

138. Karl Mayer: Ueber die Darstellung
des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons und dessen Derivate.

[Aus dem chemischen Institut
der Universität Rostock, mitgetheilt von A. Michaelis¹⁾]

(Eingegangen am 17. Februar 1903.)

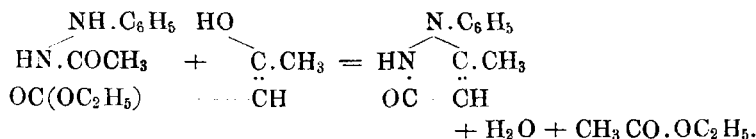
Während es auf Grund der Arbeiten von Knorr leicht ist, 5-Pyrazolone der verschiedensten Art darzustellen, macht es viel grössere Schwierigkeiten, die entsprechenden 3-Pyrazolone zu erhalten. Es ist mir nun gelungen, eine Darstellungsweise für diese Körperklasse, zunächst für das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, aufzufinden, welche es erlaubt, dieselben fast ebenso leicht wie die 5-Pyrazolone zu gewinnen und somit der weiteren Untersuchung zugänglich zu machen.

Die Methode gründet sich auf Beobachtungen, die von Fr. Stolz²⁾ gelegentlich der Untersuchung von Säurederivaten der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolone gemacht wurden. Stolz fand, dass bei der Condensation von Acetessigester und Acetyl- oder Benzoyl-Phenylhydrazin mit Phosphortrichlorid in Toluollösung neben anderen Körpern auch 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon entstand. Bei näherer Untersuchung dieser Reaction stellte ich nun fest, dass, wenn man die genannten Körper nicht in Lösung, sondern direct aufeinander einwirken lässt, das 3-Pyrazolon in guter Ausbeute erhalten wird. 15 g Monoacetylphenylhydrazin und 13 g Acetessigester wurden allmählich und unter Umschütteln mit 14 g Phosphortrichlorid versetzt, wobei lebhafte Reaction unter Entwicklung von Salzsäure eintrat, die zeitweilige Abkühlung nöthig machte, und das syrupöse Reactionsproduct in Wasser gegossen. Nach dem Erkalten versetzt man mit so viel Ammoniak, bis fast völlige Lösung eingetreten ist, filtrirt und fällt das Pyrazolon durch Zusatz von Salzsäure bis zur Neutralisation aus. Man erhält so 8 g desselben in schuppenförmigen Krystallen, die nach dem Abwaschen mit Aether schon den richtigen Schmelzpunkt zeigen und beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die ganz reine Verbindung geben. In ähnlicher Weise kann man das 3-Pyrazolon auch unter Anwendung von Monobenzoylphenylhydrazin erhalten, wobei als Nebenproduct Dibenzoylphenylhydrazin entsteht. 21 g des Monobenzoylphenylhydrazins, 13 g Acetessigester und 14 g Phosphortrichlorid gaben 9—10 g des 3-Pyrazolons.

¹⁾ Ich hatte die Einwirkung von anorganischen Chloriden auf Isoxazolone und 3-Pyrazolone als Preisaufgabe der philosophischen Facultät gestellt, welche von Hrn. Mayer in sehr glücklicher Weise gelöst ist. Michaelis.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 55, 164.

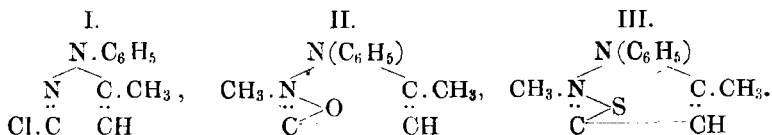
Die Reaction verläuft so, dass gleiche Molekulargewichte Acetyl- oder Benzoyl-Phenylhydrazin und Acetessigester unter Einwirkung des Phosphortrichlorids 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Essigsäure- oder Benzoesäure-Aethylester abgeben, welche durch das Trichlorid in Salzsäure, Acetyl- oder Benzoyl-Chlorid und äthylphosphorige Säure übergehen:



Bei Anwendung von Benzoylphenylhydrazin wird dann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das noch unveränderte Hydrazid das Dibenzoylphenylhydrazin gebildet.

Das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon hatte den richtigen Schmp. 167° und krystallisirte sehr leicht und schön aus heissem Alkohol. Es war sowohl in Salzsäure wie in Alkalien leicht löslich und zeigte bei der Elementaranalyse die richtige Zusammensetzung.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dieses 3-Pyrazolon erhält man das entsprechende 3-Chlorpyrazol (I), doch muss man das Gemisch auf 205—210° im Einschmelzrohr erhitzen, also viel höher als bei der Bildung des 5-Chlorpyrazols. Es bildet eine farblose, bei 295° unter Atmosphärendruck, bei 170° unter 15 mm Druck siedende Flüssigkeit und liefert leicht ein Jod- und Chlor-Methylat, vermittle dessen man dann das Isoantipyridin (II) und Isothioantipyridin (III) in guter Ausbeute erhält. Letzteres stellt gut ausgebildete Krystalle dar, schmilzt bei 136° und zeigt mit schwefliger Säure die charakteristische Thiopyridinreaction.



Die hier kurz angeführten Körper sowie Derivate derselben werden später ausführlich beschrieben werden. Mit der Darstellung und Untersuchung weiterer 3-Pyrazolone ist nach der angegebenen Methode bereits im hiesigen chemischen Institut mit Erfolg begonnen.

Rostock, Februar 1903.