

184. Tosinori Iseki, Tukouru Sugiura, Shungo Yasunaga und Manabu Nakasima: Zur Kenntnis der *p*-Nitrophenyl-methyl-pyrazolone.

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. Universität Taihoku, Nippon.]
(Eingegangen am 3. Juli 1941.)

Während die Phenyl-methyl-pyrazolone seit langem von Knorr¹⁾, Michaelis²⁾, Wislicenus³⁾ u. a. eingehend studiert sind, sind die entsprechenden *p*-Nitro-Verbindungen bis jetzt wenig bekannt. Eine der Muttersubstanzen derselben ist das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-pyrazolon, welches zuerst von Knorr⁴⁾ durch Nitrierung des Phenyl-methyl-pyrazolons erhalten und Pikrolonsäure genannt worden ist. Davon lassen sich eine Reihe von Derivaten ableiten, indem man die Verbindung nitriert und weiter verändert oder erhitzt und Stickstoffoxyd abspaltet.

S. Fukuda⁵⁾ war der erste, der durch langsames Erhitzen der Pikrolonsäure auf 170° ein krystallines Kondensationsprodukt darstellte. Daß es nicht die *p*-Nitrogruppe ist, welche reagiert, sondern die in der 4-Stellung haftende, geht daraus hervor, daß analoge Verbindungen von verschiedenen Seiten hergestellt worden sind. Löst man das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4,4-dinitro-pyrazolon-(5) (I), welches durch Nitrierung mit konz. Salpetersäure aus den entsprechenden weniger nitrierten Phenyl-methyl-pyrazolonen leicht herzustellen ist, in organischen Solvenzien, wie Methanol, Äthanol, Aceton oder Äther, so scheidet sich ein blauer Farbstoff aus. Denselben Körper kann man auch durch Erhitzen der Pikrolonsäure auf 124—125° erhalten. Da das Pyrazolblau ein ähnlicher Farbstoff ist, der keine Nitrogruppe in dem Phenylrest besitzt, so schlagen wir vor, den von uns dargestellten blauen Farbstoff als Nitro-pyrazolblau (III) zu bezeichnen.

Für die Beurteilung der Konstitution des Nitro-pyrazolblaus ist eine andere Bildungsweise von Bedeutung. Es entsteht bei der Oxydation des Bis-*[p*-nitrophenyl-methyl-pyrazolons] (IV). Dieses bildet sich bei gelinder Oxydation des *p*-Nitrophenyl-methyl-pyrazolons, am besten durch Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin, unter Verkettung zweier Moleküle des Pyrazolderivats. Ein stärkeres Oxydationsmittel, wie Eisenchloridlösung, entfernt beide Methinwasserstoffatome im Bis-*[p*-nitrophenyl-methyl-pyrazolon] unter Bildung des Nitro-pyrazolblaus.

In analoger Weise, wie W. Wislicenus⁶⁾ aus 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-pyrazolon-(5) das 1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-4-keto-pyrazolon-(5) und sein Hydrat darstellte, haben wir aus Pikrolonsäure durch einfaches Erhitzen auf 124—125° neben dem Nitro-pyrazolblau das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-keto-pyrazolon-(5)-hydrat (V) erhalten. Beim Auflösen in Natronlauge wird das Keto-pyrazolon-Derivat aufgespalten, und aus der roten Lösung wird durch Salzsäure das 2-*p*-Nitrophenyl-hydrazon der 1,2-Diketo-buttersäure (VI) ausgefällt. Versetzt man die eisessigsäure Lösung des Keto-

¹⁾ Vergl. Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl. (1936), Bd. 24, S. 20 u. 21.

²⁾ Vergl. Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl. (1936), Bd. 24, S. 24—27.

³⁾ B. 46, 3395 [1913].

⁴⁾ B. 30, 914 [1897].

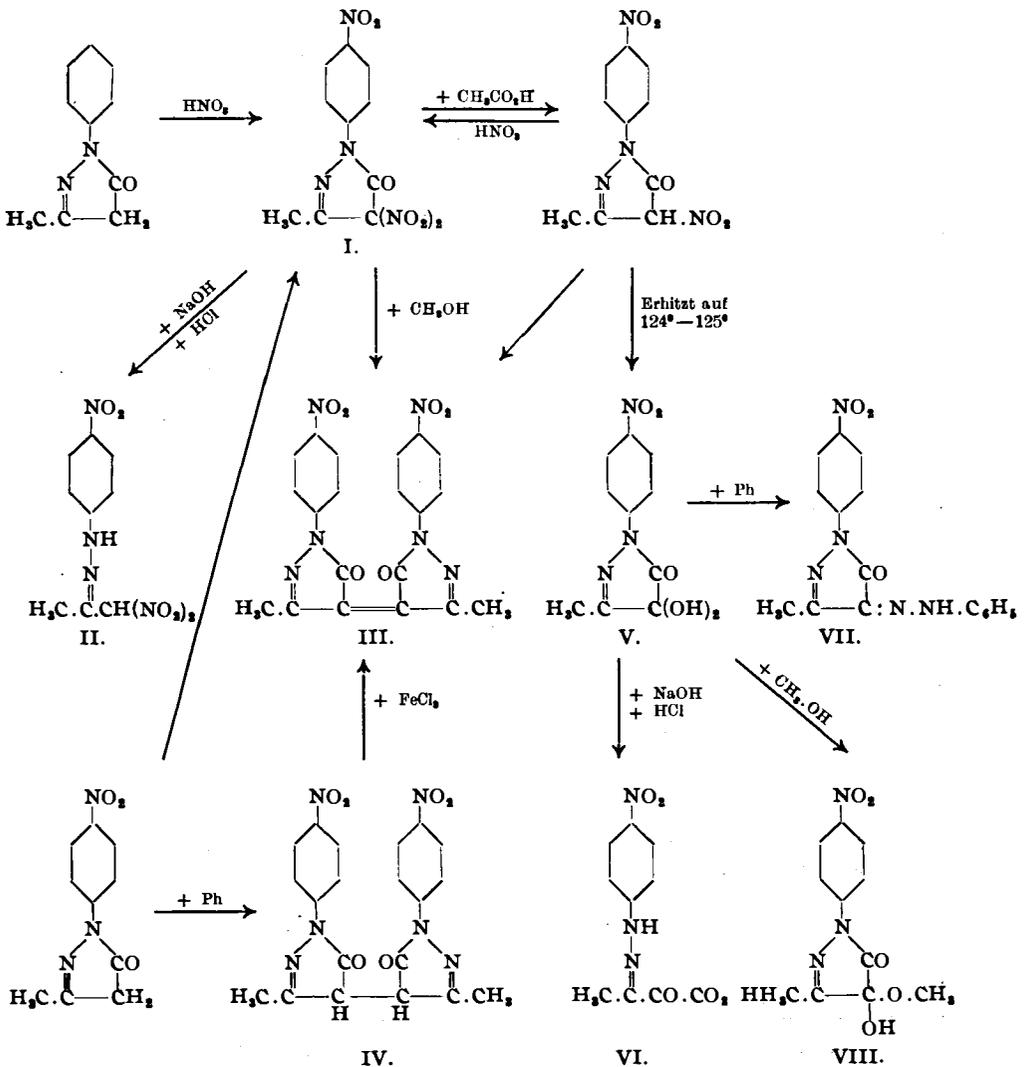
⁵⁾ Journ. Biochemistry 30, 465 [1939] (C. 1940 I, 3431).

⁶⁾ B. 44, 3491 [1911].

pyrazolon-Derivats mit Phenylhydrazin, so scheidet sich ein gelbes Hydrazon (VII) vom Schmp. 242° ab. In methylalkoholischer Lösung neigt das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-keto-pyrazolon-(5)-hydrat zur Bildung der 4-Methoxy-pyrazolon-Verbindung (VIII).

Nicht nur in organischen Solvenzien ist das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4,4-dinitro-pyrazolon unbeständig, sondern es geht in Natronlauge unter CO₂-Abspaltung leicht in das *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Dinitro-acetons (II) über.

Das chemische Verhalten unserer Pyrazolon-Verbindungen erhellt aus folgendem Schema:



Ph = Phenylhydrazin.

Beschreibung der Versuche.**1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4,4-dinitro-pyrazolon-(5) (I) aus Pikrolonsäure.**

Wenn man die reine Pikrolonsäure mit viel konz. Salpetersäure (d 1.45) versetzt, so geht sie bald in Lösung, und nach einigen Sekunden scheiden sich gelbe zweigförmige Krystalle aus. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht zuerst mit verd. Salpetersäure und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen im NaOH-Exsiccator sintert dieser Nitrokörper bei 124° und schmilzt bei 204°. Ausb. fast theoretisch.

5.888 mg Sbst.: 1.130 ccm N₂ (17°, 773 mm).

C₁₀H₇O₇N₅ (309). Ber. N 22.65. Gef. N 22.08.

Das 4,4-Dinitro-pyrazolon ist sehr unbeständig. Beim Behandeln mit organischen Solvenzien neigt es, schon in der Kälte, zur Farbstoffbildung.

***p*-Nitrophenylhydrazon des Dinitroaceton-Derivats II aus dem 4,4-Dinitro-pyrazolon I.**

Beim Auflösen in Natronlauge wird das 4,4-Dinitro-pyrazolon I unter Kohlendioxydabspaltung aufgespalten. Säuert man die rote Lösung mit Salzsäure an, so erhält man eine gelbe Masse, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird.

Die aus Methanol umkrystallisierten Nadeln schmolzen bei 147° und gaben mit Natronlauge eine rote Farbreaktion. Ausb. fast theoretisch.

3.925 mg Sbst.: 5.490 mg CO₂, 1.210 mg H₂O. — 2.900 mg Sbst.: 0.629 ccm N₂ (30°, 763 mm).

C₉H₇O₆N₄ (283). Ber. C 38.16, H 3.16, N 24.73. Gef. C 38.15, H 3.45, N 24.53.

Die Verbindung ist in Aceton und Essigester leicht löslich, mäßig in Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser.

Nitro-pyrazolblau (III) aus dem 4,4-Dinitro-pyrazolon-Derivat I.

Wenn man das frisch dargestellte 4,4-Dinitro-pyrazolon I mit absol. Methanol versetzt, geht es vollständig in Lösung, und diese schlägt dabei in Blauviolett um. Nach einigen Minuten scheidet sich der blaue Stoff in Nadeln aus, und die Lösung geht in Orange gelb über.

In ähnlicher Weise kann man den Farbstoff aus Äthanol, Aceton, Äther und Eisessig krystallinisch ausscheiden. Nach dem Absaugen und Auswaschen wird der Farbstoff aus Chloroform zu Nadeln vom Zersetzungspunkt 255° umkrystallisiert. Ausb. 96% der Theorie.

3.470, 3.780 mg Sbst.: 7.065, 7.687 mg CO₂, 1.070, 1.050 mg H₂O. — 2.570 mg Sbst.: 0.431 ccm N₂ (27°, 763 mm).

C₂₀H₁₄O₆N₈ (434). Ber. C 55.29, H 3.22, N 19.35.
Gef. „ 55.53, 55.46, „ 3.45, 3.11, „ 19.16.

Der Farbstoff, welcher von uns vorläufig Nitro-pyrazolblau genannt worden ist, ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig, dagegen kaum löslich in Alkohol, Benzol und Wasser.

Zur Aufklärung seiner Konstitution haben wir seine Synthese in Angriff genommen. Nach der Pyrazolblausynthese reduziert man das 1-*p*-Nitro-

phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(5) mit überschüssigem Phenylhydrazin zum 4,4'-Bis-[*p*-nitrophenyl-methyl-pyrazolon] (IV), oxydiert das Reduktionsprodukt mit Eisenchlorid und extrahiert die blaue wäßr. Lösung mit Chloroform. Nach Abdampfen des Chloroforms krystallisiert der Farbstoff in Nadeln aus. Zers.-Pkt. 255°.

Die Analysenzahlen dieser Verbindung stimmen mit denen des aus dem 4,4-Dinitro-pyrazolon-Derivat abgeleiteten Farbstoffs gut überein.

3.270 mg Sbst.: 6.645 mg CO₂, 0.950 mg H₂O. — 2.830 mg Sbst.: 0.468 ccm N₂ (25°, 761 mm).

C₂₀H₁₄O₆N₆ (434). Ber. C 55.29, H 3.22, N 19.35. Gef. C 55.42, H 3.25, N 18.97.

Aus dem orangegelben Filtrat des Farbstoffs bekam man gelbe Krystalle in einer Ausbeute von 1.7%, die aus Methanol umgelöst bei 185° schmolzen (s. weiter unten).

Umwandlungsprodukte der Pikrolonsäure durch Erhitzen.

Erhitzte man 10 g fein zerriebene Pikrolonsäure (Schmp. 124°) im Ölbad auf 124—125° während 10 Min., so veränderte sich die Säure unter Gasentwicklung in eine braunschwarze Masse. Nach dem Erkalten wurde diese mit kaltem Chloroform extrahiert. Dabei blieb etwa 1 g orangefarbenes Pulver vom Schmp. 199—200° ungelöst zurück, das noch weiter untersucht werden soll.

Nach Verdunsten des Chloroformextraktes wurde der Rest mit 99-proz. Methanol aufgenommen und der Rückstand des Methanolextraktes aus Chloroform umkrystallisiert; hierbei erhielt man 0.5 g blaue Nadeln vom Zersetzungspunkt 255°. Der Farbstoff ist mit dem Nitro-pyrazolblau identisch.

Engte man die methylalkohol. Lösung, die vom Farbstoff befreit war, im Vak. ein, so schieden sich 6.1 g eines gelben Stoffs krystallinisch aus. Die aus kaltem Methanol umkrystallisierten gelben Stäbchen schmolzen bei 185° und gaben mit Alkaliläugen eine rote Farbreaktion.

3.830, 4.355 mg Sbst.: 6.715, 7.668 mg CO₂, 1.265, 1.460 mg H₂O. — 3.640, 3.460 mg Sbst.: 0.507, 0.489 ccm N₂ (17°, 765 mm; 17°, 766 mm).

C₁₀H₈O₅N₂ (251). Ber. C 47.80, H 3.58, N 16.73.

Gef. „ 47.82, 48.02, „ 3.70, 3.75, „ 16.50, 16.77.

Die so erhaltene Verbindung ist das 4-Keto-pyrazolon-Hydrat V. Dieses ist leicht löslich in Aceton und Essigester, mäßig in Methyl- bzw. Äthylalkohol und Chloroform, schwer in Eisessig.

Phenylhydrazon des 4-Keto-pyrazolons V (VII): Kocht man äquimolare Mengen 4-Keto-pyrazolon V und Phenylhydrazin in Eisessiglösung einige Stunden, so scheidet sich ein gelbes Phenylhydrazon amorph aus. Schmp. 242°.

2.660, 2.910 mg Sbst.: 0.515, 0.564 ccm N₂ (31°, 766 mm; 31°, 765 mm).

C₁₄H₁₂O₅N₂ (323). Ber. N 21.67. Gef. N 21.91, 21.91.

Das Phenylhydrazon ist mäßig löslich in Chloroform, schwer in Eisessig, Alkohol, Aceton und Essigester, in Wasser kaum löslich.

4-Oxy-4-methoxy-pyrazolon VIII: Krystallisiert man mehrmals das 4-Keto-pyrazolon-Hydrat V aus Methanol um, so wandelt es sich in das 4-Oxy-4-methoxy-pyrazolon VIII um. Dieses Pyrazolon-Derivat krystallisiert

in Säulen und schmilzt bei 192—193°. Es färbt sich wie das 4-Keto-pyrazolon mit Alkalien rot.

3.435, 4.010 mg Sbst.: 6.275, 7.338 mg CO₂, 1.360, 1.480 mg H₂O. — 2.890, 2.990 mg Sbst.: 0.396, 0.412 ccm N₂ (27°, 763 mm; 25°, 750 mm).

C₁₁H₁₁O₅N₃ (265). Ber. C 49.81, H 4.15, N 15.84.

Gef. „ 49.82, 49.91, „ 4.43, 4.13, „ 15.65, 15.58.

Die 4-Methoxy-pyrazolon-Verbindung löst sich in Aceton, Essigester, heißem Methyl- und Äthylalkohol, mäßig in Chloroform und Benzol, dagegen nicht in Wasser und Äther.

p-Nitrophenylhydrazon der 1.2-Diketo-buttersäure (VI) aus dem 4-Keto-pyrazolon V.

1 g des 4-Keto-pyrazolon-Derivats wird in verd. Natronlauge gelöst und die rote Lösung mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Masse, welche beim Auflösen in Natronlauge bereits aufgespalten worden ist, wird abgesaugt und ausgewaschen. Zur Reinigung wird der Stoff in wenig Äthanol gelöst, mit dem 3-fachen Volumen Wasser vorsichtig versetzt und im Eisschrank aufbewahrt, worauf sich reichlich orangegelbe Krystalle in Stäbchen oder Nadelchen abscheiden.

Schmp. 175—176°. Mit Natronlauge rote Farbreaktion. Ausb. 0.9 g (90% d. Th.). In Alkohol, Äther, Aceton und Essigester leicht, in Eisessig und heißem Wasser ziemlich löslich, in Benzol schwer, dagegen in Petroläther kaum löslich.

3.615, 3.190 mg Sbst.: 6.365, 5.613 mg CO₂, 1.180, 1.020 mg H₂O. — 2.980, 3.110 mg Sbst.: 0.441, 0.468 ccm N₂ (30°, 764 mm; 31°, 763 mm).

C₁₀H₉O₅N₃ (251). Ber. C 47.80, H 3.58, N 16.76.

Gef. „ 48.02, 47.99, „ 3.65, 3.58, „ 16.76, 16.96.

185. Ernst Späth und Kurt Kromp: *Synthese des Pinosylvinmonomethyläthers (V. Mittel. über natürliche Stilbene).*

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. Juli 1941.)

Der Aufschluß des Kernholzes der Kiefer mittels der technischen Sulfitlauge bereitet große Schwierigkeiten, für die man verschiedene Ursachen verantwortlich gemacht hat, wie z. B. den Harzgehalt, Alterungserscheinungen oder kolloidchemische Veränderungen. Wie E. Hägglund¹⁾ kürzlich in einem Übersichtsbericht darlegte, ließ sich die Aufschließbarkeit durch Vorextraktion mit Benzol oder Äther nicht verbessern, wohl aber mittels Alkohols oder Acetons. Hägglund schloß daraus, daß acetonlösliche Hemmstoffe im Kiefernholz vorhanden sein müssen, die nun von H. Erdtman²⁾ tatsächlich in einer Menge von etwa 0.8% des trocknen Holzes aufgefunden wurden; er nannte den einen Pinosylvin und erkannte ihn als zweiwertiges Phenol. Der zweite, ungefähr in gleicher Menge vorkommende Hemmstoff enthielt an Stelle einer phenolischen Hydroxylgruppe den Methoxyrest, besaß aber im übrigen dieselbe Struktur wie das Pinosylvin, da er denselben

¹⁾ Österr. Chemiker-Ztg. **44**, 104 [1941].

²⁾ Naturwiss. **27**, 130 [1939]; A. **589**, 116 [1939].