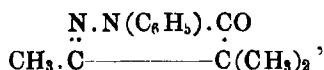


246. L. Knorr und E. Jochheim: Ueber das 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-oxy-pyrazolin und seine Umwandlung in 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazol.

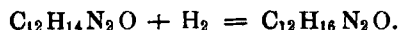
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1903.)

Das 1-Phenyl-3.4.4-trimethylpyrazolon,



nimmt nach früheren Versuchen¹⁾ Knorr's bei der Reduction mit Natrium und Alkohol, zunächst ohne Eliminirung des Sauerstoffs, zwei Atome Wasserstoff auf:

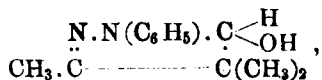


Es weicht in seinem Verhalten bei der Reduction somit von den übrigen, bis jetzt untersuchten Pyrazolonderivaten ab. Bekanntlich wird das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon durch Natrium und Alkohol nicht verändert. Seine Sauerstoffäther²⁾ werden dagegen leicht unter Eliminirung des Sauerstoffs zu Pyrazolinen reducirt.

Seine Stickstoffalkylderivate, die Antipyridine, werden, wie in einer besonderen Mittheilung gezeigt werden wird, der Hauptsache nach in Homologe des 1-Phenylpyrazolidins verwandelt, während als Nebenreaction eine völlige Zersetzung der Antipyridine unter Abspaltung von Anilin und Methylamin sich bemerkbar macht.

In ähnlicher Weise wie die Antipyridine werden die Pyrazolidone, wie Knorr und Duden an dem Beispiele des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidons³⁾ gezeigt haben, unter Eliminirung des Sauerstoffs zu Pyrazolidinen reducirt.

Das Reductionsproduct des 1-Phenyl-3.4.4-trimethylpyrazolons gleicht in seinen Eigenschaften den Pyrazolinen; es wirkt kräftig reducirend und zeigt die bekannte Pyrazolinreaction in ausgezeichneter Weise. Es kann ihm deshalb nur die Formel eines 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-oxy-pyrazolins,



zukommen.

Darstellung des 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-oxy-pyrazolins.

In die alkoholische Lösung von 20 Theilen 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolon werden 9 Theile Natrium in Drahtform rasch ein-

¹⁾ Diese Berichte 26, 101 [1893] Anmerk.

²⁾ Diese Berichte 28, 208 [1895]. ³⁾ Diese Berichte 26, 103 [1893].

getragen. Mit dem Wasserstoff entweichen Spuren von Ammoniak. Aus der Reactionsmasse wird mit Wasserdampf der Alkohol abgelassen, mit dem wenig Ammoniak, Anilin und Phenyl-trimethyl-oxy-pyrazolin übergeben. Das Auftreten von Anilin und Ammoniak beweist, dass ein Theil des Phenyltrimethylpyrazolons völlig aufgespalten wird, ähnlich wie es auch bei der Reduction der Antipyrine beobachtet worden ist.

Das im Destillirkolben hinterbleibende Oel wird mit Aether oder warmem Benzol gesammelt. Man gewinnt so durchschnittlich 18—20 g eines gelben, eigenthümlich widerlich riechenden Oeles, aus dem sich das Phenyl-trimethyl-oxy-pyrazolin in kleinen, weissen Krystallen abscheidet. Aus dem von den Krystallen abgesaugten Oele krystallisiren nach Zugabe von Petroleumäther weitere Mengen des Oxy-pyrazolins in wohlausgebildeten Octaëdern heraus.

Die Krystalle werden zweckmässig mit Benzol gewaschen und aus hochsiedendem Ligroïn umkrystallisirt. Sie schmelzen dann scharf bei 118°.

0.2927 g Sbst.: 0.7610 g CO₂, 0.2054 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 16 ccm N (9.5°, 764.5 mm). — 0.2509 g Sbst.: 28.8 ccm N (9.5°, 754.5 mm).

C₁₂H₁₆N₂O. Ber. C 70.59 H 7.85, N 13.72.
Gef. » 70.90, » 7.79, » 13.59, 13.68.

Das Phenyl-trimethyl-oxy-pyrazolin ist unlöslich in Wasser, Petroleumäther, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Es löst sich in concentrirten Säuren auf, wird daraus aber durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Bei längerer Einwirkung starker Säuren wird es langsam schon in der Kälte, rascher in der Wärme unter Wasserabspaltung und Verschiebung einer Methylgruppe in 1-Phenyl-3.4.5-trimethyl-pyrazol verwandelt.

Gegen Alkalien ist das Pyrazolinderivat auch in der Wärme recht beständig.

Es giebt in Spuren schon eine sehr intensive Pyrazolinreaction und reducirt in der Wärme Platinchlorid, Goldchlorid und ammoniakalische Silberlösung.

Die Einwirkung der meisten Reagentien lieferte uns Producte mit unerquicklichen Eigenschaften, die zu weiterer Untersuchung nicht einluden.

So z. B. erhielten wir bei der Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden und ebenso beim Erhitzen mit Jodmethyl hochschmelzende Substanzen, welche sich schwer reinigen liessen und, wie es scheint, zunächst Gemenge von sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Substanzen darstellen. Wir sehen deshalb von näheren An-

gaben über diese Versuche ab und beschränken uns auf die Beschreibung der

Umwandlung des 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-oxy-pyrazolins in das 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazol.

Diese interessante Umwandlung des Oxy-pyrazolins wird schon durch concentrirte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur langsam herbeigeführt. Sie ist im Verlauf weniger Stunden beendet, wenn man das Oxy-pyrazolin mit Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure erwärmt.

Aus den sauren Lösungen kann das resultirende Phenyltrimethylpyrazol nach dem Verdünnen mit Wasser durch Alkali abgeschieden werden. Es wird dann zweckmässig mit Wasserdampf abgeblasen, ausgeäthert und durch Destillation gereinigt.

Unsere Ausbeuten an der Base schwankten zwischen 70 und 80 pCt. der Theorie.

Das 1-Phenyl-3.4.5-trimethyl-pyrazol stellt ein hellgelbes, angenehm aromatisch riechendes Oel dar, welches bei 287—290° und 750 mm Druck (Faden ganz im Dampf) unzersetzt übergeht und in der Kältemischung nicht erstarrt.

0.4025 g Sbst.: 1.1400 g CO₂, 0.2747 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 0.5508 g CO₂, 0.1315 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 20.6 ccm N (22°, 754 mm). — 0.1574 g Sbst.: 21 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₂H₁₄N₂. Ber. C 77.42, H 7.53, N 15.05.
Gef. » 77.24, 77.36, » 7.58, 7.52, » 15.32, 15.09.

Das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazols krystallisirt aus Salzsäure in Krystallen von hexagonalem Habitus, die sich unter Salzsäureabspaltung bei ca. 195—196° zersetzen,

0.1672 g Sbst.: 0.0415 g Pt.

(C₁₂H₁₄N₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 24.84. Gef. Pt 24.82.

Das Chloroaurat der Base wurde in gelben Nadeln vom Schmp. 133° erhalten.

0.1008 g Sbst.: 0.0376 g Au.

C₁₂H₁₄N₂.HAuCl₄. Ber. Au 37.45. Gef. Au 37.30.

Das Pikrat, aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt den Schmp. 116°.

0.1700 g Sbst.: 25.3 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₂H₁₄N₂.C₆H₅(NO₂)₃OH. Ber. N 16.87. Gef. N 16.98.

Darstellung des 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazols aus Methylacetylaceton.

Zum Vergleich stellten wir die Base synthetisch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methylacetylaceton dar. Das so gewonnene Präparat erwies sich mit der aus dem Phenyltrimethyloxy-pyrazolin stammenden Base identisch.

0.5179 g Sbst.: 1.4710 g CO₂, 0.3471 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 757 mm).

C₁₂H₁₄N₂. Ber. C 77.42, H 7.53, N 15.05.

Gef. » 77.46, » 7.45, » 15.28.

Zum Vergleich wurden auch die oben angeführten Salze dargestellt und analysirt.

Chloroplatinat (Zersp. 195—196°). — 0.1103 g Sbst.: 0.0272 g Pt.

(C₁₂H₁₄N₂)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 24.84. Gef. Pt 24.66.

Chloraurat (Schmp. 133°). — 0.1074 g Sbst.: 0.0400 g Au.

C₁₂H₁₄N₂.HAuCl₄. Ber. Au 37.45. Gef. Au 37.25.

Pikrat (Schmp. 116°). — 0.1077 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 746 mm).

C₁₂H₁₄N₂.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 16.87. Gef. N 16.65.

247. Ludwig Knorr und Paul Rössler: Zur Kenntniss des Aethanolamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1903.)

Das Hydrochlorat und Chloroplatinat des Aethanolamins kennt man seit den wichtigen Arbeiten von Wurtz¹⁾ über die Alkoholbasen. Später sind noch das Pikrat, Bromhydrat und Nitrat der Base von Gabriel²⁾, das Chloraurat und Pikrolonat von Knorr³⁾ beschrieben worden.

Die Base selbst ist erst im Jahre 1897 durch den Einen⁴⁾ von uns isolirt und durch die Feststellung der physikalischen Constanten charakterisirt worden.

Zur weiteren Kennzeichnung dieses einfachsten Repräsentanten der Alkoholbasen haben wir inzwischen eine Reihe einfacher Abkömmlinge dargestellt, deren Beschreibung den Gegenstand dieser Mittheilung bildet.

Benzoylderivate des Aethanolamins.

Durch Benzoylirung des Aethanolamins nach Schotten-Baumann gewinnt man zunächst ein *Monobenzoylderivat*, das bei weiterer Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge in das schon früher beschriebene *Dibenzoylderivat* vom Schmp. 76° übergeht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 114, 51; 121, 228.

²⁾ Diese Berichte 21, 566, 2664 [1888].

³⁾ Diese Berichte 30, 913 [1897].

⁴⁾ Diese Berichte 30, 911 [1897].