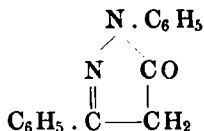


533. L. Knorr und C. Klotz: Pyrazolonderivate aus Benzoylessigester.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Der Benzoylessigester reagirt ähnlich dem Acetessigester¹⁾ mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Pyrazolderivates, des (1:3)-Diphenylpyrazolons²⁾ der Formel:



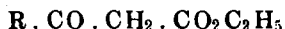
Die Reaction verläuft nach der Gleichung



und vollendet sich hier ohne äussere Wärmezufuhr, also noch leichter als beim Acetessigester.

In gleicher Weise wurden früher aus dem Succinylobernsteinsäureester durch Knorr und Bülow³⁾ und aus dem Oxalessigester durch W. Wislicenus⁴⁾ Pyrazolonderivate gewonnen.

Die Pyrazolonbildung scheint demnach eine für die Ketonsäureester der Formel



charakteristische Reaction zu sein.

Nachdem der Eine⁵⁾ von uns früher ausführlich gezeigt hat, dass allgemein die primären und symmetrischen secundären Hydrazine ebenso wie das Phenylhydrazin zur Pyrazolonbildung befähigt sind und dass an Stelle des Acetessigesters auch substituirte Acetessigester, wie Nitrosoacetessigester, Methylacetessigester, Dimethylacetessigester, Acetbernsteinsäureester, Diacetbernsteinsäureester in die Reaction eintreten können und zu Pyrazolonderivaten führen, welche sich von der Muttersubstanz, dem Phenylmethylpyrazolon durch Substitution der Methylengruppe ableiten, so ist jetzt erwiesen, dass sich direct durch Synthese Pyrazolonderivate darstellen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

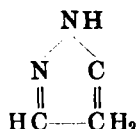
²⁾ Vide Nomenklatur der Pyrazolderivate, Ann. Chem. Pharm. 238, 145.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2053.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2327.

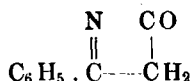
⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

lassen, in welchen alle 4 Wasserstoffatome des Pyrazolonskerns



durch beliebige Kohlenwasserstoffreste substituirt sind.

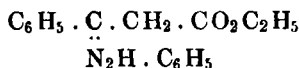
Diphenylpyrazolon,
N. C₆H₅



Mischt man äquivalente Mengen Benzoylessigester und Phenylhydrazin, so erwärmt sich die Masse freiwillig und trübt sich durch Ausscheidung von Wasser. Auf Zusatz von Aether erstarrt sie dann zu einem Brei von Krystallen, die aus Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt 137° und die Zusammensetzung C₁₅H₁₂N₂O besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	76.2	76.5 pCt.
H	5.1	5.5 „
N	11.9	11.8 „

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, das dem Phenylhydrazinacetessigester entsprechende Zwischenproduct



zu fassen.

Das Diphenylpyrazolon löst sich sehr schwer in Wasser, schwierig in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol.

Es ist zugleich Säure und Base. Der saure Charakter ist sehr schwach ausgeprägt.

1 Molekül bedarf zur völligen Lösung mehr als 10 Moleküle Aetzkali, da die Alkalisalze durch Wasser dissociirt werden und in Lösung nur bei Gegenwart überschüssigen Alkalis existenzfähig sind.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus heisser Salzsäure in weissen Nadelchen; es ist in Alkohol leicht löslich.

Ber. für C ₁₅ H ₁₂ N ₂ OHCl	Gefunden
Cl 13.0	12.8 pCt.

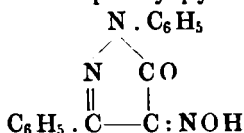
Das saure Sulfat wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether als schneeweißes Krystallpulver vom Zersetzungspunkt 237° gefällt. Die Analyse bestätigte die Formel C₁₅H₁₂N₂O · H₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	9.6	9.6 pCt.

Das Diphenylpyrazolon theilt die Reactionsfähigkeit des Phenylmethylpyrazolons.

Wir haben uns hier darauf beschränkt, die Einwirkung der salpetrigen Säure, des Diazobenzolchlorids, Benzaldehyds, Phenylhydrazins und Jodmethyls zu studiren.

Isonitrosodiphenylpyrazolon,

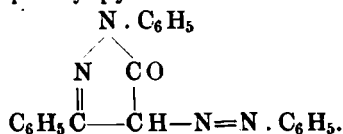


Die alkalische Lösung des Diphenylpyrazolons, vermischt mit einer Lösung von überschüssigem Natriumnitrit, wurde in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich der Nitrosokörper als voluminöser rother Niederschlag ausschied, der mit Wasser gewaschen und für die Analyse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Substanz schmilzt unscharf bei 197—200° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Die Analyse bestätigte die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	67.9	67.7 pCt.
H	4.2	4.4 „
N	15.5	15.8 „

Diphenylpyrazolonazobenzol,



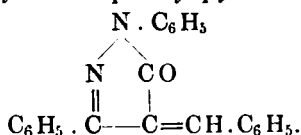
Lässt man zur Eisessiglösung des Diphenylpyrazolons unter Kühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid fließen, so scheidet sich das Diphenylpyrazolonazobenzol in orangerothern Flocken ab, die aus Eisessig umkrystallisirt verfilzte Nadelchen vom Schmelzpunkt 170 bis 171° darstellen.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	Gefunden
N	16.5	16.5 pCt.

Das Diphenylpyrazolonazobenzol gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem Phenylmethylpyrazolonazobenzol ¹⁾.

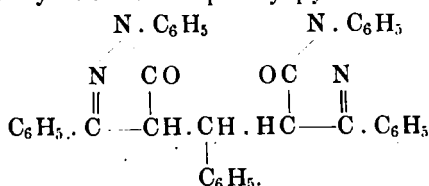
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 183

Benzylidendiphenylpyrazolon,



Diese Verbindung erhält man beim Erhitzen von Diphenylpyrazolon mit überschüssigem Benzaldehyd. Sie bildet ein dunkelrothes Krystallpulver, das aus Eisessig umkrystallisirt in zarten Nadelchen gewonnen wird, die bei 147° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen.

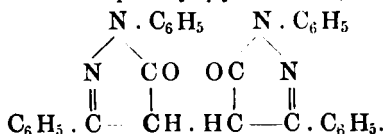
Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N. 8.6	8.8 pCt.

Benzyliden-bis-diphenylpyrazolon¹⁾,

Erhitzt man Benzaldehyd mit überschüssigem Diphenylpyrazolon oder behandelt man das Benzylidendiphenylpyrazolon mit Substanzen, die sich mit Benzaldehyd verbinden z. B. mit Phenylhydrazin oder mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man das farblose Benzyliden-bis-diphenylpyrazolon, welches sich von dem Benzylidendiphenylpyrazolon durch seinen sauren Charakter unterscheidet, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt bei ca. 220° schmilzt und mit Benzaldehyd erwärmt, wieder das rothe Benzylidendiphenylpyrazolon entstehen lässt.

Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden	
	I.	II.
N 10.0	9.9	9.8 pCt.

Bis-diphenylpyrazolon,



In gleicher Weise wie das Phenylmethylpyrazolon wird auch das Diphenylpyrazolon durch kochendes Phenylhydrazin oxydirt, welch'

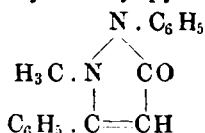
¹⁾ Vide Nomenclatur der Pyrazolderivate, Ann. Chem. Pharm. 238, 155, Anmerkung.

letzteres dabei in Anilin und Ammoniak verwandelt wird. Es entsteht dabei aus dem Diphenylpyrazolon das um ein Wasserstoffatom ärmere Bis-diphenylpyrazolon, das mit Alkohol ausgekocht und mehrmals aus alkalischer Lösung durch Essigsäure ausgefällt auf die Formel $C_{30}H_{22}N_4O_2$ stimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden
C	76.6	76.5 pCt.
H	4.7	4.9 »
N	11.9	11.9 »

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure; ihr gesamtes Verhalten gleicht dem des Bis-phenyl-methylpyrazolons.

Diphenylmethylpyrazolon,



Diese, dem Antipyrin analog constituirte Verbindung wird erhalten, wenn man das Diphenylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

Die hellgefärbte Reaktionsmasse wird zweckmässig mit schwefliger Säure bis zur Entfernung des Methylalkohols und Jodmethyls gekocht, wobei sich das Diphenylmethylpyrazolon als gelbes Oel ausscheidet, das in Aether aufgenommen und aus diesem in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirt erhalten werden kann.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{16}H_{14}N_2N$.

	Berechnet	Gefunden
C	76.8	76.85 pCt.
H	5.6	5.8 »
N	11.2	11.3 »

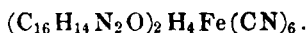
Das Diphenylmethylpyrazolon löst sich schwierig in kochendem Wasser und lässt sich daraus gut umkrystallisiren; es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und auch in Aether, in welchem es sich im öligen Zustand (vergl. Darstellung) leicht aufnehmen lässt.

Das Chlorhydrat des Diphenylmethylpyrazolons erhält man in hübschen atlasglänzenden Nadelchen, wenn man die Lösung der Base in überschüssiger heisser Salzsäure langsam erkalten lässt. Das Salz dissociirt in Berührung mit Wasser und musste daher für die Analyse

mit Salzsäure ausgewaschen werden. Trotzdem wurde der Chlorgehalt etwas zu niedrig gefunden.

Ber. für $C_{16}H_{15}N_2OCl$		Gefunden
Cl	12.3	11.7 pCt.

Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz erhält man auf Zusatz von Ferrocyankaliumlösung zur salzsauren Lösung der Base als weissen krystallinischen Niederschlag. Es zersetzt sich bei 280° und besitzt die Formel



Berechnet		Gefunden
Fe	7.8	7.8 pCt.

Das Pikrat wird in Form gelber Prismen gewonnen, wenn man die Base mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Es schmilzt bei 170° und zersetzt sich bei circa 220° unter Gasentwicklung.

Berechnet		Gefunden
für $C_{16}H_{14}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		
N	14.6	14.7 pCt.

Das Diphenylmethylpyrazolon verhält sich dem Antipyrin im Ganzen ähnlich, unterscheidet sich von diesem aber durch seinen schwach basischen Charakter.

Die schönen Reactionen des Antipyrins mit salpetriger Säure und mit Eisenchlorid sind beim Diphenylpyrazolon viel weniger charakteristisch.

Mit Brom in Chloroformlösung zusammengebracht verwandelt sich das Diphenylmethylpyrazolon in ein öliges Bromadditionsproduct, das in Berührung mit Wasser Bromwasserstoff abspaltet und in ein Bromsubstitutionsproduct der Formel $C_{16}H_{13}N_2OBr$ übergeht, welches aus Wasser krystallisirt zwischen 110 und 120° schmilzt.

Berechnet		Gefunden
Br	24.3	24.2 pCt.