

Zersetzung des Diphenyl-acetaldoxims.

1.3 g des Oxims (Schmp. 120⁰) und 75 ccm 50-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H₂SO₄ + 1 Gew.-Tl. H₂O) wurden unter Umrühren 2½ Stdn. im Ölbad (Temp. des Bades 168—171⁰) im CO₂-Strome bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbbraune Krystalle aus. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt, die feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Alkohol verdünnt und mit Semicarbazid-Lösung behandelt. Im Verlauf von 6 Tagen bildeten sich Krystalle. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurden 0.94 g reiner Substanz vom Schmp. 135⁰ (148⁰) erhalten. Eine Mischprobe mit dem Semicarbazon des Desoxy-benzoins ergab keine Depression des Schmelzpunktes. Die Ausbeute betrug 60% der theoretischen (Theorie 1.55 g). Unveränderter Aldehyd war weder als Oxim noch als Semicarbazon nachzuweisen.

174. K. v. Auwers und H. Stuhlmann:

Über die Isomerie-Verhältnisse in der Pyrazol-Reihe, VIII.: Über das 3(5)-Methyl-5(3)-phenyl-pyrazol.

(Eingegangen am 31. März 1926.)

Als diese Arbeit begonnen wurde, schien noch der Gegensatz zu bestehen, daß von den 1.3- und 1.5-Dialkyl-pyrazolen unter gewöhnlichen Bedingungen nur die ersteren existenzfähig seien, während die isomeren 1-Alkyl-3- und -5-phenyl-pyrazole ohne Schwierigkeit gewonnen werden konnten. Es war nun zu prüfen, wie sich die Verhältnisse gestalten würden, wenn in einem 1-Alkyl-pyrazol die 3- und 5-Stellung durch Methyl und Phenyl, also Radikale von verschiedenem elektrochemischen Charakter und ungleicher Valenzbeanspruchung besetzt sind. Zu diesem Zweck wurde das in der Überschrift genannte Pyrazol untersucht; die Frage, ob der Körper einer der beiden möglichen Strukturformeln entspricht oder ein Gemisch der tautomeren Formen ist, soll hier nicht berührt, und die Verbindung daher einfach als 3.5-Methyl-phenyl-pyrazol bezeichnet werden.

Der Körper und einige seiner Umwandlungsprodukte sind von Sjollem a¹⁾ dargestellt worden; soweit wir die Versuche dieses Forschers wiederholt haben, fanden wir im allgemeinen seine Beobachtungen bestätigt und haben sie zum Teil ergänzt (s. experimentellen Teil).

Besonders eingehend haben wir uns mit der Methylierung des Pyrazols befaßt. Sowohl beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr, als auch beim Kochen mit Jodmethyl und Natriummethylat in Methylalkohol entstehen zwei Dimethyl-phenyl-pyrazole nebeneinander, die sich leicht mit Hilfe ihrer Pikrate trennen lassen; denn das eine Salz — vom Schmp. 184⁰ — fällt auch aus verdünnten ätherischen Lösungen quantitativ aus, während man das Isomere — Schmp. 127⁰ — aus den Mutterlaugen gewinnt. Das Mengenverhältnis pflegt wie 3:1 zu sein.

¹⁾ A. 279, 248 [1894].

Die wichtigsten Konstanten der beiden Verbindungen sind hier zusammengestellt:

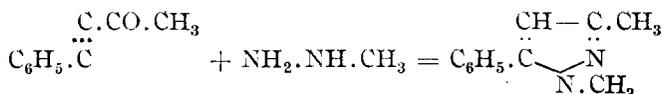
Formel	Schmp.	Sdp. ₁₂	d_4^{20}	n_{He}^{20}	F. Σ_D	E ($\Sigma\beta - \Sigma\alpha$)	Schmp. des Pikrats
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	22°	146°	1.061	1.578	+ 0.63	+ 23 %	127°
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	36°	162°	1.074	1.594	+ 0.96	+ 35 %	184°

Die Verteilung der Formeln auf die beiden Isomeren erfolgte auf Grund spektrochemischer Beobachtungen an Phenyl-pyrazolen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird; es war jedoch wünschenswert, die Struktur der Isomeren auch auf chemischem Wege zu beweisen.

Daß bei der Kondensation von Benzoyl-aceton mit Methyl-hydrazin beide Isomere entstanden, war von vornherein zu erwarten. Ebenso wenig verwunderlich war es nach den in ähnlichen Fällen neuerdings gemachten Erfahrungen, daß der Reaktionsverlauf der gleiche blieb, als man an Stelle des Diketons dessen „A-Äthyläther“²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, verwendete. In einem Teil der Moleküle kondensierte sich also das neben dem Phenyl befindliche Carbonyl mit dem Hydrazin, in einem anderen Teil lagerte sich dagegen das Hydrazin an die Doppelbindung an; darauf erfolgte in beiden Fällen unter Abspaltung von Alkohol der Ringschluß.

Da C. Goldschmidt³⁾ durch Erhitzen von 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$, mit alkoholischem Ammoniak auf 200° das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol erhalten hatte, versuchte man, entsprechend mit Methylamin das 1,3-Dimethyl-phenyl-pyrazol zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg.

Weiter studierte man die Umsetzung von Acetyl-phenyl-acetylen mit Methyl-hydrazin. Da Auwers und Ottens⁴⁾ aus Phenyl-propionaldehyd und Methyl-hydrazin nur das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol bekamen, bestand die Möglichkeit, daß analog die oben genannten Substanzen sich glatt nach dem Schema:



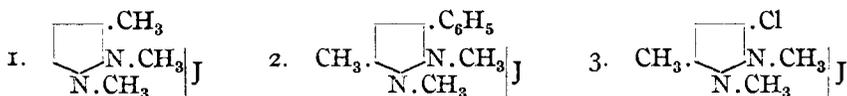
kondensieren würden. Aber wieder entstand, sowohl bei Zimmertemperatur wie bei -12° ein Gemisch der Isomeren, in dem sogar das 1,5-Dimethyl-derivat mit dem hochschmelzenden Pikrat, wie üblich, überwog. Das Hydrazin hatte sich also in diesem Fall überwiegend an die dreifache Bindung angelagert, da sich das Keton nicht ebenso rasch wie der Phenyl-propionaldehyd mit dem Hydrazin zu kondensieren vermag.

²⁾ = enol-Acetyl-Äther, vergl. Weygand, B. 58, 1474 [1925].

³⁾ B. 28, 2952 [1895]. ⁴⁾ B. 58, 2069 [1925].

bisherigen Beobachtungen das dem Chlor benachbarte Methyl restlos abgespalten, und man erhält nur das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol⁶⁾.

Vergleicht man das Verhalten der 3 Jodide:



bei hoher Temperatur, so erkennt man deutlich den Einfluß des in 3-Stellung befindlichen Substituenten auf den Verlauf der Reaktion; denn das Verhältnis der bei der Spaltung entstehenden 1,3- und 2,3⁷⁾-Derivate ist — ungefähr — beim ersten Körper wie 1:1⁸⁾, beim zweiten wie 2:1 und beim dritten wie 1:0.

Der zweite Faktor, von dem der Spaltungsverlauf abhängt, ist die Valenzbeanspruchung der an die Stickstoffatome gebundenen Radikale. Für Indazol-Derivate wurde dies kürzlich⁹⁾ an einer größeren Reihe von Beispielen dargestellt; entsprechende Untersuchungen in der Reihe des Pyrazols sind noch im Gang. Als Beispiel sei vorläufig nur mitgeteilt, daß das Jodmethylat des 1-Äthyl-5-methyl-3-phenyl-pyrazols oder 1-Äthyl-2,5-dimethyl-3-phenyl-pyrazoliumjodid nicht, wie das Trimethylderivat, nach zwei Richtungen zerfällt, sondern glatt das 1-Äthyl-5-methyl-3-phenyl-pyrazol zurückliefert; Abspaltung von Jodäthyl als Nebenreaktion konnte nicht nachgewiesen werden. Äthyl haftet also auch in diesem Fall fester am Stickstoff als Methyl.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht klar hervor, daß die 1,5-Dialkyl-3-phenyl-pyrazole begünstigtere Gebilde als die 1,3-Dialkyl-5-phenyl-pyrazole sind. Ob Entsprechendes für die *N*-Acyl-derivate des Methyl-phenyl-pyrazols gilt, läßt sich vorläufig nicht sagen, da die Struktur dieser Substanzen noch nicht festgestellt werden konnte.

Über das bereits bekannte Acetyl- und das neu dargestellte Benzoyl-Derivat ist nichts zu bemerken.

Der *N*-Carbonsäure-methyl- und -äthylester spalten, wie ähnliche Verbindungen, bei hoher Temperatur Kohlendioxyd ab. Dabei entstehen 1,3- und 1,5-Dialkyl-phenyl-pyrazole nebeneinander, und zwar die letzteren wiederum in stark überwiegender Menge. Zu jenen Carbonsäureestern gelangt man auch, wenn man Phosgen auf das Pyrazol einwirken läßt und das entstandene Säurechlorid mit dem betreffenden Alkohol kocht.

Behandelt man das Säurechlorid mit Ammoniak, so erhält man ein *N*-Carbonamid vom Schmp. 157⁰, das bereits von Posner¹⁰⁾ aus Benzoyl-aceton und Semicarbazid gewonnen wurde. Bei dieser Darstellungsweise wird sich vermutlich zunächst das 3-Methyl-5-phenyl-1-carbonamid (A) bilden, doch ist dies nicht sicher; auch fragt es sich, ob diese Verbindung beständig ist; denn in den beiden Carbonamiden B und C wandert bekanntlich die Gruppe CO.NH₂ mit größter Leichtigkeit an den benachbarten Stickstoff¹¹⁾; es läßt sich daher vorläufig nicht voraussagen, ob dieses Radikal die

⁶⁾ Auwers und Niemeyer, J. pr. [2] **110**, 172, 201 [1925]. — Die Nachprüfung dieses und anderer Spaltversuche ist beabsichtigt.

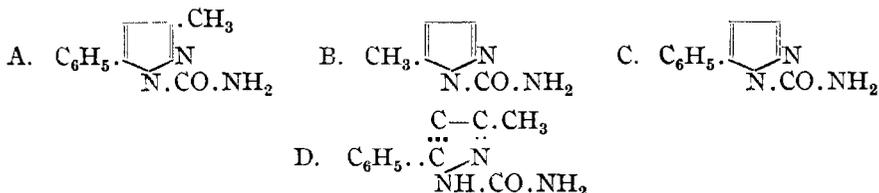
⁷⁾ Bezifferung wie in der Formel der Salze.

⁸⁾ nach unveröffentlichten Versuchen von Hrn. Hollmann.

⁹⁾ Auwers und Pfuhl, B. **58**, 1360 [1925].

¹⁰⁾ B. **34**, 3983 [1901]. ¹¹⁾ J. pr. [2] **110**, 245 [1925]; B. **58**, 2074 [1925].

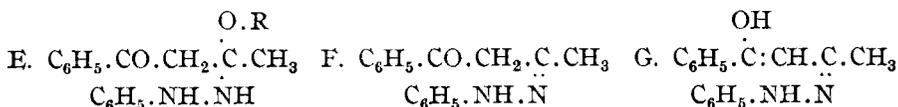
Nachbarschaft von Methyl oder von Phenyl vorzieht. Versuche, durch Abänderung der Posnerschen Arbeitsweise zu einem isomeren Carbonamid zu gelangen, hatten bis jetzt keinen Erfolg; ebenso entstand die bekannte Verbindung, als man den A-Äthyläther des Benzoyl-acetons mit Semicarbazid kondensierte.



Schließlich versuchte man noch, aus Acetyl-phenyl-acetylen den Körper A aufzubauen, jedoch blieb die Reaktion bei der Bildung des Semicarbazons D stehen, das sich nicht in das gewünschte Pyrazol-carbonamid umlagern ließ. Es entspricht dies den Erfahrungen von Auwers und Ottens¹²⁾ bei den Semicarbazonen des Phenyl-propionaldehyds, die gleichfalls allen Umlagerungsversuchen widerstanden.

Während bei der Einwirkung von Methyl-hydrazin auf Benzoyl-aceton oder dessen A-Äthyläther sogleich die beiden isomeren Dimethyl-phenyl-pyrazole entstehen, führt die Reaktion mit Phenyl-hydrazin zunächst zu einem Zwischenprodukt, das seiner Zusammensetzung nach ein Phenyl-hydrazon des Benzoyl-acetons sein könnte. In unreinem Zustand ist der Körper zuerst von Emil Fischer¹³⁾ erhalten worden; rein hat ihn Claisen¹⁴⁾ gewonnen, nach dessen Angabe die Verbindung um 150° schmilzt. Dies stimmt mit unseren Beobachtungen überein; denn der höchste Schmelzpunkt, den wir fanden, lag bei 153°. Läßt man die Substanz offen liegen, so geht sie mehr oder weniger rasch in ein Pyrazol über, und zwar ist es die Säure in der Laboratoriumsluft, die diese Umwandlung bewirkt; denn bringt man zur frisch dargestellten reinen Verbindung eine Spur Säure, so spaltet sie sofort Wasser ab und wird zum Pyrazol. Dagegen läßt sich der Körper unverändert aufbewahren, wenn man ihn mit etwas Alkali in Berührung läßt.

Das Produkt der Wasser-Abspaltung erwies sich als das 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazol; das isomere 5-Methyl-1,3-diphenyl-Derivat konnte nicht nachgewiesen werden. Darnach entsteht bei der Einwirkung des Phenyl-hydrazins auf das Benzoyl-aceton oder dessen A-Äthyläther zunächst ein Anlagerungsprodukt E, das sofort durch Abspaltung von Wasser oder Alkohol in das Phenyl-hydrazon F oder G übergeht:

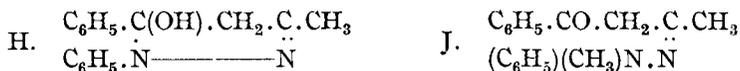


Ob das Reaktionsprodukt tatsächlich ein Phenyl-hydrazon ist, oder ob es etwa ein Oxy-pyrazolin von der Formel H darstellt, ist eine Frage, die sich noch nicht mit Sicherheit beantworten läßt; ähnlich wie auch die Konstitution der entsprechenden Verbindung aus Oxymethylen-acetophenon und Phenyl-hydrazin noch zweifelhaft ist¹⁵⁾. Daß es nicht gelang, den Körper

¹²⁾ B. 58, 2161 [1925]. ¹³⁾ B. 28, 1149 [1895].

¹⁴⁾ B. 59, 146 Anm. [1926]. ¹⁵⁾ B. 58, 531 [1925].

vom Schmp. 153° in ein Oxim zu verwandeln, beweist nichts gegen die etwaige Hydrazon-Natur der Substanz; denn der gleiche Versuch versagte auch beim Methyl-phenyl-hydrazon des Benzoyl-acetons (s. unten), für das eine Oxy-pyrazolin-Formel nicht in Frage kommt.



Von den sonstigen Versuchen, die mit dem Körper angestellt wurden, sei hier nur erwähnt, daß er bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin eine Substanz vom Schmp. 71–73° lieferte, die kein Benzoylderivat war, sondern sich als ein Pyrazol erwies. Es war das erste Auftreten der bis dahin unbekanntenen stabilen Form des 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazols, über die vor kurzem berichtet wurde¹⁶⁾.

Zum Vergleich mit dem Körper vom Schmp. 153° wurde das entsprechende Methyl-phenyl-hydrazon (J) dargestellt, aus dem nicht ohne weiteres ein Pyrazol entstehen kann. Die Verbindung, die anscheinend in zwei verschiedenen Formen besteht, ließ sich nicht mit einem zweiten Molekül eines Keton-Reagens zur Umsetzung bringen. Bei der Behandlung mit überschüssigem *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin blieb sie unverändert; *p*-Nitrophenyl-hydrazin verdrängte den Hydrazin-Rest, und Hydroxylamin verwandelte das Hydrazon in 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol, verdrängte also gleichfalls zunächst die Gruppe $\text{>N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Dies ist insofern bemerkenswert, als im allgemeinen umgekehrt die Oximidogruppe leicht durch Hydrazin-Reste verdrängt werden kann; jedoch spielen bei diesen Reaktionen auch die Mengenverhältnisse und Versuchsbedingungen eine Rolle. Jedenfalls zeigen diese Versuche, daß das zweite Carbonyl im Benzoyl-aceton sehr wenig zu Umsetzungen geneigt ist; daß es jedoch auch in Tätigkeit treten kann, beweisen die Bildung des 1.5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazols bei der Einwirkung von Methyl-hydrazin und die Entstehung eines Dioxims, die Claisen¹⁷⁾ soeben festgestellt hat.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

3.5-Methyl-phenyl-pyrazol.

Der Körper wurde nach Sjollemas dargestellt. Beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen von Benzoyl-aceton und Hydrazin-Hydrat tritt eine stürmische Reaktion ein, nach der das Gemisch bald erstarrt. Zur Reinigung trocknet man in Äther über Natriumsulfat und destilliert darauf im Vakuum. Sdp.₁₄ 191–193°; Schmp. 127°, nach Sjollemas: 128°. Krystallisiert aus Benzol (Sdp. 80–90°) in wasserklaren, länglichen Prismen.

Das Pikrat fällt aus konz. ätherischer Lösung aus und kann aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Kurze, derbe, dunkelgelbe Prismen vom Schmp. 159°.

Den Schmelzpunkt des *N*-Acetyl-Derivats fanden wir bei 41°; Sjollemas gibt 43° an.

Zur Darstellung des *N*-Benzoyl-Derivats erhitzte man das Pyrazol mit der gleichen Menge Benzoylchlorid im Ölbad auf 180°, bis eine herausgenommene Probe erstarrte, preßte das Produkt auf Ton ab und krystallisierte es aus Alkohol um. Derbe,

¹⁶⁾ B. 59, 617 [1926]. ¹⁷⁾ B. 59, 150 [1926].

glasglänzende Prismen vom Schmp. 83—84°. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwerer in Alkohol und Benzin.

0.1029 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 745 mm). — $C_{17}H_{14}ON_2$. Ber. N 10.7. Gef. N 10.9.

Das 4-Chlor-Derivat des Methyl-phenyl-pyrazols entsteht, wenn man zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung des Pyrazols etwas mehr als die berechnete Menge Sulfurylchlorid, gleichfalls in kaltem Äther, zutropfen läßt. Es scheidet sich sofort ein weißes Krystallpulver aus, das bei 196° schmilzt und das salzsaure Salz des gechlorten Pyrazols ist. Man setzt die Base mit Natronlauge in Freiheit und krystallisiert sie aus Benzin (Sdp. 80—90°) um. Weiße, warzenförmig verwachsene Nadelchen vom Schmp. 108—110°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.1420 g Sbst.: 0.1058 g AgCl. — $C_{10}H_9N_2Cl$. Ber. Cl 18.4. Gef. Cl 18.4.

Das entsprechende Brom-Derivat — Schmp. 96°; Sjollemas: 93° — hat bereits Sjollemas dargestellt; sein „Phenyl-methyl-pyrazol-dibromid“ ist das bromwasserstoffsäure Salz der gebromten Base.

Methylierung des Methyl-phenyl-pyrazols.

Als Beispiel diene folgender Versuch: Je 5 g Pyrazol und Jodmethyl erhitzte man 7 Stdn. im Rohr auf 100°, spülte das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser heraus, setzte überschüssige Natronlauge hinzu, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und destillierte dann das Basen-Gemisch, ohne zu fraktionieren, über. Zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials kochte man das Destillat mit dem gleichen Gewicht Essigsäure-anhydrid, destillierte im Vakuum alles ab, was unter 100° siedete, nahm den Rückstand in Äther auf, schüttelte die Lösung 3-mal mit eiskalter verd. Salzsäure durch, machte aus dem Auszug die Basen durch Lauge frei, trocknete sie in Äther und destillierte abermals im Vakuum. Unter 18 mm Druck gingen zwischen 150° und 170° 4.5 g eines wasserhellen Öles über. Man nahm in 100 g Äther auf und goß in eine Lösung von 6 g Pikrinsäure in 400 g feuchten Äther ein. Sofort schied sich in reichlicher Menge ein Pikrat aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 184° schmolz und kleine, gelbe Blättchen bildete. Aus dem Pikrat wurden durch 2-proz. Natronlauge 3 g Base in Freiheit gesetzt.

Diese Base war das 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol, das unter 12 mm Druck bei 162° siedet. Das Destillat erstarrt zu einer harten, weißen Masse, die in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich ist, jedoch aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden kann. Glasglänzende, wasserklare Prismen, die bei 35—37° schmelzen.

0.2019 g Sbst.: 29.0 ccm N (15°, 750 mm). — $C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16.3. Gef. N 16.5.

Das Filtrat von dem erwähnten Pikrat dunstete man auf etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein. Ein unbedeutender Niederschlag — etwa 0.2 g —, der sich abgeschieden hatte, war ein Mischprodukt und wurde nicht berücksichtigt. Beim weiteren Eindunsten schied sich dann in charakteristischen, langen, filzartig verwachsenen, gelben Nadeln ein neues Pikrat aus, das gleichfalls aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde und in allen Mitteln leichter löslich war als das Isomere. Schmp. 128°. Aus dem Salz erhielt man 1 g Base.

Dieses 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazol siedet unter 12 mm Druck bei 146°, unter 18 mm bei 151°. In einer Kältemischung erstarrt es zu dünnen, wasserklaren Krystallen, die bei 21—22° schmelzen.

0.1528 g Sbst.: 21.9 ccm N (15°, 747 mm). — $C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16.3. Gef. N 16.4.

Bei der Methylierung des Methyl-phenyl-pyrazols in Gegenwart von Alkali, die in der gebräuchlichen Weise ausgeführt wurde, entstanden die beiden *N*-Methyl-Derivate im gleichen Mengenverhältnis, jedoch war die Gesamtausbeute etwas geringer.

Erhitzt man das eine oder das andere der beiden Pyrazole mit $1\frac{1}{10}$ Mol. Jodmethyl 8 Stdn. im Rohr auf 100° , so erhält man ein Trimethyl-phenyl-pyrazoliumjodid, das aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisiert werden kann und bei 187° schmilzt. Sjoillema, der den Körper aus Methyl-phenyl-pyrazol und überschüssigem Jodmethyl gewann, gibt den Schmelzpunkt zu 190° an.

Zur Spaltung erhitzte man die quartären Salze — je 2 g — in einem Siedekölbchen unter vermindertem Druck über ihren Schmelzpunkt, destillierte die Spaltbasen über und trennte sie in der oben beschriebenen Weise über ihre Pikrate. Die aus den isomeren Dimethyl-phenyl-pyrazolen gewonnenen identischen Präparate der Salze verhielten sich natürlich völlig gleich. Bei beiden Versuchen erhielt man vom Pikrat (184°) doppelt soviel — 1.2 g — wie vom Pikrat (128°) — 0.6 g.

Äthylisierung des Methyl-phenyl-pyrazols.

Zur Gewinnung der beiden Äthyl-methyl-phenyl-pyrazole erhitzte man die Stammsubstanz mit der 2-fach molekularen Menge Bromäthyl einen Tag lang im Rohr auf 100° . Die Ausbeute an dem Basen-Gemisch betrug 92% d. Th. Die Trennung über die Pikrate verlief in ähnlicher Weise wie bei den methylierten Verbindungen. Zuerst schied sich in ganz überwiegender Menge ein Pikrat aus, das in allen organischen Mitteln schwer löslich war, jedoch aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Es bildet baumartig verwachsene, flache, gelbe Prismen und schmilzt bei 196° bis 197° .

Das zu ihm gehörende 1-Äthyl-5-methyl-3-phenyl-pyrazol ist ein farbloses, blumenartig riechendes Öl, das unter 14 mm Druck bei 170° siedet.

0.3306 g Sbst.: 44.4 ccm N (22° , 747 mm). — $C_{12}H_{14}N_2$. Ber. N 15.1. Gef. N 14.9.

Aus der Mutterlauge des ersten Pikrats gewann man in verhältnismäßig recht geringer Menge ein zweites Pikrat, das in Äther und Alkohol leicht löslich war, sich aber aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ. Sternförmig verwachsene, kurze, gelbe Nadeln vom Schmp. $116-117^{\circ}$.

Zu diesem Pikrat gehört das 1-Äthyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol, ein Öl, das gleichfalls nach Blumen riecht und unter 14 mm Druck bei 145° siedet.

0.1147 g Sbst.: 16.0 ccm N (24° , 747 mm). — $C_{12}H_{14}N_2$. Ber. N 15.1. Gef. N 15.3.

1-Äthyl-2.5-dimethyl-3-phenyl-pyrazoliumjodid.

Dieses Salz entstand, als man 2 g des 1-Äthyl-5-methyl-Derivats mit der gleichen Menge Jodmethyl 8 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzte. Zur Reinigung löste man es in absol. Alkohol auf und spritzte es mit Äther aus. Kleine, flache Prismen vom Schmp. $120-121^{\circ}$. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1099 g Sbst.: 0.0780 g AgJ. — $C_{13}H_{17}N_2J$. Ber. J 38.7. Gef. J 38.4.

Die Spaltung wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim Trimethyl-phenyl-pyrazoliumjodid. Aus dem Destillat erhielt man mit

Pikrinsäure ausschließlich das hochschmelzende, schwerlösliche Pikrat. Darnach war nur Jodmethyl abgespaltet worden und das Äthyl an seinem Platz geblieben.

N-Carbonsäureester des Methyl-phenyl-pyrazols.

Man erhitzte das Pyrazol mit der 2-fach molekularen Menge des betreffenden Chlor-ameisensäure-esters auf dem Wasserbade, bis der Kolbeninhalt vollkommen flüssig geworden war, was z. B. bei dem Methylester 10 Stdn. dauerte. Beim Erkalten erstarrten die Reaktionsgemische zu einem Brei von Krystallen, die aus Benzin umkrystallisiert wurden.

Der *N*-Carbonsäure-methylester bildet kleine, glänzende Prismen, die bei 61.5–62° schmelzen und sich in Äther ziemlich leicht, in Alkohol und Benzin schwerer lösen.

0.1823 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 745 mm). — $C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 13.0. Gef. N 12.7.

Der Äthylester krystallisiert in farblosen, derben Rhomboedern und schmilzt bei 73.5–74.5°.

0.1664 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 742 mm). — $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 12.2. Gef. N 12.3.

Zur Spaltung wurden 2 g des Methylesters unter einem Druck von 200 mm 1½–2 Stdn. im Ölbad auf 180–200° erhitzt. Als kein Kohlendioxyd mehr entwickelt wurde, destillierte man den Rückstand über und behandelte in bekannter Weise mit Pikrinsäure. Erhalten wurden 1.5 g Pikrat (184°) und 0.3 g Pikrat (128°).

Die Spaltung des Äthylesters verlief entsprechend; nur überwog unter den Spaltbasen das 1-Äthyl-5-methyl-Derivat noch mehr; denn die Mengen des hoch- und des tiefschmelzenden Pikrats verhielten sich wie 9:1.

Methyl-phenyl-pyrazol-*N*-carbonsäurechlorid.

In die absolut-ätherische Lösung von 3 g des Pyrazols leitete man bei –12° 10 Min. Phosgen ein, filtrierte von dem sofort ausgeschiedenen salzsauren Salz des Ausgangsmaterials ab und dunstete die Mutterlauge ein. Der feste, weiße Rückstand erwies sich als ein Gemisch zweier Substanzen, von denen die eine beim Auskochen mit Benzin (Sdp. 80–90°) ungelöst blieb, während die andere in Lösung ging.

Die erstere krystallisierte aus Alkohol in farblosen, flachen Prismen, schmolz bei 136°, enthielt kein Chlor und war der Analyse zufolge ein Kohlensäure-di-[methyl-phenyl-pyrazolid], $CO[N_2C_3H(CH_3)(C_6H_5)]_2$.

0.1400 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 745 mm). — $C_{21}H_{18}ON_4$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.4.

Die lösliche Verbindung war das Chlorid einer Methyl-phenyl-pyrazol-*N*-carbonsäure. Farblose, kurze Nadeln aus Leichtbenzin. Schmp. 94°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1222 g Sbst.: 0.0799 g AgCl. — $C_{11}H_9ON_2Cl$. Ber. Cl 16.1. Gef. Cl 16.2.

Als man in eine benzolische Lösung des Chlorids trocknes Ammoniak einleitete, fiel das entsprechende Carbonamid aus. Posner gibt den Schmelzpunkt der Substanz zu 154–156° an; wir fanden ihn in der Regel etwas höher, im äußersten Fall bei 157–158°. Derbe, flache, glasglänzende Nadeln.

0.1524 g Sbst.: 28.2 ccm N (18°, 746 mm). — $C_{11}H_{11}ON_3$. Ber. N 20.9. Gef. N 20.9.

Erhitzt man die Substanz einige Grade über ihren Schmelzpunkt, so erstarrt die Schmelze wieder und bleibt auch über 300° fest. Nach Analogien ist in dem unschmelzbaren Produkt Cyanursäure zu vermuten.

Versuche mit Acetyl-phenyl-acetylen.

Das Keton wurde nach der Vorschrift von André¹⁸⁾ dargestellt. Bei Verarbeitung kleiner Mengen Phenyl-acetylen — etwa 10 g — waren die Ausbeuten befriedigend; denn man erhielt etwa die gleiche Gewichtsmenge Keton. Beim Arbeiten in größerem Maßstab waren sie dagegen wesentlich schlechter. Zur Erzielung völlig bromfreier Präparate mußte man einen Überschuß an Acetylbromid vermeiden und die ätherische Lösung des Rohproduktes mindestens 10-mal mit Bicarbonat durchschütteln.

a) Kondensation mit Methyl-hydrazin: Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 2 g Keton, 2 g Methyl-hydrazin-Sulfat und 1.8 g Natriumacetat ließ man 7 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, verdampfte den Alkohol im Vakuum, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und destillierte. Als man darauf das Produkt in ätherischer Lösung wie üblich mit Pikrinsäure behandelte, erhielt man 3 g Pikrat vom 1.5-Dimethyl- und 1.8 g Pikrat vom 1.3-Dimethyl-phenyl-pyrazol.

b) Kondensation mit Phenyl-hydrazin: 1.5 g Keton, 1.2 g Phenyl-hydrazin und 1.2 g Eisessig gab man in Alkohol und überließ das Gemisch 9 Stdn. sich selber. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Öl ab, das in gewöhnlicher Weise isoliert, getrocknet und destilliert wurde. Einen Teil des Destillats versetzte man in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure: Man erhielt nur ein Pikrat, das bei 125–126° schmolz, also das Salz des 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazols war. Im Einklang damit erstarrte die Hauptmenge des Destillats über Nacht zu einer Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt jenes Pyrazols — 63° — besaß.

c) Kondensation mit Semicarbazid: Aus einem in der gebräuchlichen Weise bereiteten Ansatz von Keton und essigsauerm Semicarbazid hatten sich nach 10-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur derbe, wasserhelle Krystalle einer Substanz ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 70–80°) bei 127–128° schmolz und einer Analyse zufolge ein Semicarbazon des Ketons zu sein schien. Durch Kochen mit Eisessig konnte der Körper nicht in das obenerwähnte Pyrazol-carbonamid vom Schmp. 157° verwandelt werden, doch veränderte er sich beim Aufbewahren; denn eine Probe schmolz nach längerer Zeit höher als ursprünglich. Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

d) Anlagerung von Dipropylamin und Kondensation mit Methyl-hydrazin: Das Anlagerungsprodukt stellte man nach den Angaben von André¹⁹⁾ dar; es schmolz bei 46° — André: 47° —, siedete unter 12 mm Druck bei 193° und gab in ätherischer Lösung ein Pikrat vom Schmp. 120–121°.

2 g dieses Körpers erhitzte man mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge freien Methyl-hydrazins in alkohol. Lösung 6 Stdn. im Rohr auf 100°, dunstete

¹⁸⁾ A. ch. [8] 29, 562f. [1913].

¹⁹⁾ a. a. O., S. 576.

darauf den größten Teil des Alkohols im Vakuum ab, versetzte mit Wasser, trocknete das ausgeschiedene Öl in Äther und destillierte. Auf Zusatz von Pikrinsäure zur stark verdünnten, ätherischen Lösung — etwa 60—70 g Äther auf 1 g Substanz. — erhielt man 3.6 g eines Pikrats vom Schmp. 120—121°, das mit dem Salz des Ausgangsmaterials identisch war. Aus der Mutterlauge gewann man 0.4 g eines Pikrats, das bei 128° schmolz und sich als das Salz des 1.3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazols erwies. Von dem bei 184° schmelzenden, schwer löslichen Pikrat des isomeren Pyrazols wurde trotz eifrigen Suchens nichts gefunden.

Versuche mit Benzoyl-aceton und dessen A-Äthyläther.

Der nach den Angaben von Claisen²⁰⁾ dargestellte A-Äther besaß folgende Konstanten, die an zwei verschiedenen Präparaten bestimmt wurden:

I. $d_4^{14.6} = 1.0593$. — $d_4^{20} = 1.054$. — $n_D = 1.55832$, $n_{He} = 1.56598$, $n_B = 1.58599$, $n_\gamma = 1.60483$ bei 14.6°. — $n_{He}^{20} = 1.5636$.

II. Sdp.₁₃ = 162—164°, wie angegeben. — $d_4^{13.8} = 1.0641$. — $d_4^{20} = 1.058$; Claisen: $d^{15} = 1.058$. — $n_D = 1.56012$, $n_{He} = 1.56777$, $n_B = 1.58812$, $n_\gamma = 1.60737$ bei 13.8°. — $n_{He}^{20} = 1.5650$.

	M _x	M _D	M _B —M _x	M _γ —M _x
Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ^c O'' ^c (190.11)	54.82	55.20	1.24	1.98
Gef. { I	57.88	58.54	2.35	3.92
{ II	57.78	58.43	2.36	3.95
EM (Mittel)	+ 3.01	+ 3.29	+ 1.12	+ 1.96
EΣ „	+ 1.58	+ 1.73	+ 90%	+ 99%

a) Kondensation mit Methyl-hydrazin: Benzoyl-aceton, das in der 10-fachen Menge trocknen Äthers gelöst war, versetzte man einmal bei Zimmertemperatur, das andere Mal in einer Kältemischung mit der äquivalenten Menge freien Methyl-hydrazins, wobei man eine etwa auftretende Trübung durch einige Tropfen Alkohol beseitigte. Man ließ über Nacht stehen und arbeitete dann in der üblichen Weise über die Pikrate auf. Die Gesamtausbeute an Dimethyl-phenyl-pyrazol war gut, das Mengenverhältnis zwischen 1.5- und 1.3-Dimethyl-Derivat das übliche, d. h. wie 3:1.

Ähnliche Versuche mit dem A-Äther verliefen in gleicher Weise.

b) Kondensation mit Phenyl-hydrazin: Aus einer Lösung von 2 g Benzoyl-aceton und 1.1 g Phenyl-hydrazin in absol. Äther schieden sich bei Zimmertemperatur im Laufe von 2—3 Stdn. lange, weiße, faserige Krystalle in großer Menge ab, die man abfiltrierte, mit Äther wusch und aus wasserfreiem Methylalkohol umkrystallisierte. Die Ausbeute betrug 1.3 g, jedoch wurde aus der Mutterlauge noch ein gleiches Quantum gewonnen. Der Schmelzpunkt der einzelnen Präparate schwankte etwas und war auch von der Art des Erhitzens abhängig; 150° und 153° bezeichnen etwa die Grenzen für gute Präparate. Der Körper ist leicht löslich in Äther, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol. Daß er durch Säuren rasch in das 1.5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol übergeführt wird, wurde bereits gesagt; die gleiche Umwandlung erleidet er bei höherer Temperatur.

0.1142 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 744 mm). — C₁₆H₁₆ON₂. Ber. N 11.1. Gef. N 11.3.

²⁰⁾ B. 40, 3909 [1907].

Um die Substanz zu benzoylieren, löste man 1 g in 5 g Pyridin und gab 0.6 g frisch destilliertes Benzoylchlorid zu. Das Gemisch erstarrte und wurde nach $\frac{1}{4}$ Stde. in eiskalte 2-proz. Schwefelsäure eingetragen. Es fiel ein Öl aus, das bald fest wurde. Aus Benzin (Sdp. 50–60°) schied sich der Körper in Krystallen vom Schmp. 71–73° ab und wurde als eine neue Form des sonst bei 63° schmelzenden 1.5-Diphenyl-3-methyl-pyrazols erkannt.

Die Umsetzung des A-Äthyläthers mit Phenylhydrazin verlief ebenso.

c) Kondensation mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin: Gleiche Gewichtsteile von Benzoyl-aceton und salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung 2 Stdn. gekocht. Beim Erkalten schieden sich Nadeln ab, die nach 2–3-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol fast farblos waren und bei 100–101° schmolzen. Da der Körper sich nicht in alkohol. Lauge löst, was er als *p*-Nitrophenyl-hydrazon mit roter oder violetter Farbe tun müßte, liegt in ihm ein *N*-[*p*-Nitro-phenyl]-Derivat des Methyl-phenyl-pyrazols vor.

0.0745 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 747 mm). — $C_{16}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.1. Gef. N 15.3.

d) Kondensation mit Semicarbazid: Posner erhielt, als er Benzoyl-aceton und essigsäures Semicarbazid bei 60° aufeinander einwirken ließ, anscheinend nur ein Methyl-phenyl-pyrazol-carbonamid; wenigstens erwähnt er nichts von anderen Produkten, auch gibt er nichts über die Ausbeute an. Es ist uns nicht gelungen, nach seiner Vorschrift die Substanz in guter Ausbeute zu gewinnen; denn es entstand meist in überwiegender Menge das Pyrazol selber, daneben auch Hydrazodicarbonamid. Ließ man die Umsetzung in Eisessig vor sich gehen, so erhielt man nur das Pyrazol, während in alkalischer Lösung infolge der spaltenden Wirkung der Lauge das Semicarbazon des Acetophenons als Hauptprodukt auftrat.

Die besten Ausbeuten an Carbonamid erhielten wir, als wir den A-Äthyläther mit essigsäurem Semicarbazid in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur stehen ließen. Im Laufe einiger Stunden fand eine reichliche Abscheidung von Krystallen statt, die sich nur zum Teil in siedendem Methylalkohol lösten. Der Rückstand war Hydrazodicarbonamid, aus dem Filtrat gewann man das Carbonamid.

e) Kondensation mit *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin: Beim ersten Versuch ließ man äquimolekulare Mengen von A-Äthyläther und dem Hydrazin in Äther stehen, erwärmte, als nach mehreren Tagen noch keine merkliche Umsetzung eingetreten war, gelinde und ließ abermals tagelang stehen, bis endlich ein Körper entstanden war, der aus Benzin (Sdp. 70–80°) in schwach bräunlich gefärbten, dünnen, langen Prismen krystallisierte. Das gleiche Produkt erhielt man bei einem in ähnlicher Weise mit freiem Benzoyl-aceton durchgeführten Versuch. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag konstant bei 78–79°.

0.1891 g Sbst.: 18.1 ccm N (21°, 742 mm). — $C_{17}H_{13}ON_2$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.6.

Bei späteren Versuchen erwärmte man das Gemisch der Komponenten 3 Stdn. auf dem Wasserbade, worauf es beim Abkühlen und Kratzen erstarrte. Aus Methylalkohol schied sich die Substanz in kleinen, flachen, quadratischen Krystallen von schwach grünlichgelber Farbe aus und schmolz

bei 107°. Leicht löslich in Äther. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid und wird durch kochende Lauge nicht gespalten.

Über das Verhältnis der beiden Substanzen zueinander wurden noch keine Untersuchungen angestellt.

Als man eine alkohol. Lösung des Hydrazons mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin bei Zimmertemperatur stehen ließ, schied sich im Laufe einiger Stunden quantitativ das oben beschriebene *p*-Nitrophenyl-Derivat vom Schmp. 100—101° ab.

Um ein Oxim-Methyl-phenylhydrazon des Benzoyl-acetons zu gewinnen, kochte man 0.5 g des Hydrazons und 0.3 g salzsaures Hydroxylamin in konz. alkohol. Lösung 6 Stdn. unter Rückfluß, blies den Alkohol dann ab und versetzte mit Wasser. Es fiel ein fester, weißer Körper aus, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 67° schmolz und sich durch seine Eigenschaften und die Mischprobe als das 3-Methyl-5-phenylisoxazol von Claisen und Lowman²¹⁾ erwies.

Benzoylierung: Eine Lösung von 1 g des Hydrazons in eiskaltem Pyridin versetzte man mit 0.5 g Benzoylchlorid, gab das Gemisch nach dem Erstarren in gekühlte Schwefelsäure und krystallisierte das ausfallende feste Produkt aus Benzol um. Kleine, derbe, bräunliche Krystalle vom Schmp. 185—186°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

0.1166 g Sbst.: 0.3330 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 740 mm).

C₂₄H₂₂O₂N₂. Ber. C 77.8, H 6.0, N 7.6. Gef. C 77.9, H 6.3, N 7.6.

Der Analyse zufolge liegt in dem Körper ein Monobenzoylderivat des Hydrazons vor. Es läßt sich schwer verseifen, denn erst nach mehrstündigem Kochen mit 20-proz. alkohol. Lauge war die Substanz wieder in die ursprünglichen Komponenten gespalten. Dies könnte dafür sprechen, daß in der Verbindung ein *C*-Derivat vorliegt, doch ist dies nicht sicher. Der Körper soll daher noch weiter untersucht werden.

Marburg, Chemisches Institut.

²¹⁾ B. 21, 1149 [1888].