

Wasser, schwer löslich in Benzol und Ligroin, schmilzt bei 102–103° und zeigt ausgesprochene Ketonreactionen.

0.0795 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 746 mm).

$C_6H_8ON_2$. Ber. N 22.58. Gef. N 22.46.

Das *Phenylhydrazon* bildet sich in alkoholischer Lösung beim Stehenlassen in der Kälte, fällt auf Zusatz von Wasser aus und ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln, Schmp. 135–136°.

0.0744 g Sbst.: 17.5 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{12}H_{14}N_4$. Ber. N 26.17. Gef. N 26.48.

Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung geht 4-Methylacetylpyrazol in die von H. von Pechmann¹⁾ dargestellte 4-Methylpyrazolcarbonsäure, Schmp. 218–220°, über, deren Aethylester den richtigen Schmp. 156–158° zeigte.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

220. Franz Sachs und Petre Becherescu: Ueber Keto-pyrazolone. II. 1.3-Diphenylpyrazolindion-(4.5).

[Aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1903.)

Vor einem Jahre hatten F. Sachs und H. Barschall²⁾ das von Knorr und Pschorr³⁾ aufgefundene 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolon-(5),

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{OC} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{ auf einem glatten Wege darge-}$$

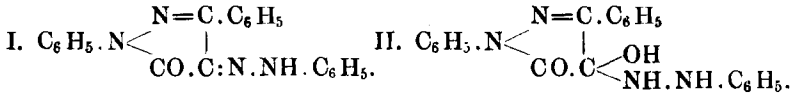
stellt, indem sie vom Phenylmethylpyrazolon ausgingen, dieses in alkalischer Lösung mit Nitrosodimethylanilin condensirten und das erhaltene Azomethin durch Mineralsäuren in das Diketon und Dimethyl-*p*-phenylendiamin zerlegten. Auf dieselbe Weise haben wir jetzt das entsprechende Diphenylderivat, das 1.3-Diphenyl-4-ketopyrazolon-(5) bekommen, als wir vom Diphenylpyrazolon ausgingen und es in gleicher Weise behandelten. Wir haben das neue Diketon eingehend untersucht, da ja *o*-Chinone einkerniger Ringe noch wenig bekannt sind, und gefunden, dass es dem Methylphenylderivat sehr ähnlich ist, aber eine noch grössere Neigung zur Bildung von Orthoderivaten durch Aufrichtung der 4-Ketogruppe besitzt als dieses. Wir konnten an diese

¹⁾ Diese Berichte 33, 3593 [1900].

²⁾ Pschorr, Inaug.-Diss. Jena 1894; vergl. Ann. d. Chem. 238, 194.

³⁾ Diese Berichte 35, 1437 [1902].

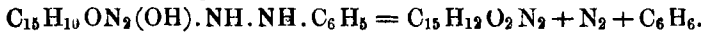
Wasser, Alkohol, Bisulfit und auch Phenylhydrazin anlagern. Bringt man nämlich das Diketon in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin zusammen, so entsteht ein normales Monophenylhydrazon (I), arbeitet man dagegen in neutraler, alkoholischer Lösung, so erhält man eine Verbindung, die wegen ihrer Zersetzlichkeit allerdings nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden konnte, die aber vermuthlich durch Addition von einem Molekül Phenylhydrazin an ein Molekül des Pyrazolindions entstanden ist (Formel II).



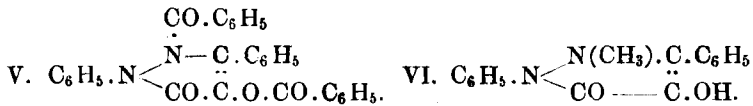
Diese Verbindung zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol bei 82° unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Als Reactionsproduct erhält man eine Verbindung, die um zwei Wasserstoffe reicher ist als das Diketon, und der eine der folgenden beiden Formeln zukommen muss:



Die Entstehung dieses Reductionsproductes, das man auch durch directe Reduction erhalten kann, aus dem Phenylhydrazinadditionsproduct lässt sich folgendermassen formuliren:



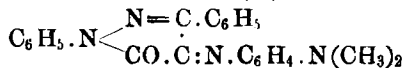
Eine Entscheidung zwischen den Formeln III und IV zu treffen, gelang nicht; wir erhielten zwar ein Dibenzoylderivat, dem aber ausser der sich von Formel IV ableitenden Constitution auch die folgende (V) zukommen kann, welche der von Pschorr dem entsprechenden Methylphenylproduct zugeschriebenen analog ist.



Durch Erhitzen des Diketons mit Methyljodid nach der für die Gewinnung des Antipyrins von Knorr angegebenen Methode erhielten wir das 1.3-Diphenyl-2-methyl-4-oxypyrazolon-(5) (Formel VI), welches in seinen Eigenschaften dem von Pschorr aus seinem Diketon gewonnenen Oxyantipyrin sehr ähnlich ist.

Experimenteller Theil.

4-*p*-Dimethylamidoanil des 1.3-Diphenyl-4-Ketopyrazolons-(5),



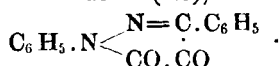
Man löst äquivalente Mengen Nitrosodimethylanilin und 1.3-Diphenylpyrazolon gesondert in heissem absolutem Alkohol, giebt zu der

Lösung des Nitrosokörpers concentrirte Sodalösung hinzu und trägt dann die Pyrazolonlösung portionsweise ein. Unter heftigem Aufkochen findet die Reaction statt, indem gleichzeitig die grüne Farbe der Lösung in violett umschlägt. Es scheidet sich eine schwarze Masse aus, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt und dann stahlblaue Nadeln vom Schmp. 218.5° bildet. Löslich in Benzol, Aether, Essigester, Chloroform, Aceton und Eisessig mit dunkelrother Farbe, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

$C_{23}H_{20}ON_4$. Ber. C 74.93, H 5.47, N 15.26.

Gef. » 74.85, » 5.58, » 15.07.

1.3-Diphenyl-4-ketopyrazolon-(5), 1.3-Diphenylpyrazolidion-(4.5),



Man suspendirt das Anil in gewöhnlichem Alkohol, setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis Lösung eingetreten ist. Alsdann destillirt man den Alkohol auf dem Dampfbade ab und äthert das ausgeschiedene schwarze Oel aus. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und dann der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein dunkles Oel, das zu einer schwarzen Masse erstarrt. Diese wird in wenig absolutem Alkohol gelöst, filtrirt und sich selbst überlassen. Es scheidet [sich nach einiger Zeit das Alkohol-Additionsproduct des Diphenylpyrazolonketons in gelbbraunen, sternförmig gruppirten Nadeln ab.

$C_{15}H_{10}O_2N_2 + C_2H_6O$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.98.

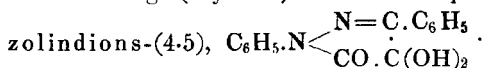
Diese verlieren beim Erhitzen auf 80—85° den Alkohol, ohne zu schmelzen, und färben sich dabei fast schwarz.

Das Diphenylpyrazolidion ist löslich mit dunkelrother Farbe in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton, Essigester, Petroläther. Die durch Erhitzen des Alkoholates erhaltenen schwarzen Nadeln schmelzen bei 165°. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit tiefblutrother Farbe. Spuren der Substanz, mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure geschüttelt, ergeben eine weinrothe Färbung. Ueber das charakteristische Verhalten gegen *o*-Phenylendiamin s. u.

$C_{15}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 71.95, H 4.03, N 11.23.

Gef. » 71.82, » 4.20, » 11.20.

Orthoverbindung (Hydrat) des 1.3-Diphenylpyra-



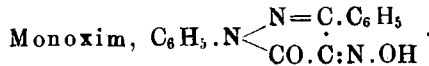
Löst man das Diketon in siedendem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln ab, welche, ohne zu schmelzen, bei 82°

ein Molekül Wasser verlieren und in die schwarze Ketoverbindung zurückgehen.

$C_{15}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 10.47. Gef. N 10.62.

Die Natriumbisulfitverbindung, $C_{15}H_{10}ON_2(OH).SO_3Na$, scheidet sich beim Schütteln der ätherischen Lösung des Ketons mit Natriumbisulfit in weissen Blättchen aus, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich sind. Aus absolutem Alkohol krystallisirt sie in weissen, langen Nadeln. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung scheidet sich das freie Keton in schwarzen, öligen Tropfen ab.

$C_{15}H_{11}O_5N_2SNa$. Ber. Na 6.5. Gef. Na 6.39.



Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Diketons mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade scheidet sich das Oxim in rothen Flocken ab. Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, unlöslich in Petroläther. Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol; Schmp. 200°. In Alkalien mit gelbrother Farbe unzersetzt löslich.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 15.88. Gef. N 15.80.

4 Semicarbazon, $C_{15}H_{10}ON_2:N.NH.CO.NH_2$.

Erhalten wie das Oxim, unter Zusatz von Natriumacetat. Dunkelrothe Schuppen aus Eisessig, die bei 194° sintern und bei 205.5° schmelzen. Löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Benzol, Aether, Essigester, unlöslich in Aceton und Petroläther.

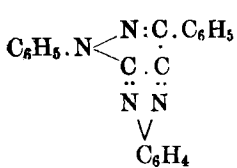
$C_{16}H_{13}O_2N_5$. Ber. N 22.84. Gef. N 22.68.

4-Phenylhydrazon, $C_{15}H_{10}ON_2:N.NH.C_6H_5$.

Aus den Componenten durch Erwärmen in Eisessig. Orangerothe Krystalle aus Eisessig, Schmp. 170°. Wurde früher z: B. aus Diphenylpyrazolon und Diazobenzolsalz erhalten.

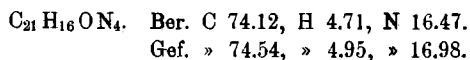
$C_{21}H_{16}ON_4$. Ber. N 16.48. Gef. N 16.40.

Condensation des Diphenylpyrazolonketons mit *o*-Phenylendiamin,

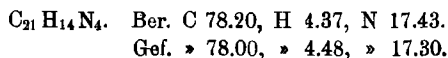


Beim Eingiessen einer Lösung von *o*-Phenylendiaminchlorhydrat in wässrigem Natriumacetat in eine alkoholische Lösung des Diphenylpyrazolindions entsteht als charakteristische Reaction sofort ein pulverförmiger, zinnoberrother Niederschlag, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit ausserordentlich intensiver, kornblumenblauer Farbe löst. Dieser Körper ist jedoch nicht das normale Azin; er

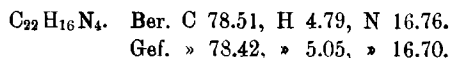
scheint vielmehr aus den Componenten unter Austritt nur eines Moleküles Wasser entstanden zu sein — wenigstens stimmen die Zahlen, welche ein zwei Mal aus Aceton umkrystallisirtes Product, das bei 240—241° schmolz, lieferte, annähernd auf eine solche Formel.



In das normale Azin (Formel siehe oben) geht dieser Körper erst bei langem Kochen mit Eisessig über. Man muss so lange damit erhitzen, bis nach dem Erkalten nur lange Nadeln und keine dunkleren, sternförmig gruppirten Nadelchen mehr unter dem Mikroskope sichtbar sind. Dies ist bei 1.5 g Substanz erst nach 36-stündigem Kochen der Fall. Man erhält dann beim Abkühlen ein gelbes Product, das bei 231° schmilzt, sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe löst und dessen Zahlen auf die Formel Diketon + Phenylendiamin — 2 Wasser stimmen.

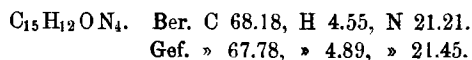


Ebenso wurde mit *o*-Toluyldiamin eine Verbindung erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig in langen Nadeln krystallisirte und sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löste.



Condensation mit Hydrazin.

Aus den Componenten erhält man in essigsaurer Lösung eine gelbe Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, zinnberrothe Nadeln bildet, die bei 95° sintern und bei 98—101° schmelzen. Löslich, ausser in Ligroin und Wasser. Nach der Analyse ist die Verbindung aus je einem Molekül der Ausgangsmaterialien unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden.



1.3-Diphenyl-4-oxypyrazolon-(5) oder 1.3-Diphenyl-4.5-dioxyppyrazol (Formeln III und IV der Einleitung).

In eine möglichst concentrirte, alkoholische Lösung des Diketons trägt man unter guter Kühlung eine concentrirte Lösung von Phenylhydrazin in Alkohol ein. Nach einiger Zeit erstarrt alles zu einem gelben Brei. Dieser wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Versuche, dieses gelbe Product umzukrystallisiren, sind nicht gelungen; es ist sehr leicht in Aether und Essigester löslich und kommt aus

diesen Mitteln nur beim Verdunsten wieder heraus. Vermuthlich liegt in ihm das Additionsproduct von einem Molekül Phenylhydrazin an ein Molekül des Pyrazolindions (Formel II der Einleitung) vor. Die Analysen des Rohproductes ergaben C 71.5, H 5.2, N 14.8 pCt., während für das Additionsproduct C 70.3, H 5.1 und N 15.6 pCt. berechnet sind. Die Verbindung zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, trocken oder in Lösung bei 82° stürmisch unter Gasentwicklung. So erhält man beim Versuche, sie aus Alkohol umzukrystallisiren, silberweisse Blättchen vom Schmp. 200 — 208°, welche nach der Analyse das Dihydroproduct des Diketons sind. Sie sind löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Chloroform, Essigester, Petroläther, Nitrobenzol, unlöslich in Benzol und Wasser. Aus der alkalischen, grünlichen Lösung werden sie durch Kohlensäure gefällt. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Chromsäure, regeneriren das Diketon.

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 71.38, H 4.79, N 11.13.

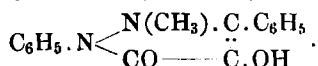
Gef. » 71.24, » 4.90, » 11.02.

Nach Schotten-Baumann erhält man ein Dibenzoylderivat, das am besten der alkalischen Lösung durch Aether entzogen wird und sich aus diesem in weissen Nadeln ausscheidet.

$C_{29}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 75.62, H 4.37, N 6.10.

Gef. » 75.61, » 4.60, » 6.08.

1.3-Diphenyl-2-methyl-4-oxy-pyrazolon-(5),



Gleiche Theile Diphenylpyrazoldion und Jodmethyl werden mit einem Ueberschuss von Methylalkohol 8 Stunden auf 108° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich prachtvoll glänzende Nadeln aus, durch Fällen mit Wasser lässt sich noch eine weitere Menge gewinnen. Die Verbindung wird aus Methylalkohol umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 221°, ist löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig Chloroform, schwer in Wasser, Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther. Sie löst sich ferner in verdünntem Alkali und wird daraus durch Kohlensäure wieder gefällt; auch fällt durch concentrirte Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz aus.

$C_{16}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 72.13, H 5.29, N 10.55.

Gef. » 72.03, » 5.40, » 10.50.

Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodmethyl resultirt ein Methyläther. Weisse Nadeln vom Schmp. 155°.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 72.90, H 5.70, N 10.02.

Gef. » 72.80, » 5.75, » 10.00.

Nach Schotten-Baumann erhält man das Benzoylderivat. Weisse Nadeln aus hoch siedendem Ligroin, Schmp. 190°, schwer löslich in Alkohol, Essigester, unlöslich in Wasser und Aceton.

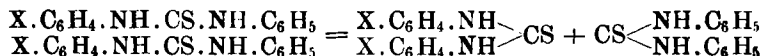
$C_{23}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 7.58. Gef. N 7.53.

221. A. Hugershoff: Bildungs- und Zersetzungs-Erscheinungen bei Thioharnstoffen.

[Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. April 1903).

Vor Kurzem hat Kjellin¹⁾ gefunden, dass durch Erhitzen einiger mono- meist halogen-substituierter Diphenylthioharnstoffe in alkoholischer Lösung Zersetzung unter Bildung von Diphenylthioharnstoff eintritt. Die nach der von Kjellin angegebenen Reaction:



gleichzeitig entstehenden disubstituirten Diphenylthioharnstoffe konnten zwar nicht erhalten werden, es gelang jedoch, Spaltungsproducte derselben nachzuweisen.

Einen analogen Reactionsverlauf hatte ich vor etwa zwei Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Gibson im agr.-chem. Laboratorium zu Göttingen beim Phenyl-*o*-nitro-*p*-tolylthioharnstoff beobachtet. Die Veranlassung, genannten Thioharnstoff zu untersuchen, gab uns die Angabe, welche Steudemann²⁾ über denselben macht, der Thioharnstoff habe zwei Schmelzpunkte, nämlich bei 143° und 169°, welche Thatsache auf Isomerie zurückführbar sein konnte.

Die Schmelzpunktsangabe konnten wir bis auf kleine Differenzen bestätigen, wir fanden 145° und 171°. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass wir den betr. Thioharnstoff, welcher nach Steudemann aus Phenylsenföhl und *o*-Nitro-*p*-toluidin erhalten worden war, in Händen hatten.

$C_{14}H_{13}O_2N_3S$. Ber. S 11.14. Gef. S. 10.94.

Um nun die Frage, ob Isomerie vorliegt oder nicht, zu entscheiden, erhitzten wir eine Probe des Thioharnstoffes bis etwas über den zweiten Schmelzpunkt. Hätte das Product, welches auf diese Weise entsteht, nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Molekulargrösse wie das Ausgangs-

¹⁾ Kjellin, diese Berichte 36, 194 [1903].

²⁾ Steudemann, diese Berichte 16, 2336 [1883].