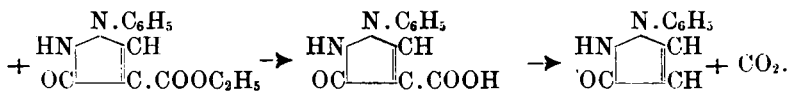


145. A. Michaelis und E. Remy: Über die Darstellung des 1-Phenyl-3-pyrazolons.

[Vorläufige Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. März 1907.)

Nachdem von dem einen von uns die in 5- sowie in 4- und 5-Stellung alkylierten 1-Phenyl-3-pyrazolone<sup>1)</sup> näher untersucht waren, erschien es von Interesse, auch die Eigenschaften und Derivate des 1-Phenyl-3-pyrazolons selbst genauer kennen zu lernen. Diesem standen aber die schwierigen Darstellungsweisen dieser Verbindung durch sukzessive Behandlung des 1-Phenylpyrazolins mit Brom, alkoholischem Kali, konzentrierter Salzsäure und Natriumamalgam nach E. Fischer und Knoevenagel<sup>2)</sup> oder durch Oxydation des 1-Phenyl-3-pyrazolidons nach Böhringer<sup>3)</sup> entgegen, die immer nur eine geringe Ausbeute liefern. Wir haben nun eine neue bequemere Darstellungsmethode in Anlehnung an die Michaelis-Mayersche Methode<sup>4)</sup> zur Gewinnung von 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon gefunden, indem wir den von Claisen<sup>5)</sup> zuerst erhaltenen Äthoxymethylmalonsäureester mit Acetylphenylhydrazin und Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid kondensierten. Bringt man molekulare Mengen dieser drei Verbindungen zusammen, so verflüssigt sich die anfangs breiförmige Masse beim Erwärmen bald unter schwachem Aufschäumen, indem ein bräunlich gefärbtes Öl entsteht, das man zuerst mit Wasser, dann mit Natronlauge behandelt. Verdampft man das alkalische Filtrat, so scheidet sich das Natriumsalz der 1-Phenyl-3-pyrazolon-4-carbonsäure aus, das abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wird. Man erhält so die freie Phenyl-3-pyrazoloncarbonsäure als weißen Niederschlag, welcher, aus Alkohol umkrystallisiert, unter Aufschäumen bei 216° schmilzt. Diese Säure verliert sehr leicht Kohlensäure, so daß sie bei der Destillation glatt das 3-Pyrazolon liefert:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **388**, 268; **350**, 288.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **239**, 104.

<sup>3)</sup> Vergl. Stolz, diese Berichte **27**, 407 [1894].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **338**, 273.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **297**, 75.

30 g des Äthoxymethylenmalonsäureesters lieferten so 13 g der Carbonsäure und 10 g reines Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154°. Wenn diese Ausbeute auch, verglichen mit der theoretischen, zu wünschen übrig läßt, so gestattet sie doch, das Pyrazolon in größerer Menge zu gewinnen.

Das 1-Phenyl-3-pyrazolon bildet nach der Destillation eine harte krystallinische Masse von oben angegebenem Schmelzpunkt; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmale, lange Blättchen von lebhaftem Glanz und dem noch etwas höheren Schmp. 155—156°. Es löst sich leicht in Alkalien, schwerer in verdünnter Salzsäure.

0.1369 g Sbst.: 0.3396 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O. — 0.1449 g Sbst.: 22.5 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » 67.6, » 5.3, » 17.4.

Wir beabsichtigen, eine eingehende Untersuchung des 1-Phenyl-3-pyrazolons auszuführen.

Die große Anwendbarkeit der Methode von Michaelis und Mayer ergibt sich auch daraus, daß nach Versuchen von Hrn. Kleist durch Kondensation von Acetondicarbonsäureester, Acetylphenylhydrazin und Phosphortrichlorid in guter Ausbeute 1-Phenyl-3-pyrazolon-5-essigsäure erhalten wird.

#### 146. M. Busch u. Ed. Meußdörffer: Über die inneren Anhydride von Thiosemicarbazid-essigsäuren.

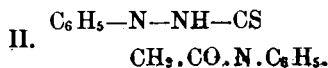
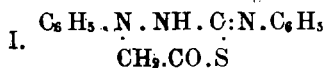
[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. März 1907.)

Der *asymm.* Phenylhydrazino-essigester C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> vereinigt sich mit Phenylsenföl zum Diphenylthiosemicarbazid-essigester. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N.NH.CS.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, der bei vorsichtiger Verseifung



neben der entsprechenden Säure deren inneres Anhydrid liefert, für welches die beiden Formeln



in Betracht kommen. In der früheren Mitteilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand wurde Formel I bevorzugt, da es einerseits nicht gelang, den Schwefel gegen Sauerstoff auszutauschen und andererseits auch die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3888 [1903].