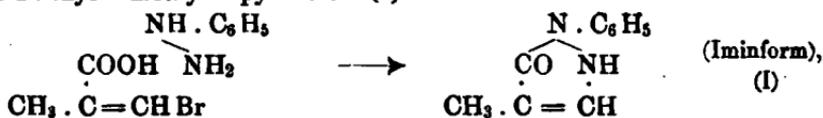
²⁾ Diese Berichte 29, 1657.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 87 und diese Berichte 25, Ref. 376.

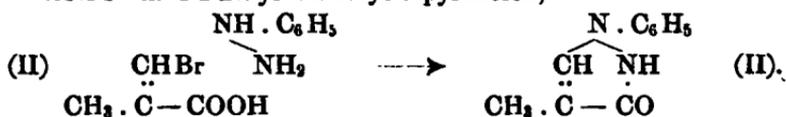
oder unter Bildung von Brommethacrylsäure



und aus dieser könnte mit Phenylhydrazin entstehen einerseits ein 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon (I):



andererseits ein 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon,



Da unser Pyrazolon vom Schmp. 210° weder mit dem »technischen« 1-Phenyl-3-methylpyrazolon noch mit Lederer's 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon identisch ist, so kommen für dasselbe nur noch die Formeln I und II in Betracht.

Der Beweis der Formel I gelang uns auf folgendem, synthetischem, von Citradibrombrenzweinsäure und Brommethacrylsäure vollkommen unabhängigem Wege.

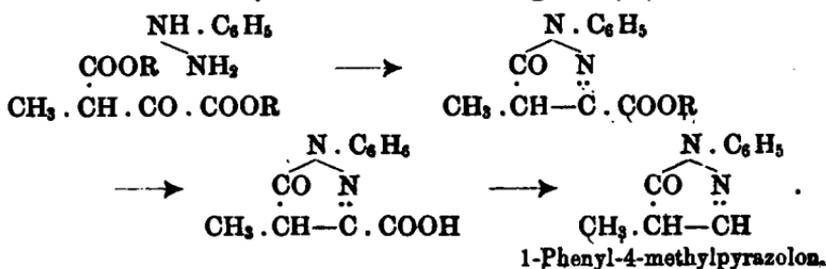
W. Wislicenus und E. Arnold¹⁾ gewannen aus Methylaldehyd und Phenylhydrazin den Ester der 1-Phenyl-4-methylpyrazolon-3-carbonsäure und daraus durch Verseifung die freie Säure. Wir haben eine grössere Menge dieser Säure dargestellt und sie unter 9 mm Druck der trocknen Destillation unterworfen. Unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung destillierte bei ca. 200° ein hellgelbes Oel, das in der Vorlage sofort erstarrte; aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte die Substanz den Schmp. 210°, die Zusammensetzung C₁₀H₁₀N₂O.

C₁₀H₁₀N₂O. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.

Gef. » 69.08, » 5.86, » 16.34.

Das Product war vollkommen identisch mit dem aus Citradibrombrenzweinsäure erhaltenen.

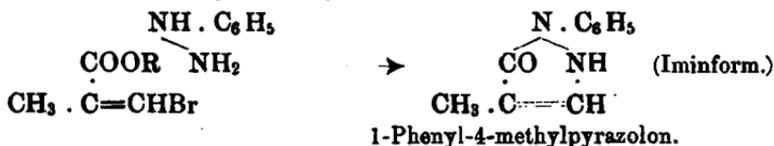
Der Verlauf der Synthese wird durch folgende Formeln illustriert:



¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 331.

Eine andere Synthese des 1-Phenyl-4-methylpyrazolons vom Schmp. 210° beweist die Berechtigung der Annahme, dass Brommethacrylsäure das Zwischenproduct der Bildung des Pyrazolons aus Citradibrombrenzweinsäure darstellt.

Brommethacrylsäureester (1 Mol.) reagirt nämlich mit Phenylhydrazin (2 Mol.) bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° unter Bildung des 1-Phenyl-4-methylpyrazolons nach:



Das erhaltene Product stimmt in seinen Eigenschaften völlig überein mit dem Pyrazolon aus Citradibrombrenzweinsäure.

Analyse des Pyrazolons aus Brommethacrylsäureester:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.

Gef. » 68.78, » 6.01, » 16.42.

Neben dem 1-Phenyl-4-methylpyrazolon vom Schmp. 210° entsteht aber bei dieser Synthese ein Isomeres vom Schmp. 145°, und zwar in überwiegender Menge, wenn die Condensation bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wird. Dieses isomere Pyrazolon vom Schmp. 145° wurde aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadelchen erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.

Gef. » 68.73, » 6.02, » 16.13.

Dem Körper kommt die Formel eines 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolons (Isopyrazolon) zu (s. o. Formel II): er ist entstanden nach



und wir haben hier den seltenen Fall vor uns, dass derselbe Brommethacrylsäureester mit Phenylhydrazin nach zwei Richtungen reagirt, wobei das Verhältniss der entstehenden Isomeren von der Condensationstemperatur abhängt.

Es möge nun noch die Beschreibung einiger Derivate der beiden neuen Pyrazolone folgen.

Derivate aus 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon.

Das 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon enthält in der Stellung 4 des Pyrazolkerns eine Methylgruppe: es wird demgemäss alle die Reactionen des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons (»technischen« Pyrazolons) nicht geben, welche mit dessen Methylengruppe verknüpft sind.

Thatsächlich reagirt es nicht mit salpetriger Säure, ebenso wenig mit Diazobenzol¹⁾; durch Oxydationsmittel geht es nicht in Pyrazolblau über. Ferner giebt es mit Brom nur ein Monobrom-, kein Dibrom-Derivat, und mit Benzaldehyd ein Benzyliden-bis-pyrazolon.

1-Phenyl-4-methyl-4-brom-5-pyrazolon: durch Bromiren in Eisessig. Krystallisirt aus Alkohol in kräftigen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 242°.

$C_{10}H_9BrN_2O$. Ber. Br 31.62. Gef. Br 31.85.

4-Benzyliden-bis-1-phenyl-4-methylpyrazolon: aus dem 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon durch Erwärmen mit Benzaldehyd und alkoholischer Salzsäure. Undeutlich krystallinisches Pulver aus Alkohol vom Schmp. 216—225° unter Zersetzung.

$C_{37}H_{34}N_4O_2$. Ber. C 74.81, H 5.50, N 12.85.

Gef. » 74.46, » 5.68, » 13.17.

Derivate aus 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon.

Das 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon charakterisirt sich als echtes 3-Pyrazolon durch folgende Reactionen: es lässt sich leicht nitriren und leicht am Stickstoff acetyliren²⁾; es reagirt nicht mit Diazobenzol³⁾.

Nitro-1-phenyl-4-methyl-3-pyrazolon: durch Auflösen des 3-Pyrazolons in mässig verdünnter Salpetersäure und gelindes Erwärmen; das abgeschiedene hellgelbe Product wird aus Alkohol in Form gelblicher, glänzender Nadelchen vom Schmp. 124° erhalten.

$C_{10}H_9N_3O_3$. Ber. C 54.79, H 4.11, N 19.18.

Gef. » 54.65, » 4.27, » 18.95.

1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-3-pyrazolon: durch Erwärmen des 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolons mit Essigsäureanhydrid; krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 167°.

$C_{13}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66.66, H 5.55, N 12.96.

Gef. » 66.78, » 5.78, » 12.69.

Basel, Februar 1900. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vergl. F. Stolz, diese Berichte 28, 625.

²⁾ Siehe analoge Körper: C. Harries und G. Loth, diese Berichte 29, 513.

³⁾ Vergl. F. Stolz, diese Berichte 27, 407.