

Die saure wäßrige Lösung wurde mit 1.1 ccm n_{10} -KOH zurücktitriert; also Verbrauch 8.9 ccm n_{10} - H_2SO_4 . Ber. Tl 44.42 %. Gef. Tl 44.0 %. Die neutrale Lösung gab bei Fällung mit KJ 0.2967 g TIJ. Gef. Tl 44.3 %.

Die Ergebnisse der wie oben ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen siehe Fig. 2 und 3.

3. Thalliumoleat.

Etwa 2 g Ölsäure wurden in 20 ccm 96-proz. Alkohol gelöst, mit n_{10} -TiOH neutralisiert und die Seifenlösung mit dem größtenteils ausgefallenen Thalliumoleat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde aus 96-proz. Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert. Weiße Krystalle, unter dem Mikroskop in Büscheln oder Blättchen. Schmp. 82° (unkorr.), 83° (korr.).

Analyse: 0.4630 g Substanz gaben, mit 15 ccm n_{10} - H_2SO_4 zersetzt, 0.2689 g Ölsäure.

$C_{18}H_{33}O_2Ti$. Ber. $C_{18}H_{33}O_2$ 57.96 %. Gef. $C_{18}H_{33}O_2$ 57.9 %.

Die saure Lösung wurde mit 5.4 ccm n_{10} -KOH zurücktitriert; mithin Verbrauch 9.6 ccm n_{10} - H_2SO_4 . Ber. Tl 42.04 %. Gef. Tl 42.3 %. Die Fällung mit KJ gab 0.3172 g TIJ. Gef. Tl 42.2 %.

Die Resultate der Löslichkeits-Bestimmungen siehe Fig. 2 und 3. Die Bestimmungen bei 15° , sowie die erste der drei mit Wasser von 80° ausgeführten Bestimmungen wurde nicht in dem oben beschriebenen Apparat, sondern durch Filtration der bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösungen durch einen auf der gleichen Temperatur gehaltenen Heißwassertrichter vorgenommen, ohne daß in der Löslichkeitskurve bemerkbare Verschiedenheiten gefunden wurden.

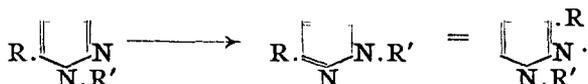
Auf die gleiche Weise wurde die Löslichkeit des Thalliumoleats in 50-volumproz. Alkohol zu 0.92 % bestimmt. (3.1650 g gesättigte Lösung hinterließen 0.0290 g Rückstand.)

Hrn. W. Bleyberg sind wir für seine wertvolle Unterstützung bei obigen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

110. K. v. Auwers und W. Schmidt: Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazol-Reihe, II: Über das 3(5)-Phenyl-pyrazol und seine Derivate.

(Eingegangen am 20. Januar 1925.)

Untersuchungen über alkylierte Pyrazole¹⁾ hatten zu der Erkenntnis geführt, daß nach dem bis jetzt vorliegenden Tatsachenmaterial 1.5-Dialkylpyrazole nicht existenzfähig oder zum mindesten so wenig beständig sind, daß sie unter normalen Verhältnissen sofort in die isomeren 1.3-Derivate übergehen:



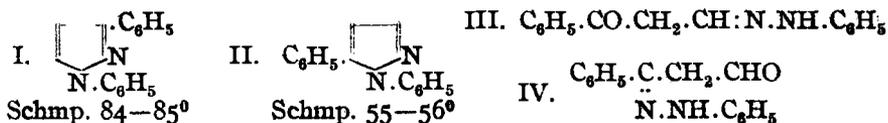
Als Ursache für diese bemerkenswerte Erscheinung kamen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Unter anderem war es denkbar, daß die elektro-

¹⁾ Auwers und Broche, B. 55, 3880 [1922].

chemisch gleichartigen Alkyle sich abstoßen, und hierdurch die Wanderung des einen Radikals bewirkt wird. Ist diese Vermutung richtig, so sollten 1.5- und 1.3-Isomere nebeneinander bestehen können, wenn R und R' in ihrem chemischen Charakter hinreichend verschieden von einander sind. In der Tat sind sowohl das 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol wie das 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol bekannt, aber diese Tatsache ist nicht beweisend für die aufgestellte Hypothese; denn die Existenzfähigkeit der 1.5-Verbindung braucht nicht auf der Verschiedenheit von Methyl und Phenyl zu beruhen, sondern kann durch die bekannte große Haftfestigkeit des Phenyls bedingt sein, die den Übertritt des Radikals von einem Stickstoffatom zum anderen verhindert. Dagegen läßt sich die Frage an den *N*-Derivaten des 3(5)-Phenyl-pyrazols prüfen, und wir haben uns daher mit diesen Verbindungen etwas näher beschäftigt.

Diphenyl-pyrazole.

Daß beide *N*-Phenylderivate des Stammkörpers, das 1.3- und das 1.5-Diphenyl-pyrazol (I u. II), beständig sind, ist nach dem eben Gesagten selbstverständlich; es fragt sich nur, ob etwa einer der beiden Körper ein bevorzugtes Gebilde darstellt. Die Vorfrage, ob die Struktur der beiden



Isomeren einwandfrei bestimmt ist, darf bejaht werden. Bei einer Reihe von Bildungsweisen bleibt allerdings die Natur der erhaltenen Produkte zunächst fraglich, da sich die betreffenden Reaktionen in verschiedener Weise abspielen können. Dagegen ergibt sich die Konstitution des 1.5-Derivates eindeutig aus der Synthese, die Bischler²⁾, ausgehend von der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenacyl-acetessigester, durchführte. Die Reduktion des aus Zimtsäure-phenylhydrazid entstehenden 1.5-Diphenyl-pyrazolons mit Phosphorpentasulfid zum gleichen Diphenyl-pyrazol ist ein weiterer Beweis³⁾. Und drittens liefert jenes Pyrazol bei der Reduktion ein Pyrazolin, das auch durch Umlagerung des Zimtaldehyd-phenylhydrazons entsteht und darnach nur ein 1.5-Derivat sein kann⁴⁾. Für das isomere Diphenyl-pyrazol bleibt somit nur die Formel der 1.3-Verbindung übrig. Einen direkten Beweis für sie kann man in der Bildung des Körpers bei der Reduktion des zugehörigen Pyrazolons mit Schwefelphosphor⁵⁾ oder Phosphortribomid⁶⁾ erblicken, denn die Konstitution des 1.3-Diphenyl-pyrazolons-(5) ist durch die Entstehung dieses Körpers und seine Eigenschaften sichergestellt.

Nur ein Widerspruch, der unsere Arbeit berührte, war aufzuklären. Claisen und Fischer⁶⁾ erhielten nämlich bei der Umsetzung von Oxy-methylen-acetophenon mit Phenyl-hydrazin in Äther eine Verbindung vom Schmp. 118—120°, die bei der Destillation glatt in das 1.5-Diphenyl-pyrazol überging, während Knorr und Duden⁷⁾ bei der Wiederholung dieses Versuchs zum isomeren 1.3-Derivat gelangten. Bei unseren

²⁾ B. 25, 3143 [1892]. ³⁾ Knorr und Duden, B. 26, 109 [1893].

⁴⁾ Knorr und Duden, a. a. O., S. 113.

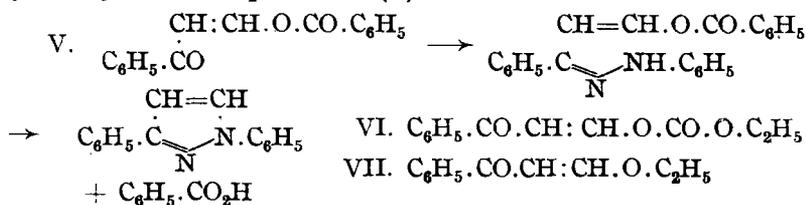
⁵⁾ Knorr und Duden, a. a. O., S. 114 [1893]. ⁶⁾ Stoermer, B. 36, 3988 [1903].

⁷⁾ B. 21, 1139 [1888]. ⁸⁾ a. a. O., S. 115.

eigenen Versuchen schied sich regelmäßig ein Körper aus, der bei 126° schmolz, die Zusammensetzung eines Phenyl-hydrazons des Benzoyl-acetaldehyds besaß und sich bei der Destillation im Vakuum unter Wasserabspaltung in das 1.5-Diphenyl-pyrazol verwandelte. Diese Substanz war also offenbar identisch mit der von Claisen erhaltenen Verbindung vom Schmp. 118—120°, aber sie bildete nicht das einzige Produkt der Reaktion, denn die Ausbeute an diesem Körper betrug nur etwa 25% d. Th. Ließ man das ätherische Filtrat längere Zeit stehen, so krystallisierten gelbliche Nadelchen aus, die bei 100—103° schmolzen; bei der Destillation dieses Produktes entstand eine halb feste Masse, aus der sich durch Wasserdampf 1.3-Diphenyl-pyrazol abtreiben ließ. Derselbe Körper wurde schließlich auch in den letzten ätherischen Mutterlaugen gefunden.

Bei der Umsetzung von Oxymethylen-acetophenon mit freiem Phenyl-hydrazin entstehen somit, wie vielfach in ähnlichen Fällen, die beiden möglichen Hydrazone (III u. IV) nebeneinander, von denen das eine z. T. bereits Wasser verliert und in ein Pyrazol übergeht. Vermutlich haben Claisen und Fischer das zunächst ausgeschiedene Reaktionsprodukt bald abfiltriert und auf die Untersuchung der Mutterlauge verzichtet; sie gewannen daher nur das 1.5-Diphenyl-pyrazol. Knorr und Duden verarbeiteten dagegen ein Produkt, das sich „nach längerem Stehen... in reichlicher Menge“ abgeschieden hatte, also nach unseren Beobachtungen ein Gemisch der beiden Hydrazone war und dementsprechend bei der Destillation beide isomeren Diphenyl-pyrazole liefern mußte. Zur Reinigung behandelten die genannten Autoren das Destillat mit Wasserdampf; hierbei ging zunächst das leichter flüchtige 1.3-Derivat über, während das später folgende Isomere ihrer Beobachtung entging. Der anscheinende Widerspruch in den Literaturangaben ist damit vollkommen aufgeklärt.

Um das 1.3-Diphenyl-pyrazol als einziges Endprodukt der Reaktion zu erhalten, ließen wir Phenyl-hydrazin auf den Benzoesäure-ester des Oxymethylen-acetophenons (V) einwirken:



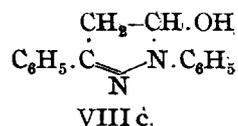
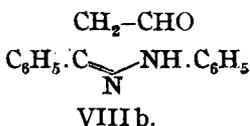
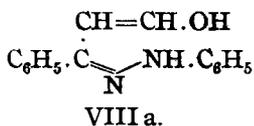
Bei diesen Versuchen entstand regelmäßig ein gut krystallisierter Körper, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 162° schmolz und die Zusammensetzung eines Phenyl-hydrazons des freien Oxymethylen-acetophenons besaß. Es war also Benzoesäure abgespalten worden, die mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte. Diese Abspaltung ließ sich nicht vermeiden, auch wenn unter möglichst milden Bedingungen gearbeitet wurde. Nicht anders verliefen Versuche mit dem Ester VI und dem Äther VII; denn auch diese Verbindungen spalteten bei der Kondensation mit Phenyl-hydrazin das am Sauerstoff haftende Radikal ab und lieferten gleichfalls den bei 162° schmelzenden Körper, der sich weiter in das 1.3-Diphenyl-pyrazol verwandeln ließ (s. unten).

Daß bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Äther oder Ester der Oxymethylen-Derivate von Ketonen derartige Abspaltungen stattfinden, ist

schon häufig beobachtet worden, aber die bisher bekannten Fälle unterscheiden sich doch wesentlich von den hier besprochenen. Entweder entstehen nämlich in jenen Fällen direkt Pyrazole oder ähnliche ringförmige Körper, die Abspaltung der Radikale in Form von Säuren oder Alkoholen ist also eine Folge der großen Neigung, durch Ringschluß diese „aromatischen“ Substanzen zu bilden, und daher verständlich. Oder das Hydrazin greift trotz des vorhandenen Carbonyls an der Gruppe :CH. OR an, wie zuerst Claisen gezeigt hat; die Abspaltung beruht also auf einem Verseifungsprozeß.

Bei den von uns untersuchten Reaktionen vermißt man dagegen einen hinreichenden Grund für den Austritt der am Sauerstoff haftenden Reste; denn daß der Angriff des Phenyl-hydrazins nicht an der substituierten Oxy-methylen-Gruppe erfolgt, beweist der leichte Übergang des Reaktionsproduktes in 1.3-Diphenyl-pyrazol; warum aber der bloße Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffatoms durch den Rest des Phenyl-hydrazins eine gleichzeitige Verseifung bedingen soll, ist nicht einzusehen, da jene Ester und Äther gegen verseifende Mittel leidlich beständig sind.

Es kommt hinzu, daß das chemische Verhalten des Körpers vom Schmp. 162° mit keiner der beiden Formeln VIII a und VIII b recht im Einklang ist. Denn es gelang nicht, durch Reduktion mit Natrium-amalgam und Eisessig in alkohol. Lösung aus dem vermeintlichen Phenyl-hydrazon Anilin zu gewinnen; ferner ist die Verbindung weder alkali-löslich, noch zeigt sie die Reaktionen eines Aldehyds.



Wir halten es daher nicht für ausgeschlossen, daß die Verbindung der Formel VIII c entspricht, nach der sie weder ein Aldehyd, noch ein Oxy-methylen-Derivat wäre; auch die Abspaltung der Radikale im Augenblick des Ringschlusses wäre etwas verständlicher, erscheint allerdings auch bei dieser Auffassung des Körpers nicht notwendig. Eine Stütze für die Formel VIII c bietet die Tatsache, daß in der Verbindung durch Behandlung mit Chlor-ameisensäure-ester in Pyridin ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ersetzt werden kann und der entstandene Ester mit großer Leichtigkeit verseift wird. Ein Körper VIII a sollte zweifach substituiert werden können, und ein aus VIII b. entstandener *N*-Ester schwerer verseifbar sein.

Bemerkt sei noch, daß wir bei verschiedenen Versuchen Rohprodukte erhielten, die nach dem Waschen mit Aceton in der Gegend von 115–120° schmolzen, nach einmaligem Umkrystallisieren jedoch auch den Schmp. 162° zeigten. Daß der tiefe Schmelzpunkt der Rohprodukte durch Verunreinigungen bedingt war, erscheint uns nach der äußeren Beschaffenheit der Präparate nicht gerade wahrscheinlich; auch würde dann einmaliges Umkrystallisieren kaum zur völligen Reinigung genügt haben. Eher könnte eine labile Form vorgelegen haben, die beim Umkrystallisieren — etwa durch Ringschluß — in die Endform übergeht. Die nächstliegende Vermutung, daß diese Produkte noch den Rest der Benzoesäure usw. enthielten, wurde durch die Analyse widerlegt, denn die Präparate mit niedrigem und mit hohem Schmelzpunkt besaßen alle die gleiche Zusammensetzung.

Diese Verhältnisse sollen gelegentlich noch genauer untersucht werden; einstweilen möchten wir Formel VIIIc mit Vorbehalt als den wahrscheinlichsten Ausdruck für die Natur des Körpers (162°) betrachten.

Bei der Umsetzung von freiem Oxymethylen-acetophenon mit Phenylhydrazin wird das 1.3-Diphenyl-pyrazol in überwiegender Menge gebildet; doch läßt sich hieraus nicht ohne weiteres der Schluß ziehen, daß es im Vergleich zum 1.5-Isomeren die begünstigtere Form darstellt, da für den Verlauf der Reaktion noch andere Faktoren in Betracht kommen. Wichtiger ist in dieser Hinsicht die ungleiche Leichtigkeit, mit der die beiden Pyrazole aus den zugehörigen Hydrazonen entstehen. Der Körper vom Schmp. 162° geht glatt in das 1.3-Derivat über, wenn man ihn ganz kurz mit Eisessig erwärmt oder 5 Min. damit in der Kälte stehen läßt; ebenso wirkt kurzes Erwärmen mit Alkohol und ein paar Tropfen Salzsäure oder Kochen mit Aceton. Die Umwandlung des Hydrazons vom Schmp. 126° in das 1.5-Diphenyl-pyrazol erfolgt dagegen erst bei längerem Kochen mit Eisessig oder dünner alkohol. Salzsäure, oder bei der Destillation, wobei das entstehende Pyrazol unter 12 mm Druck bei 167° übergeht. Daraus ergibt sich, daß in der Tat eine größere Neigung zur Bildung des 1.3-Isomeren besteht. Möglicherweise wird übrigens hierdurch die Bildung von Anilin bei dem Versuch zur Reduktion des Körpers (162°) verhindert, da durch die anwesende Essigsäure sofort der Ringschluß bewirkt wird; der negative Ausfall jenes Versuchs kann also nicht als Argument für die Formel VIIIc verwendet werden.

Die Jodmethylate des 1.3- und 1.5-Diphenyl-pyrazols schmelzen bei 172° und 207° und liefern bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Jodmethyl die Ausgangskörper zurück, wie bei der Haffestigkeit des Phenyls und nach entsprechenden Beobachtungen bei ähnlichen Körpern zu erwarten war.

Methyl-phenyl-pyrazole.

Knorr und Wenglein^{a)} erhielten ein *N*-Methyl-phenyl-pyrazol, indem sie durch Erhitzen von Phenyl-pyrazol mit Jodmethyl im Rohr zunächst das Jodmethylat eines am Stickstoff methylierten Phenyl-pyrazols darstellten und aus diesem dann Jodmethyl abspalteten. Das Jodmethylat schmolz bei 156—157°, das zugehörige Methyl-phenyl-pyrazol bei 53—54°, sein Pikrat bei 130—131°. Der Siedepunkt des Pyrazols lag bei 280—281°. Über die Struktur dieser Verbindungen war nichts bekannt.

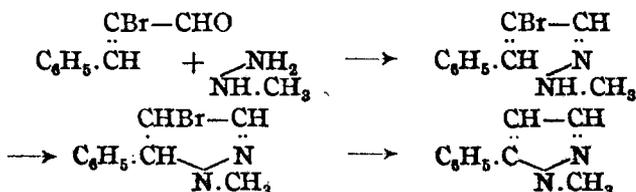
Als wir das bei 78° schmelzende 3(5)-Phenyl-pyrazol mit Brommethyl im Rohr erhitzen, entstand ein Basen-Gemisch, das sich mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure bis zu einem gewissen Grad zerlegen ließ. Aus der Lösung in 40-proz. Bromwasserstoffsäure schied sich nämlich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser ein einheitliches Salz aus, während in der Mutterlauge ein Gemisch dieses Salzes mit einem leichter löslichen verblieb. Das schwer lösliche Salz wurde in ein Pikrat verwandelt, das sofort den konstanten Schmp. 132—133° zeigte. Die zugehörige Base siedete unter 12 mm Druck bei 145—146° und erstarrte zu Krystallen vom Schmp. 55—56°. Diese Produkte waren also identisch mit den von Knorr und Wenglein beschriebenen Substanzen.

Die aus dem in der Mutterlauge verbliebenen Salz-Gemisch in Freiheit gesetzten Basen ließen sich ohne Mühe durch ihre Pikrate trennen: das

^{a)} B. 28, 698 [1895].

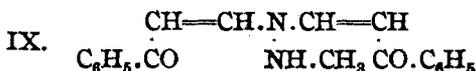
schwerer lösliche schmolz bei 143–144° und lieferte eine Base, die unter 12 mm Druck bei 128–129° siedete und ölig blieb; das leichter lösliche war das Pikrat vom Schmp. 132–133°. Die feste Base war bei diesem Versuch in überwiegender Menge entstanden. Dasselbe war der Fall, als man das Phenyl-pyrazol mit Dimethylsulfat und Alkali methylierte.

Um die Konstitution der isomeren Basen festzustellen, baute man das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol auf dem durch die folgenden Formeln gekennzeichneten Weg auf:



Bei der Kondensation des α -Brom-zimtaldehyds mit Methylhydrazin schieden sich zunächst Krystalle aus — vermutlich ein Methylhydrazon — die sich nach kurzer Zeit in ein gelbes, brom-haltiges Öl von basischem Charakter verwandelten. Durch Behandlung mit Natriumacetat lieferte dieses gebromte Pyrazolin in quantitativer Ausbeute ein Öl, das ausschließlich das Pikrat vom Schmp. 143–144° lieferte. Die zugehörige ölige Base ist demnach das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol; denn daß die Reaktion tatsächlich in dem oben angedeuteten Sinn verläuft, und sich nicht etwa das Methylhydrazin zunächst an die Äthylen-Doppelbindung anlagert, darf nach früheren Versuchen⁹⁾ als sicher angenommen werden.

Weiter wurde die Einwirkung von Methylhydrazin auf Oxymethylenacetophenon untersucht. Gab man das Natriumsalz des Oxymethylen-Derivates, schwefelsaures Methylhydrazin und Natriumacetat in wäßriger Lösung zusammen, so erhielt man als einziges Reaktionsprodukt einen Körper vom Schmp. 138°, dem nach Zusammensetzung und Eigenschaften die Formel IX zukommt. Durch Erwärmen mit Eisessig oder Kochen mit dünner



alkohol. Salzsäure wird die Verbindung in das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol verwandelt. Der gleiche Körper (138°) entstand beim Zusammenbringen von freiem Oxymethylen-Derivat und freiem Methylhydrazin in ätherischer Lösung; doch bildete sich daneben in größerer Menge ein Öl, das bei der Destillation ein Gemisch der beiden Methyl-phenyl-pyrazole lieferte, in dem das 1.5-Derivat vorherrschte. Unter diesen Bedingungen hatte also das Oxymethylenacetophenon, wie mit Phenylhydrazin, auf beide mögliche Arten reagiert.

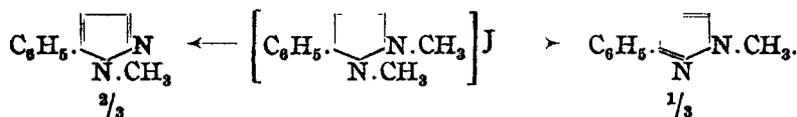
Normalerweise sollte die Kondensation von Methylhydrazin mit dem Benzoesäure-ester der Oxymethylen-Verbindung ausschließlich zum 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol führen; in Wirklichkeit entstand jedoch daneben etwas von dem Isomeren. Da es nicht gelang, das primäre Reaktionsprodukt, das noch den Benzoesäure-Rest enthalten mußte, zu fassen, läßt sich das Auftreten des 1.5-Derivates vorläufig nicht mit Sicherheit

⁹⁾ Auwers und Broche, B. 55, 3890 [1922].

erklären. Man könnte daran denken, daß ein Teil des Benzoates durch das Hydrazin verseift worden sei, doch widerspricht dieser Annahme die verhältnismäßig große Beständigkeit des Esters gegen verseifende Mittel; auch hätte man bei einem solchen Verlauf der Umsetzung unter den Reaktionsprodukten das schwer lösliche Biderivat vom Schmp. 138° finden müssen.

Es ist daher u. E. mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Entstehung des 1.5-Derivates auf einer molekularen Umlagerung beruht; in dem Augenblick, in dem Benzoesäure abgespalten und der Ring geschlossen wird, wandert in einem Teil der Moleküle das Methyl in die Nachbarschaft des Phenyls. Diese Umlagerung des eben gebildeten oder in der Bildung begriffenen 1.3-Derivates in das 1.5-Isomere wäre das Gegenteil von der sicher festgestellten Umwandlung der 1.5-Dialkyl-pyrazole in die 1.3-Verbindungen und könnte durch den verschiedenen Charakter von Methyl und Phenyl erklärt werden. Auch die Tatsache, daß in einem Fall die Umlagerung restlos, im anderen nur zum Teil erfolgt, ließe sich verstehen.

Daß sich bei gewissen Reaktionen das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol in der Tat dem Isomeren gegenüber als begünstigtere Form erweist, zeigt das Verhalten des aus beiden Substanzen entstehenden Jodmethylats vom Schmp. 154° bei höherer Temperatur. Wenglein¹⁰⁾ hatte beim Überhitzen dieser Substanz nur das 1.3-Derivat erhalten. Bei der Nachprüfung ergab sich jedoch, daß bei der Spaltung des Jodmethylats beide Methyl-phenyl-pyrazole entstehen, und sogar vom 1.5-Derivat doppelt so viel wie vom Isomeren:



Andererseits bildet sich, wie oben gesagt, bei der Umsetzung des Phenyl-pyrazols mit Brommethyl mehr 1.3-Derivat. Wir stellen einstweilen nur diese Tatsachen fest, ohne auf die vermutlichen Gründe einzugehen.

Erwähnt sei noch, daß das 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol ein öliges, das 1.5-Isomere ein festes 4-Bromderivat mit einem doppelten Schmelzpunkt (vergl. Versuchsteil) liefert. Ein Gemisch beider Verbindungen entsteht, wenn man das bereits von Wenglein¹¹⁾ dargestellte 3(5)-Phenyl-4-brom-pyrazol mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert.

Äthyl-phenyl-pyrazol.

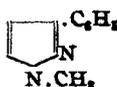
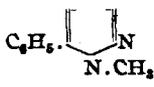
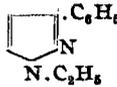
Die Äthylierung des Phenyl-pyrazols vollzieht sich schwieriger als die Methylierung; daher erhielten wir anfangs bei verschiedenen Versuchen mit oder ohne Alkali regelmäßig Gemische von äthylierter Base und Ausgangsmaterial. Versuche, das unveränderte Phenyl-pyrazol als sekundäre Base in Gestalt seiner Nitrosoverbindung fortzuschaffen, mißlingen, da das Nitrosamin zu unbeständig ist; an seiner Stelle wurde meist das Nitrat des Phenyl-pyrazols erhalten. Glatt trennen ließen sich dagegen sekundäre und tertiäre Base durch Behandlung des Gemisches mit Essigsäure-anhydrid und nachfolgendes Ausziehen mit Salzsäure. Als später Bromäthyl in großem Überschuß angewandt wurde, war die Äthylierung vollständig.

Im Gegensatz zur Methylierung wurde bei sämtlichen Versuchen nur ein Äthylderivat erhalten, das bei 36.5—37.5° schmolz, bei 152—153°

¹⁰⁾ Dissertat., Jena 1895, S. 24.

¹¹⁾ a. a. O., S. 26.

unter 12 mm Druck siedete und ein Pikrat vom Schmp. 104—105° lieferte. Die Frage, ob in ihm das 1.3- oder das 1.5-Derivat vorlag, läßt sich auf Grund der folgenden Tabelle beantworten.

	Sdp. ₁₂	RΣ _z	RΣ _D	R(Σ _β —Σ _z)	
	145—146°	+ 1.27	+ 1.33	+ 37%	bei 100.7°
	128—129°	+ 0.40	+ 0.42	+ 19%	„ 15.8°
	152—153°	+ 0.95	+ 1.01	+ 34%	„ 11.6°

Die Siedepunkte und ebenso die sehr charakteristischen spezifischen Exaltationen lassen keinen Zweifel daran, daß die Äthylverbindung das 1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol ist. Auf die Spektrochemie dieser Körper soll in Zusammenhang mit anderen Beobachtungen später etwas näher eingegangen werden.

Aus den vorstehenden Darlegungen ergibt sich, daß *O*-Phenyl-alkyl-pyrazole abweichend von den Dialkyl-pyrazolen sowohl in der 1.3- wie in der 1.5-Form auftreten können. Daraus könnte man schließen, daß die Nichtexistenz der einfachen 1.5-Dialkyl-pyrazole tatsächlich, wie versuchsweise angenommen, auf einer gegenseitigen Abstoßung der elektrochemisch gleichartigen Radikale beruht. Aber so einfach liegen die Verhältnisse nicht. Denn als weitere Folgerung aus jener Annahme müßten von Diderivaten des Pyrazols mit Substituenten von verschiedenem Charakter die 1.5-Verbindungen regelmäßig bevorzugt sein; dies trifft aber, wie gezeigt, allem Anschein nach keineswegs zu. Namentlich die ausschließliche Bildung des 1-Äthyl-3-phenyl-pyrazols bei der Äthylierung des Stammkörpers ist in dieser Hinsicht bemerkenswert, wenn auch zu erwarten ist, daß die Darstellung des 1.5-Isomeren auf anderem Wege möglich sein wird. Dazu kommt, daß Beobachtungen an gechlorten Pyrazolen, über die demnächst berichtet werden soll, in noch stärkerem Widerspruch zur Abstoßungs-Hypothese stehen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind weitere Versuche nötig; wir verschieben daher die Erörterung über diese Erscheinungen und die Frage nach der Struktur des 3(5)-Phenyl-pyrazols bis zum Abschluß der im Gang befindlichen Untersuchungen.

Ein Teil der Mittel für diese Untersuchung wurde mir (Auwers) von meinem früheren Mitarbeiter Hrn. Dr. H. van de Roovaart zur Verfügung gestellt, dem ich für diesen Beweis freundschaftlicher Gesinnung herzlich danke.

Beschreibung der Versuche.

Oxymethylen-acetophenon und Derivate.

In Abweichung von den meisten Vorschriften¹²⁾ zur Darstellung des Oxymethylen-acetophenons, nach denen Natriumäthylat als Kon-

¹²⁾ vergl. Claisen und Fischer, B. 20, 2192 [1887], 21, 1135, Ann. [1888]; Bülow und v. Sicherer, B. 34, 3891 [1901]; Mumm und Münchmeyer, B. 48, 3338 [1910],

densationsmittel verwendet werden soll, stellten wir die Verbindung in folgender Weise dar: In 250—300 ccm über Natrium getrocknetes Benzol^{12a)} preßt man 11.5 g drahtförmiges Natrium und gibt dazu allmählich unter Kühlung und häufigem Umschütteln ein Gemisch von 60 g Acetophenon und 55 g säurefreiem Ameisensäure-äthylester. Unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff scheidet sich das gelbliche Natriumsalz ab, das man am nächsten Tag absaugt, mit Alkohol und Äther nachwäscht und auf Filtrierpapier an der Luft trocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 90% d. Th., der Reinheitsgrad ist wechselnd¹³⁾.

Wurde für einen Versuch das freie Oxymethylen-Derivat gebraucht, so löste man das Salz in Wasser, überschichtete mit Äther, gab auf je 12 g Salz eine Mischung von 3 g Eisessig und 15 g Wasser hinzu, zog erschöpfend mit Äther aus und trocknete über Natriumsulfat.

Benzoylderivat: Zur ätherischen Lösung der aus 24 g Natriumsalz in Freiheit gesetzten Oxymethylen-Verbindung gab man 8 g Pyridin und ließ dann langsam 14 g Benzoylchlorid zutropfen. Nach 1—2 Stdn. filtrierte man den entstandenen Niederschlag ab, schüttelte die ätherische Lösung mit verd. Schwefelsäure durch und ließ sie dann verdunsten, wobei der Ester in Krystallen hinterblieb. Ausbeute: etwa 70% d. Th.

Schöne, weiße Nadelchen aus Methylalkohol. Schmp. 75—75.5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Methylalkohol und Eisessig, so gut wie unlöslich in Benzin und Petroläther.

0.1683 g Sbst.: 0.4708 g CO₂, 0.0727 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.2, H 4.8. Gef. C 76.3, H 4.8.

Beim Stehen in Eisessig oder in alkohol. Salzsäure blieb das Benzoat unverändert.

Kohlensäure-äthyl- $[\beta$ -benzoyl-vinyl]-ester (VI): Eine ätherische Lösung von Oxymethylen-acetophenon — aus 10 g Natriumsalz versetzte man unter Eiskühlung erst mit 3.2 g Pyridin und dann mit 6 g Chlor-ameisensäure-äthylester, filtrierte nach $\frac{1}{2}$ Stde. das ausgefallene salzsaure Pyridin ab und dunstete das Filtrat ein. Der Ester schied sich dabei in gelblichen Krystallen aus, die einmal aus Leichtbenzin umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 80% d. Th. Farblose Nadeln vom Schmp. 57—59°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.0900 g Sbst.: 0.2162 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.4, H 5.5. Gef. C 65.5, H 5.6.

Äthyl- $[\beta$ -benzoyl-vinyl]-äther (Phenyl- $[\beta$ -äthoxy-vinyl]-keton) (VII): Der Körper wurde nach dem von Claisen zur Äthylierung von Oxymethylen-Verbindungen benutzten Verfahren dargestellt. Farbloses Öl, das unter 10 mm Druck bei 162—163° siedet^{13a)}.

0.0836 g Sbst.: 0.2291 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.0, H 6.9. Gef. C 74.7, H 7.1.

1-Phenyl-hydrason des Benzoyl-acetaldehyds (III): Beim Vermischen ätherischer Lösungen von Oxymethylen-Derivat (aus 12 g Natriumsalz) und Phenyl-hydrazin (5.4 g) färbte sich die Flüssigkeit unter

^{12a)} Man kann ebensogut Äther nehmen.

¹³⁾ vergl. Knorr, B. 28, 696 [1895].

^{13a)} Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Siedepunkte wurden mit abgekürzten Thermometern bestimmt.

Erwärmung dunkelrot und ließ nach kurzer Zeit gelbliche Krystalle fallen. Das Rohprodukt schmolz bei 126° unter Zersetzung; Waschen mit Äther oder Umkrystallisieren aus Benzol veränderte den Schmelzpunkt nicht. Feine Nadelchen; mäßig löslich in Benzol und Aceton, schwer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Benzin.

0.0975 g Sbst.: 10.5 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$. Ber. N 11.8. Gef. N 11.9.

Die Umwandlung des Körpers in das 1.5-Diphenyl-pyrazol wurde schon im allgemeinen Teil besprochen. Ergänzend sei nur noch bemerkt, daß das Kochen mit Eisessig oder alkohol. Salzsäure 1 Stde. fortgesetzt wurde, doch war die Reaktion vermutlich schon früher vollendet.

Isomeres Phenyl-hydrason (?) vom Schmp. 162° (VIIIc?): Als man 5.4 g Benzoesäure-ester des Oxymethylen-acetophenons und 2.2 g Phenyl-hydrazin in ätherischer Lösung unter Eiskühlung vermischte, schieden sich unter geringer Erwärmung 3.3 g feine, gelbliche Krystalle ab, die bei 120° schmolzen und beim Verreiben mit Äther oder Aceton diesen Schmelzpunkt beibehielten. Löste man aber die Substanz in heißem Aceton auf, so fielen beim Erkalten hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 162° aus. Mehrfache ähnliche Versuche verliefen genau in der gleichen Weise. Sowohl die niedrig wie die hoch schmelzende Substanz sind in den meisten organischen Mitteln schwer löslich.

0.1213 g Sbst. (120°): 0.3358 g CO_2 , 0.0635 g H_2O . — 0.1583 g Sbst. (120°): 16.5 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1011 g Sbst. (162°): 10.7 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1362 g Sbst. (162°): 14.15 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$. Ber. C 75.6, H 5.9, N 11.8. Gef. C 75.5, H 5.9, N 11.8, 12.1, 11.8.

Die Mutterlagen, denen durch Schütteln mit Sodalösung Benzoesäure entzogen wurde, hinterließen beim Verdunsten 1.3-Diphenyl-pyrazol, das durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt erkannt wurde.

Als man in gleicher Weise unter allen Vorsichtsmaßregeln den Kohlen-säure-äthyl- $[\beta$ -benzoyl-vinyl]-ester mit Phenyl-hydrazin kondensierte, erhielt man ein Rohprodukt vom Schmp. 158°, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton gleichfalls bei 162° schmolz. Auch aus Äthyl- $[\beta$ -benzoyl-vinyl]-äther und Phenyl-hydrazin gewann man nicht die niedrig schmelzende Substanz, sondern sofort die Verbindung vom Schmp. 162°.

Daß sich der Körper sehr leicht in 1.5-Diphenyl-pyrazol überführen läßt, wurde bereits erwähnt.

Carboxäthyl-derivat des Körpers (162°): 0.5 g der bei 162° schmelzenden Substanz versetzte man in Pyridin unter Eiskühlung mit 1.2 g Chlor-ameisensäure-äthylester und arbeitete nach 1 Stde. in der üblichen Weise auf. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes hinterblieb dieses in gelben Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol fast farblos waren. Nadeln vom Schmp. 156°.

0.1126 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1169 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 9.0. Gef. N 9.1, 9.0.

Die Substanz wird durch erd. Schwefelsäure selbst bei Eiskühlung rasch verseift.

Phenyl-pyrazol und Diphenyl-pyrazole.

3(5)-Phenyl-pyrazol: Wurde nach der zweiten von Knorr¹⁴⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt. Beipielweise wurden auf 30 g Natriumsalz

¹⁴⁾ B. 28, 697 [1895].

des Oxymethylen-acetophenons 75 ccm verd. Natronlauge, die 6 g Ätznatron enthielten, und 24 g Hydrazinsulfat angewendet. Den Siedepunkt der Base fanden wir unter 11 mm Druck bei 177—178°, unter gewöhnlichem Druck bei 313—314°; den Schmelzpunkt bei 79° statt 78°; den Schmelzpunkt des Pikrates bei 171°, wie Wenglein.

I. $d_4^{99.8} = 1.0818$; daraus $d_4^{100.8} = 1.0808$. — $n_D = 1.58166$, $n_{He} = 1.58890$, $n_B = 1.60734$ bei 100.8°. II. $d_4^{99.4} = 1.0829$; daraus $d_4^{99.9} = 1.0824$. — $n_D = 1.58294$, $n_{He} = 1.59017$, $n_B = 1.60868$ bei 99.9°.

Ber. für $C_9H_8N^I$ N=N=C $\bar{4}$ (144.08).	M_α	M_D	$M_B - M_\alpha$
Gef. { I	42.91	43.28	1.21
II	44.47	44.92	1.59
EM	44.48	44.93	1.59
EΣ	+ 1.57	+ 1.65	+ 0.38
	+ 1.09	+ 1.15	+ 31 %

Als man zu einer Lösung von 2 g Phenyl-pyrazol in 12 ccm verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung 1.4 g Natriumnitrit gab, schied sich ein gelbes Öl ab, das man in Äther aufnahm. Aus dieser Lösung fielen bald weiße Kristalle aus, die in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol, Äther und Aceton schwerer löslich waren. Aus dem letztgenannten Mittel krystallisierte die Substanz in feinen, weißen Nadelchen, die bei 126° unter Zersetzung schmolzen.

0.1798 g Sbst.: 0.3466 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 21.0 ccm N (17°, 735 mm).

$C_9H_8N_2, HNO_2$. Ber. C 52.2, H 4.4, N 20.3. Gef. C 52.6, H 4.6, N 20.2.

Die Analysen stimmen auf das salpetersaure Salz des Phenyl-pyrazols. Ein Vergleichspräparat, das aus der Base und verd. Salpetersäure dargestellt wurde, stimmte in allen Stücken mit dem Präparat überein.

Um ein *N*-Acetylderivat des Phenyl-pyrazols zu gewinnen, kochte man die Base 10 Min. mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid und rektifizierte das Reaktionsgemisch im Vakuum. Unter 10 mm Druck ging die Acetylverbindung bei 157—158° als wasserhelles Öl über und erstarrte sofort in der Vorlage. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin schmolz der Körper konstant bei 64—65°. Derbe, weiße Nadeln. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

0.1775 g Sbst.: 23.3 ccm N (15°, 745 mm). — $C_{11}H_{10}ON_2$. Ber. N 15.1. Gef. N 15.0.

1,3-Diphenyl-pyrazol: Der Körper entstand neben dem Phenylhydrazon des Benzoyl-acetaldehyds; ferner aus dem isomeren „Hydrazon“ vom Schmp. 162°. Von beigemengtem 1,5-Diphenyl-pyrazol läßt er sich am besten durch Wasserdampf-Destillation trennen, da er mit den Dämpfen leichter übergeht. Die Eigenschaften fanden wir den Literaturangaben entsprechend. Schmp. 84—85°.

Zur Anlagerung von Jodmethyl genügte die Temperatur der Wasserbadkanone nicht; als aber das Pyrazol mit der doppelten Menge Jodid 1 Tag auf 120° erhitzt wurde, bildete sich das gewünschte Jodmethylat. Man zog es aus dem Reaktionsgemisch mit heißem Wasser aus, wobei etwas Perjodid zurückblieb und krystallisierte es nochmals aus Wasser um. Kleine, glänzende, flache Nadeln und Blättchen. Schmp. 172°. Leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, schwerer in Alkohol und Wasser.

0.1638 g Sbst.: 4.50 ccm $n_{10}^{20}AgNO_3$. — $C_{16}H_{15}N_2J$. Ber. J 35.1. Gef. J 34.9.

Als man das Salz über seinem Schmelzpunkt erhitze und den Rückstand im Vakuum destillierte, ging reines 1,3-Diphenyl-pyrazol über, 1,5-Diphenyl-pyrazol: Am glattesten und raschesten wurde diese Verbindung bei unseren Versuchen durch Destillation des Benzoyl-acetaldehyd-phenylhydrazons (126°) gewonnen. Schmp. 55—56°.

Das Jodmethylat entstand bereits bei 100° im Laufe eines Tages. Auch in diesem Fall kochte man das Rohprodukt erst mit Wasser aus; zum Schluß wurde das Salz aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Isomeren. Schmp. 207°.

0.1266 g Subst.: 3.50 ccm n_{16} -AgNO₃. — C₁₆H₁₄N₂J. Ber. J 35.1. Gef. J 35.1.

Bei der Zersetzung erhielt man reines 1,5-Diphenyl-pyrazol zurück.

Methyl-phenyl-pyrazole.

1-Methyl-3-phenyl-pyrazol: 10 g Phenyl-pyrazol erhitzte man mit 13 g Brommethyl 1 Tag im Rohr auf 100° löste das krystallinische Reaktionsprodukt in 40-proz. Bromwasserstoffsäure und fügte in kleinen Anteilen Wasser hinzu. Es fiel ein gut krystallisiertes Salz aus, das nach dem Abpressen und Trocknen unscharf bei 73—75° schmolz. Beim Einengen der Mutterlauge schieden sich noch weitere Mengen derselben Verbindung ab. Als aus der Mutterlauge bei stärkerem Eindampfen und Wasserzusatz nichts mehr ausfiel, übersättigte man sie mit Alkali, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und rektifizierte zum Schluß im Vakuum. Zwischen 135° und 145° ging unter 12 mm Druck ein farbloses Öl über, das man in der 50-fachen Menge Äther aufnahm und mit einer ätherischen Pikrinsäure-Lösung versetzte. Es fiel sofort ein Pikrat, vom Schmp. 143—144°; nachdem das Filtrat auf die Hälfte eingengt war, schieden sich Krystalle ab, die roh bei 125—130°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 132—133° schmolzen; ebenso verhielt sich eine dritte Krystallausscheidung, die nach noch stärkerer Konzentration gewonnen wurde.

Als das oben erwähnte bromwasserstoffsäure Salz mit Natronlauge versetzt wurde, erhielt man eine Base, die sofort erstarrte und aus Benzol in derben, farblosen Prismen vom Schmp. 55—56° krystallisierte. Sie war das zuerst von Wenglein dargestellte 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol. Das Pikrat — gelbe Blättchen — schmolz ohne weitere Reinigung bei 132—133°; Wenglein gibt 130—131° an.

Das Pyrazol siedet nach Wenglein unter gewöhnlichem Druck bei 280—281°; wir fanden Sdp.₁₂ = 145—146°.

Ia. $d_4^{99.6} = 1.0232$; daraus $d_4^{100.7} = 1.0222$. — $n_D = 1.55539$, $n_{H_0} = 1.56216$, $n_B = 1.57982$ bei 100.7°. Ib. $d_4^{99.8} = 1.0234$; daraus $d_4^{100.8} = 1.0225$. — $n_D = 1.55548$, $n_{H_0} = 1.56217$, $n_B = 1.57954$ bei 100.8°.

	M_a	M_D	$M_j - M_a$
Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ^{II} N-N=C $\frac{1}{4}$ (158.10).	47.67	48.07	1.30
Gef. { Ia	49.67	50.17	1.79
{ Ib	49.66	50.16	1.76
EM (Mittel)	+ 2.00	+ 2.10	+ 0.48
EΣ („)	+ 1.27	+ 1.83	+ 37%

1-Methyl-5-phenyl-pyrazol: Wurde aus dem Pikrat vom Schmp. 143—144°, das aus Alkohol in langen, feinen, grünstichig gelben Nadelchen krystallisiert, erhalten. Farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 127°.

0.1700 g Subst.: 26.9 ccm N (20°, 742 mm). — C₁₀H₁₀N₂. Ber. N 17.7. Gef. N 17.6.

$d_4^{15.8} = 1.0946$. — $d_4^{20} = 1.090$. — $n_D = 1.58350$. $n_{He} = 1.58999$, $n_B = 1.60653$,
 $n_\gamma = 1.62148$ bei 15.8° . — $n_{He}^{20} = 1.5881$ ^{14a)}.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{10}N^{II}N-N=C\left \frac{1}{4}\right.$ (158.10).	47.67	48.07	1.30	2.11
Gef.	48.31	48.74	1.54	2.52
EM.	+ 0.54	+ 0.67	+ 0.24	+ 0.41
ES.	+ 0.40	+ 0.42	+ 19%	+ 19%

1,2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazoliumjodid: Dieser Körper entstand aus jedem der beiden Methyl-phenyl-pyrazole, wenn man diese mit der gleichen Menge Jodmethyl 1 Tag im Rohr auf 100° erhitzte. Man nahm das ölige Reaktionsprodukt in heißem Wasser auf, filtrierte etwas Perjodid ab, ließ die wäßrige Lösung eindunsten und krystallisierte das ausgeschiedene Salz aus absol. Alkohol um. Der Schmelzpunkt lag bei $153-154^\circ$; Wenglein fand ihn bei $156-157^\circ$.

Als 0.9 g dieses Jodmethylates im Vakuum erhitzt wurden, gingen unter 12 mm Druck konstant bei 128° 0.32 = 68% d. Th. 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol über. Als das Thermometer anfang zu steigen, unterbrach man die Destillation, worauf der Rückstand im Kolben erstarrte. Die Menge dieses 1-Methyl-3-phenyl-Derivates betrug 0.15 g = 32% d. Th.

3(5)-Phenyl-pyrazol und Dimethylsulfat: Beim Schütteln einer Aufschlammung des Pyrazols in der 2-fach molekularen Menge verd. Natronlauge mit einem kleinen Überschuß von Dimethylsulfat bildete sich ein Öl, das in Äther aufgenommen und in der üblichen Weise gereinigt wurde. Bei der Rektifikation im Vakuum ging unter 12 mm Druck bei 128° ein wenig 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol über; die Hauptmenge des Reaktionsproduktes folgte bei $145-146^\circ$ und bestand aus dem 1,3-Derivat.

α -Brom-zimtaldehyd und Methyl-hydrazin: 0.5 g freies Methyl-hydrazin in Äther gab man langsam zu einer ätherischen Lösung von 2.1 g α -Brom-zimtaldehyd. Es schieden sich bald weiße Krystalle in reichlicher Menge ab, die aber nach einigen Minuten verschwunden waren. Nach dem Verjagen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das sich durch sein Verhalten gegen Permanganat als ein Pyrazolin erwies. Nachdem man es in Eisessig mit 5 g Natriumacetat 1 Stde. erwärmt hatte, fiel auf Zusatz von Natronlauge ein dunkelrotes Öl aus. Um seine Menge zu bestimmen, trocknete man es in Äther und verjagte diesen dann; der Rückstand wog 1.6 g. Man löste abermals in Äther und fügte 2.5 g Pikrinsäure in ätherischer Lösung hinzu. Es fielen sofort 3 g Pikrat vom Schmp. $143-144^\circ$ aus; das isomere Pikrat war in der Mutterlauge nicht vorhanden. Es war also ausschließlich 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol entstanden.

Benzoyloxymethylen-acetophenon und Methyl-hydrazin: 5 g Ester und 1 g Methyl-hydrazin wurden in ätherischer Lösung vorsichtig zusammengegeben, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte. Nachdem man die abgespaltete Benzoesäure mit Soda entfernt hatte, versetzte man mit der nötigen Menge Pikrinsäure. Zunächst schied sich eine geringe Menge des Pikrates vom Schmp. $143-144^\circ$ ab; in der Hauptsache war das bei $132-133^\circ$ schmelzende Isomere entstanden, das aus dem Filtrat gewonnen wurde.

^{14a)} Bestimmungen von Fr. W. Ernst an einem Präparat von Hrn. H. Mauß

Oxymethylen acetophenon und Methyl-hydrazin: Als man die ätherische Lösung von Oxymethylen-acetophenon aus 10 g Natriumsalz langsam unter Kühlung mit 3 g Methyl-hydrazin versetzte, schieden sich bald gelbliche Krystalle aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 137.5—138.5° schmolzen. Der Körper, der als α -Methyl- β , β -bis- $[\beta'$ -benzoyl-vinyl]-hydrazin (IX) bezeichnet werden kann, bildet kleine, perlmutterglänzende, gelbe Blättchen und ist in Alkohol, Äther und Eisessig schwer löslich, leichter in Benzol, unlöslich in Benzin. Von verd. Salzsäure wird die Substanz nicht aufgenommen, in konz. Säure löst sie sich mit goldgelber Farbe, wird aber dabei rasch verändert.

0.1623 g Sbst.: 0.4437 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 11.1 ccm N (16° 751 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₂. Ber. C 74.5, H 5.9, N 9.2. Gef. C 74.6, H 6.3, N 9.5.

Eine Probe des Körpers wurde 10 Min. in Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt; beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Öl aus, das in ätherischer Lösung ausschließlich das Pikrat vom Schmp. 143—144° lieferte. Ebenso bildete sich das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol, als die Verbindung 10 Min. mit angesäuertem Alkohol gekocht wurde.

Die ätherische Mutterlauge von dem Diderivat (138°) aus dem oben beschriebenen Versuch schüttelte man zur Entfernung von überschüssigem Methyl-hydrazin mit Wasser durch, trocknete über Natriumsulfat, verjagte den Äther und destillierte den öligen Rückstand im Vakuum. Unter 12 mm Druck ging die Hauptmenge bei 130—135° über; bei 143° folgte ein kleiner Nachlauf, der erstarrte und sich als 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol erwies. Der Hauptlauf bestand, wie die Behandlung mit Pikrinsäure lehrte, zum größten Teil aus dem 1.5-Derivat, enthielt aber daneben auch etwas von der 1.3-Verbindung.

Bei einem zweiten Versuch brachte man 10 g Natriumsalz des Oxymethylen-Derivates, 6.5 g Methyl-hydrazin-Sulfat und 12 g Natriumacetat in Wasser zusammen. Es schied sich ein dickes, rotes Öl aus, das sogleich erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz die nunmehr gelb gefärbte Substanz bei 137.5—138.5°, war also das Diderivat. Die Ausbeute betrug 90% d. Th.

Bromierte Methyl-phenyl-pyrazole.

1-Methyl-3-phenyl-4-brom-pyrazol: 2 g der Stammsubstanz und 2 g Brom gab man in Eisessig zusammen, spritzte nach 1 Stde. mit Wasser aus, nahm die ölige Ausscheidung in Äther auf, trocknete und destillierte nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum. Das Bromderivat ging unter 12 mm Druck bei 175—176° als farbloses Öl über. Ausbeute 2.8 g = 90% d. Th.

0.1686 g Sbst.: 7.12 ccm n_{10}^20 -AgNO₃. — C₁₀H₈N₂Br. Ber. Br 33.7. Gef. Br 33.8.

$d_4^{18.9} = 1.4707$. — $d_4^{20} = 1.469$. — $n_D = 1.61025$, $n_{He} = 1.61711$, $n_3 = 1.63442$, $n_7 = 1.65050$ bei 18.9°. — $n_{He}^{20} = 1.6166$.

	M ₂	M _D	M β -M α	M γ -M α
Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂ N=N=C Br $\frac{1}{4}$ (237.01).	55.26	55.71	1.48	2.40
Gef.	55.89	56.40	1.77	2.93
EM	+ 0.63	+ 0.69	+ 0.29	+ 0.53
E Σ	+ 0.27	+ 0.29	+ 20%	+ 22%

1-Methyl-5-phenyl-4-brom-pyrazol: Wurde in der gleichen Weise dargestellt, nur mußte gegen Ende der Reaktion etwas auf dem Wasserbad erwärmt werden. Das Reaktionsprodukt ging unter 12 mm Druck bei 155—156° über und erstarrte darauf. Aus Petroläther krystallisierte die Substanz in farblosen, flachen Nadelchen vom Schmp. 53—54°. Kühle man die Schmelze unter fließendem Wasser ab, so erstarrte sie wieder und schmolz nunmehr erst bei 65—66°. Ließ man dagegen die Substanz langsam erstarren, so lag der Schmelzpunkt wieder bei 53—54°. Genau so verhielt sich das Produkt vom Schmp. 65—66°: nach langsamem Erstarren nahm den niedrigeren Schmelzpunkt an, nach rascher Abkühlung behielt es den höheren bei. Es scheint sich darnach um einen Fall von Dimorphismus zu handeln; näher untersucht haben wir die Verhältnisse nicht.

0.1284 g Sbst.: 5.48 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. — C₁₀H₉N₂Br. Ber. Br 33.7. Gef. Br 34.1.

$d_4^{16.6} = 1.4199$; daraus $d_4^{57.6} = 1.4186$. — $n_D = 1.58179$, $n_{H_0} = 1.58790$, $n_3 = 1.60325$, $n_7 = 1.61706$ bei 57.6°.

	M _a	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₀ H ₉ N ^{II} N=N=C Br $\left[\begin{array}{l} 4 \\ (237.01) \end{array} \right]$.	55.26	55.71	1.48	2.40
Gef.	55.74	56.22	1.67	2.72
EM	+ 0.48	+ 0.51	+ 0.19	+ 0.32
EΣ	+ 0.20	+ 0.22	+ 13%	+ 13%

Methylierung des 3(5)-Phenyl-4-brom-pyrazols: Das bereits von Wenglein dargestellte Phenyl-4-brom-pyrazol vom Schmp. 116—117° wurde bei Wasserbadtemperatur in verd. Natronlauge mit der 1½-fach molekularen Menge Dimethylsulfat geschüttelt. Das entstandene Öl ging nach der üblichen Reinigung unter einem Druck von 12 mm in der Hauptsache bei 162—165° über und erwies sich als ein Gemisch der beiden beschriebenen Methyl-phenyl-brom-pyrazole. Das feste Isomere krystallisierte bei längerem Aufbewahren aus dem öligen Produkt aus.

1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol.

a) Zu einer Lösung von 5.1 g Natrium in absol. Alkohol gab man 21.6 g Phenyl-pyrazol und 49 g Bromäthyl, wobei das Gemisch lebhaft auf siedete und sofort Bromnatrium abschied. Als nach 2-stdg. Kochen die alkalische Reaktion verschwunden war, saugte man den Alkohol unter vermindertem Druck nach Möglichkeit ab, löste das Bromnatrium in Wasser, trennte das auf der Salzlösung schwimmende Öl mit Äther ab, trocknete und verdampfte den Äther. Den Rückstand, der 24 g wog, erhitzte man mit 14 g Essigsäureanhydrid ¼ Stde. zum gelinden Sieden, destillierte darauf im Vakuum das überschüssige Anhydrid und die gebildete Essigsäure ab, nahm den Rückstand in Äther auf, schüttelte 3-mal mit eiskalter verd. Salzsäure durch, machte die vereinigten sauren Auszüge alkalisch, trocknete das abgeschiedene Öl in Äther über Natriumsulfat und rektifizierte zum Schluß im Vakuum. Unter 12 mm Druck gingen bei 150—155° 15 g eines farblosen Öles über, das in der 50-fachen Menge Äther mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt wurde. Nach kurzer Zeit fiel ein Pikrat vom Schmp. 104—105° aus; ein weiterer Niederschlag, den man nach Einengen der Mutterlauge auf das halbe Volumen erhielt, schmolz roh bei 103—104°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ebenfalls bei 104—105°. Eine dritte KrySTALLISATION besaß den Schmp. 100—103°, der durch 2-maliges Umkrystalli-

sieren wiederum auf 104–105° stieg. Nach völligem Verdampfen des Äthers hinterblieb schließlich ein wenig Pikrinsäure. Ein isomeres Pikrat war nicht vorhanden.

b) 5 g Phenyl-pyrazol und 15 g Bromäthyl wurden 15 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Man zersetzte das entstandene bromwasserstoffsäure Salz mit Natronlauge und behandelte die Base in Äther mit Pikrinsäure. Auch in diesem Fall erhielt man nur das Pikrat vom Schmp. 104–105°, das grünstichig gelbe, kurze, flache Nadeln bildet.

Das freie 1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol siedet unter 12 mm Druck bei 152–153° und erstarrt nach einigem Stehen. Aus Petroläther krystallisiert es in glasglänzenden, kleinen Prismen vom Schmp. 36.5–37.5°.

0.1434 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 752 mm). — C₁₁H₁₄N₂. Ber. N 16.3. Gef. N 16.3.

$d_4^{11.6} = 1.0667$. — $d_4^{20} = 1.059$. — $n_D = 1.58209$, $n_{He} = 1.58897$, $n_B = 1.60657$, $n_T = 1.62283$ bei 11.6°. — $n_{He}^{20} = 1.5852$.

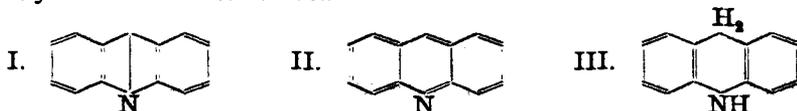
	M _a	M _D	M _B —M ₂	M _T —M ₁
Ber. für C ₁₁ H ₁₄ N ^{II} N—N=C $\bar{4}$ (172.12).	52.27	52.69	1.37	2.23
Gef.	53.86	54.38	1.83	3.03
EM	+ 1.54	+ 1.69	+ 0.46	+ 0.80
EΣ	+ 0.92	+ 0.98	+ 34%	+ 36%

Marburg, Chemisches Institut.

III. K. v. Auwers und R. Kraul: Über die Konstitution des Acridins.

(Eingegangen am 20. Januar 1925.)

Nachdem auf chemischem und physiko-chemischem Wege festgestellt war, daß das Molekül des Anthracens keine *para*-Bindung, sondern 7 Doppelbindungen enthält, war es mehr als wahrscheinlich, daß das gleiche auch für das Acridin gelte, die noch meist gebrauchte Formel I daher durch das Symbol II zu ersetzen sei.



Der Beweis dafür läßt sich auf spektrochemischem Wege ähnlich wie für das Anthracen¹⁾ erbringen. Wäre im Molekül des Acridins eine *para*-Bindung vorhanden, so sollte sich der Körper optisch wie sein *meso*-Dihydroderivat (III) verhalten. Daß dies nicht der Fall ist, geht bereits aus Beobachtungen von Pellini und Loi²⁾ hervor, jedoch ziehen diese Forscher nicht den entsprechenden Schluß hinsichtlich der Konstitution des Acridins, sondern suchen eine andere Erklärung. Auch sind ihre Bestimmungen in benzolischer Lösung angestellt, ohne daß geprüft wurde, ob das spektrochemische Verhalten der untersuchten Verbindungen durch dieses Mittel nicht geändert wird.

Um diese Unsicherheit zu beseitigen, haben wir das Acridin und einige Abkömmlinge von ihm teils in geschmolzenem Zustand, teils in Chinolin

¹⁾ Auwers, B. 53, 941 [1920].

²⁾ G. 32, II 197 [1902].