

0.0978 g Sbst.: 0.2730 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.83, H 5.78.

Gef. » 75.93, » 5.89.

Der Monoäther bildet weisse Schuppen aus Wasser oder lange Nadeln aus Alkohol. Er löst sich in viel heissem Wasser, leicht in den kohlenstoffhaltigen Solventien, in Aether, Alkohol. Alkoholische und ätherische Lösungen färben sich an der Luft grünblau; er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt unzersetzt und riecht im Gegensatz zum Dimethyläther nur wenig obstartig. Mit englischer Schwefelsäure giebt der Monoäther eine dunkelgelbe Lösung mit prachtvoll blaugrüner Fluorescenz; er fällt mit Wasser unverändert aus.

Der zugleich entstehende, bereits bekannte Dimethyläther des 2.7-Dioxynaphtalins wurde in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 139<sup>01)</sup>, die intensiv obstartig rochen, erhalten; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

Sowohl 2.7-Dioxynaphtalin wie auch sein Monomethyl- oder Dimethyläther geben in Wasser gelöst mit Eisenchlorid weisse oder gelbe Fällungen, die aber bald schwarz werden, und aus denen nicht ohne weiteres krystallisirende Körper herauszureinigen sind. Die Versuche in dieser Richtung sind in Folge eines unangenehmen Ausschlags an Händen und Armen, welchen die Berührung mit diesen Substanzen verursachte, unterbrochen worden.

Gef. n., Universitätslaboratorium.

#### 567. Friedrich Stolz: Ueber 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon.

(Eingegangen am 4. October 1905.)

Durch Umsetzung von Phenylhydrazin mit Formylpropionsäure-ester erhält man, wie schon Michael<sup>2)</sup> angiebt, ein Pyrazolon vom Schmp. 147—148<sup>0</sup>. Michael nennt dasselbe *N*-Phenyl-2-methylpyrazolon; nach der allgemein eingeführten Nomenclatur kommt ihm die Bezeichnung 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon zu.

Der Beweis — es wird ein solcher nothwendig wegen der unten zu erwähnenden Angaben der HHrn. Fichter, Enzenauer und Uellenberg — ist in folgender Weise erbracht:

1. Man erhält durch Abspalten von Kohlensäure aus 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, die dargestellt ist von Wislicenus

<sup>1)</sup> A. Weber, diese Berichte 14, 2209 [1881], giebt 134<sup>0</sup> an.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2104 [1905].

und Arnold aus Methyloxalessigester<sup>1)</sup>, dasselbe Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 148°.

2. Durch Methylieren des Phenylmethylpyrazolons vom Schmp. 148° gewinnt man ein Phenyl-dimethylpyrazolon, das auch erhalten wird durch Abbau aus dem 4-Methylantipyrin.

Beide Verfahren beweisen, dass ein 5-Pyrazolon vorliegt, nicht aber ein 3-Pyrazolon.

Nun aber wird die Constitution eines 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons schon für ein Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 210° in Anspruch genommen, das nach Fichter, Enzenauer und Uellenberg<sup>2)</sup> neben einem isomeren Pyrazolon vom Schmp. 145° entsteht:

1. bei der Umsetzung der Citradibrombrenzweinsäure, bezw. von aus dieser intermediär gebildeter Brommethacrylsäure mit Phenylhydrazin,

2. durch Abspaltung von Kohlensäure aus 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure.

Die zweite dieser Bildungsweisen ist entscheidend, aber, wie schon oben angegeben wurde, liefert gerade diese nach meiner Beobachtung nicht das Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 210°, sondern vielmehr das Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 148°. Der Widerspruch zwischen meiner Beobachtung und der citirten von Fichter, Enzenauer und Uellenberg ist nur erklärlich durch eine Verwechslung der Präparate, die den genannten Herren unterlaufen ist.

Die Bildung des Phenylmethylpyrazolons vom Schmp. 210° aus Brommethacrylsäure lässt nun für dieses, nachdem die Formel des 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons schon besetzt ist, auf die Constitution eines 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolons schliessen.

Die Bezeichnungen des Phenylmethylpyrazolons vom Schmp. 210° und 148°, die Fichter, Enzenauer und Uellenberg gegeben haben, sind also zu vertauschen.

Eine Stütze für die Auffassung des Phenylmethylpyrazolons vom Schmp. 148° als 3-Pyrazolon glauben zwar Fichter, Enzenauer und Uellenberg in dessen Verhalten beim Nitriren und Acetylieren, sowie in seinem Verhalten gegen Diazobenzol zu erkennen, die gleichen Reactionsverhältnisse sind jedoch auch von dem 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon zu erwarten.

Der von Fichter, Enzenauer und Uellenberg, sowie von Michael gegebenen Beschreibung des 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons habe ich nichts weiter hinzuzufügen; den Schmelzpunkt habe ich bei 148° gefunden. Es ist schliesslich selbstverständlich, dass die bei 166°

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 246, 331 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 494 [1900].

schmelzende Acetylverbindung des obigen Pyrazolons nicht als 1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-3-pyrazolon aufzufassen ist, sondern dass diese das 1-Phenyl-4-methyl-5-acetoxypyrazol<sup>1)</sup> vorstellt.

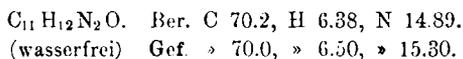
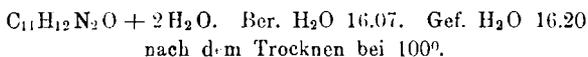
Zum Schluss sei erwähnt, dass aus der folgenden Tabelle, in welche sich auch die 1-Phenyl-4-methylpyrazolone vom Schmp. 148<sup>o</sup> und 210<sup>o</sup> einordnen, sich die Regel ergibt, dass die 3-Pyrazolone einen höheren Schmelzpunkt zeigen als die entsprechenden 5-Pyrazolone.

1-Phenyl-5-pyrazolon . . . . .	Schmp. 118 <sup>o</sup>	1-Phenyl-3-pyrazolon . . . . .	Schmp. 154 <sup>o</sup>
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon . . . . .	» 127 <sup>o</sup>	1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon . . . . .	» 166 <sup>o</sup>
1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon . . . . .	» 148 <sup>o</sup>	1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon . . . . .	» 210 <sup>o</sup>
1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon . . . . .	» 117 <sup>o</sup>	1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon . . . . .	» 246 <sup>o</sup>
1,3-Diphenyl-5-pyrazolon . . . . .	» 137 <sup>o</sup>	1,5-Diphenyl-3-pyrazolon . . . . .	» 251 <sup>o</sup>
1-Phenyl-3,4-campho-5-pyrazolon . . . . .	» 152 <sup>o</sup>	1-Phenyl-4,5-campho-3-pyrazolon . . . . .	» 285 <sup>o</sup>

#### Methylierung des 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons.

23 g 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon wurden mit 16.5 g Jodmethyl und 13 g Methylalkohol 6 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Methylalkohol verdampft und der Rückstand mit schwefliger Säure entfärbt. Der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Flüssigkeit wurde das isomere Antipyrin durch Ausschütteln mit Benzol entzogen; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb es als farblose Krystallmasse.

1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-pyrazolon krystallisiert aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 125<sup>o</sup>; aus Wasser erhält man es in glänzenden Prismen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.



Das 1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-pyrazolon ist in Wasser schwerer löslich als Antipyrin und zwar in kochendem Wasser schwerer als in lauwarmem; es lässt sich gut aus 70<sup>o</sup> warmem Wasser umkrystallisieren. Die wässrige Lösung giebt mit salpetriger Säure keine Reaction; durch Pikrinsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure wird sie gefällt.

<sup>1)</sup> Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 145 [1897].

Dieselbe Substanz kann man auch durch Abbau aus dem Methylantipyrin erhalten.

In physiologischer Beziehung ist das 1-Phenyl-2.4-dimethyl-5-pyrazolon viel weniger wirksam als Antipyrin.

Höchst a/M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

---

**568. G. Blume und H. Klöffler: Notiz über eine einfache Reindarstellung von Monoäthyl-anilin aus technischem Monoäthyl-anilin.**

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Gelegentlich der Darstellung von Uebungspräparaten nach Emil Fischer<sup>1)</sup> haben wir nach einer einfachen Methode zur Reindarstellung von Monoäthylanilin aus dem technischen, ca. 85-proc. Producte gesucht. Dieselbe gelingt sehr leicht, wenn man 97 g technischen Monoäthylanilins mit 65 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirte ein Chlorhydrat aus, das abgesaugt und scharf abgepresst wurde; aus den Mutterlaugen schieden sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure noch weitere geringe Antheile von Chlorhydrat aus. Die Gesamtmenge des auf Thon getrockneten Chlorhydrates betrug 101 g aus 97 g technischen Monoäthylanilins, was einer Ausbeute von ca. 80 pCt. entspricht. Das Chlorhydrat wurde durch Natronlauge zerlegt, das Oel mit Wasserdampf übergetrieben, abgehoben, getrocknet und destillirt. Das Destillat erwies sich als reines Monoäthylanilin. 6 g des Oels wurden 1½ Stunden mit 12 g Eisessig und 6 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, die Masse in ½ L Wasser eingegossen und mit Soda übersättigt. Nach 6-stündigem Stehen war die Gesamtmasse krystallisirt. Die Menge der Krystalle betrug trocken 8 g; der Schmelzpunkt des Rohproductes (Schmp. des reinen 54.5°) betrug 53°.

München, October 1905. Chem. Labor. von H. Weil.

<sup>1)</sup> Prof. Emil Fischer: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate; Braunschweig, Vieweg & Sohn.