

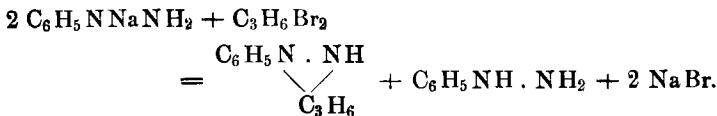
598. A. Michaelis und O. Lampe: Ueber die Synthese
des Phenylpyrazolidins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Michaelis.)

In dem vorletzten Heft dieser Berichte (S. 3231) theilt Gabriel eine Synthese des Pyrrolidins durch Einwirkung von Alkali auf δ -Chlorbutylamin mit. Es veranlasst uns dies über die Synthese des bis jetzt noch nicht bekannten Phenylpyrazolidins, die wir schon vor einiger Zeit ausführten, jedoch erst nach Abschluss unserer Untersuchung über die Eigenschaften und Derivate der genannten Verbindung veröffentlichten wollten, schon jetzt zu berichten.

Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin erhielten Michaelis und Burchard eine wohlcharakterisierte Base, das Aethylenphenylhydrazin $C_2H_4(NC_6H_5NH_2)_2$. Lässt man in gleicher Weise Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$ auf die genannte Natriumverbindung einwirken, so erhält man kein Trimethylenphenylhydrazin, sondern es bildet sich das Phenylpyrazolidin neben Phenylhydrazin.



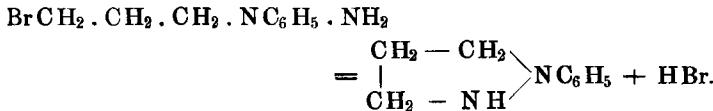
Man kann sich diese Reaction so verlaufend denken, dass zuerst das Bromid,



entsteht und dass ebenso wie das δ -Chlorbutylamin,



durch Alkali in Pyrrolidin, dieses durch Natriumphenylhydrazin in Phenylpyrazolidin übergeht:



Die Ausführung der Reaction ist sehr einfach: Das feingepulverte Natriumphenylhydrazin wird mit Benzol in einen Kolben gespült und die berechnete Menge des Trimethylenbromides allmählich hinzu gefügt. Erst lässt man das Ganze längere Zeit in der Kälte stehen und erhitzt zuletzt im Wasserbade bis das gelbe Natriumphenylhydrazin verschwunden und weisses Bromnatrium an dessen Stelle vorhanden ist. Die Benzollösung wird dann mit viel Wasser wiederholt ausgeschüttet um das Phenylhydrazin zu entfernen, darauf mit verdünnter

Salzsäure das Phenylpyrazolidin aufgenommen, letzteres aus der vom Benzol getrennten Lösung durch Alkali gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kali und Verdunsten des Aethers destillirt man den Rückstand im luftverdünnten Raum. Fast die ganze Menge geht dann bei 20 mm Druck bei 160° über, und ist reines Phenylpyrazolidin.

- I. 0.1882 g Substanz gaben 29.55 ccm Stickstoff bei 10.5° und 759 mm Druck.
 II. 0.1738 g Substanz gaben 28.7 ccm Stickstoff bei 13° und 750 mm Druck.
 III. 0.3239 g Substanz gaben 0.8661 g Kohlensäure und 0.2344 g Wasser.
 IV. 0.1702 g Substanz gaben 0.4527 g Kohlensäure und 0.1268 g Wasser.

	Berechnet für C ₉ H ₁₂ N ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	72.97	—	—	72.93 72.54 pCt.
H	8.11	—	—	8.04 8.28 >
N	18.92	18.74	19.26	— — >
	100.00			

Das Phenylpyrazolidin bildet eine farblose oder schwach gelbfärbte Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt, bei 165 mm Druck bei 210°, unter 20 mm Druck, wie angegeben, bei 160° völlig unverändert siedet und einen schwachen, eigenthümlichen Geruch besitzt. Die Verbindung hat ziemlich stark basische Eigenschaften und löst sich deshalb sowohl in verdünnter Salzsäure, als auch in viel verdünnter Essigsäure, wodurch eine Trennung von dem neben dem Pyrazolidin sich leicht bildenden Pyrazolin möglich ist. Das Phenylpyrazolidin reducirt Fehling's Lösung erst in der Wärme und giebt mit Kaliumbichromat eine ähnliche Reaction wie das Phenylpyrazolin, doch verschwindet die rothe Färbung schneller. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einer eben solchen von Pikrinsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Pikrat, C₉H₁₂N₂, C₆H₂(NO₂)₃OH in gelben kurzen Nadeln aus. Ein Platindoppelsalz ist nicht zu erhalten.

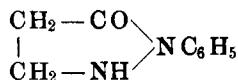
Mit Phenylsenföl, sowie mit Phenylcyanat verbindet sich die Base leicht zu gut krystallisirenden Verbindungen.

Das Phenylpyrazolidin ist besonders durch seine Oxydirbarkeit ausgezeichnet, indem es schon durch den Sauerstoff der Luft in das von Emil Fischer dargestellte um 2 Atome Wasserstoff ärmere Phenylpyrazolin übergeht, das an seinem Schmelzpunkt und seiner grossen Krystallisirungsfähigkeit leicht erkannt werden kann. Bringt man einige Tropfen des Phenylpyrazolidins auf ein Uhrglas, so ist die ganze Menge schon nach einigen Stunden in schöne Krystalle des Phenylpyrazolins übergegangen. Momentan findet diese Oxydation

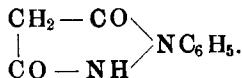
statt, wenn man zu einer ätherischen oder petrolätherischen Lösung des Phenylpyrazolidins gelbes Quecksilberoxyd hinzufügt. Dieses färbt sich sofort unter Erwärmung schwarz und das Filtrat liefert beim Verdunsten Phenylpyrazolin.

Mit dieser leichten Oxydirbarkeit des Phenylpyrazolidins hängt es auch wohl zusammen, dass man durch Einwirkung von wässriger Natronlauge auf ein Gemisch von Phenylhydrazin und Trimethylenbromid Phenylpyrazolin und zwar in guter Ausbeute erhält.

Von dem Phenylpyrazolidin leitet sich eine Oxyverbindung $C_9H_{10}N_2O$ ab, welche von der Firma C. F. Böhringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim in der Patentschrift No. 53834 beschrieben und als Phenylpyrazin bezeichnet ist. Dieselbe wird durch Einwirkung von β -Brompropionsäureester auf Phenylhydrazin in schwachalkalischer Lösung erhalten und ist nach der in der Patentschrift angeführten Formel ein 1-Phenyl-5-Pyrazolidon:



Als ein Dioxypyrazolidin hat sich, wie wir hier anführen wollen, eine von Michaelis und Burmeister¹⁾ durch Verseifung des Einwirkungsproductes von Chlormalonsäureester auf Phenylhydrazin erhaltene Verbindung $C_9H_8N_2O_2$ ergeben, welche die genannten Forscher anfänglich für ein Indolderivat hielten²⁾. Diese Verbindung ist ein 1-Phenyl-3,5-Pyrazolidon und hat darnach die Formel



Sie steht in ähnlicher Beziehung zum Malonsäureester, wie das Methylphenylpyrazolon zum Acetessigester und ist eine ausserordentlich reactionsfähige Verbindung, die zahlreiche Derivate liefert.

Rostock, den 20. November 1891.

¹⁾ Die Untersuchung über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester, welche bereits völlig abgeschlossen ist, werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. Burmeister an anderer Stelle ausführlich mittheilen.

Michaelis.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1800.