

Ein derartiges Chlorid unterscheidet sich von dem Tetramethylaminobenzophenonchlorid nur durch das Vorhandensein der beiden indifferenten Oxacetylgruppen, wird also zweifellos auch blau gefärbt sein, wie jenes. Es wird sich ferner in saurer Lösung sehr leicht mit überschüssigem Acetylalkylaminophenol zu Hexamethyltrioxacetyl-*p*-rosanilin condensiren, dessen Acetylgruppen leicht durch Verseifung abgespalten werden. Bei Verarbeitung grösserer Substanzmengen dürfte es gelingen, das blaue vermutliche Ketochlorid zu isoliren, um daraus über das Keton die ursprünglich gesuchten basischen Xanthone zu erhalten.

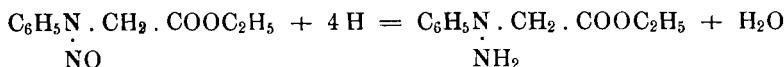
Tübingen, Universitätslaboratorium.

92. C. Harries und George Loth: Zur Constitution der 1-Phenylpyrazolone.

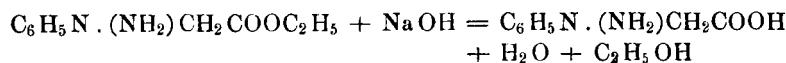
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

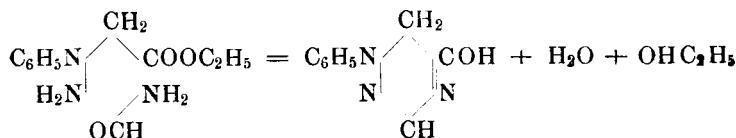
Vor einiger Zeit hat C. Harries¹⁾ über die Gewinnung des as. Phenylhydrazinoessigesters durch Reduction von Nitrosophenylglycinester berichtet:



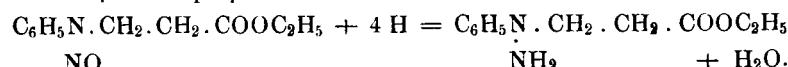
Der as. Phenylhydrazinoessiger hatte beim Verseifen die as. Phenylhydrazinoessigsäure



und beim Behandeln mit Formaminen Derivate des Triazins ergeben:

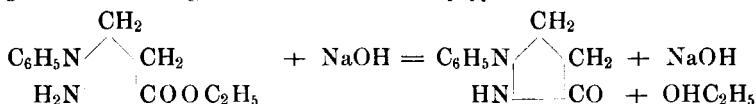


Zu anderen ringförmigen Producten musste der as. β -Phenylhydrazinopropionester führen, welchen man nach derselben Weise aus Nitroso- β -anilidopropionsäureester bekommen sollte:

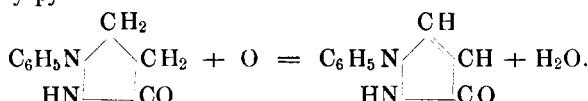


¹⁾ Diese Berichte 28, 1223.

Es war vorauszusehen, dass derselbe mit verseifenden Mitteln nicht in analoger Weise die as. β -Phenylhydrazinopropionsäure, sondern sogleich unter Ringschluss das 1.3-Phenylpyrazolidon liefern würde:



Aus demselben musste dann durch Oxydation das vielumstrittene 1,3-Phenylpyrazolon entstehen:



Hierbei hat sich nun herausgestellt, dass das auf diesem Wege gefundene 1.3-Phenylpyrazolon den Schmelzpunkt 153° besitzt und somit identisch ist mit dem 1-Phenylpyrazolon, welches zuerst E. Fischer und Knoevenagel¹⁾ durch Oxydation des Phenylpyrazolins erhalten haben, dann nach dem Boehringer'schen Patent²⁾ aus Phenylhydrazin und β -Halogenpropionsäureester und nach dem Patent von Pfleger und Kraut³⁾ aus β -Chlormilchsäureester und Phenylhydrazin, zuletzt nach v. Rothenburg⁴⁾ aus Acrylsäure und Phenylhydrazin gewonnen wurde.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des für unsere Versuche als Ausgangsmaterial nothwendigen β -Anilidopropionesters bedurften wir grösserer Mengen β -Jodpropionsäureäthylester. Da ein bequemes Verfahren, denselben zu bereiten, bisher nicht bekannt ist, theilen wir darüber Folgendes mit:

100 g β -Jodpropionsäure werden mit der vierfachen Gewichtsmenge 1 proc. absolut alkoholischer Salzsäure 4 Stunden hindurch am Rückflusskübler gelinde gekocht, nach der von Emil Fischer und Speier⁵⁾ für Veresterung von Säuren angewendeten Methode.

Beim Erkalten wird die Flüssigkeit mit 2 L Wasser versetzt, darauf mit festem Natriumcarbonat neutralisiert, 3 mal ausgeäthert und der Aether zur Entfernung des Alkohols mit Wasser mehrfach gewaschen. Ausbeute ca. 85 pCt. Zur Reinigung wird der Ester im Vacuum destillirt, wobei er bei 9 mm Druck constant bei 80° als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit übergeht.

β -Anilidopropionsäureäthylester,
 $C_6H_5NHCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$.

100 g β -Jodpropionsäureester werden mit 82 g reinen Anilins gemischt und auf dem Wasserbade von 80° C. 10 Minuten

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 194.

2) D. R.-P. 53834

³⁾ D. R.-P. 71253.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2974.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 1150.

lang am Rückflusskühler digerirt. Das Gemenge erstarrt zu einem festen Krystallbrei. Beim Durchschütteln des Reactionsgemisches mit Wasser hinterbleibt der β -Anilidopropionester als schwere braunrothe Flüssigkeit, welche mit Kaliumcarbonat getrocknet, im Vacuum bei 18 mm bei 175° zu einem hellgelben Oele siedet. Ausbeute quantitativ.

Analyse des bei 18 mm Druck bei 175° sied. Oeles. Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$.

Procente: C 68.39, H 7.77, N 7.25.

Gef. » » 68.30, » 8.15, » 7.43.

Die Darstellung einer krystallisierten β -Anilidopropionsäure aus dem Ester gelang nicht.

$C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$
Nitroso- β -anilidopropionester, N O.

85 g des rohen β -Anilidopropionesters werden in 300 g verdünnter Salzsäure gelöst und 30.4 g Natriumnitrit unter Kühlung eingetragen, worauf man sofort die Flüssigkeit ausäthert. Ausbeute circa 75 pCt. Der Körper liefert die Liebermann'sche Reaction sehr deutlich.

Analyse des im Vacuum getrockneten Oeles. Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 59.45, H 6.30, N 12.61.

Gef. » » 59.26, » 6.32, » 12.63.

Reduction des Nitroso- β -anilidopropionesters. Zur Reduction der Nitrosoverbindung haben wir sowohl die bisherige Fischer'sche Methode¹⁾ als auch das bequeme, von H. Wislicenus und Kaufmann²⁾ empfohlene Verfahren mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung verwendet. Hierbei haben wir gefunden, dass nach letzterer Darstellungsweise die Ausbeute an rohem Hydrazinoester nicht unwesentlich geringer ist.

75 g des Nitrosokörpers werden in 200 ccm Aether gelöst und nach und nach 230 g Aluminiumamalgam unter guter Kühlung hinzugefügt. Das Ende der Reduction erkennt man daran, dass eine abfiltrirte Probe der Lösung nach dem Verdunsten des Aethers von verdünnter Schwefelsäure klar aufgenommen wird. Ausbeute 60 g nach dem ersten, 55 g Rohöl nach dem zweiten Verfahren. Bei der Reduction nach beiden Methoden erhält man den bisherigen Erfahrungen entsprechend, stets ein Gemenge von dem Hydrazinoester und regenerirtem Anilidoester.

Zur Isolirung des Hydrazins aus dieser Mischung liessen sich zwei Salze darstellen und zwar das Pikrat und das saure Oxalat.

Pikrinsaures Salz,

$[C_6H_5N \cdot (NH_2)CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5]C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das Rohöl wird in einem Volumen absoluten Alkohols gelöst und etwas mehr als die nothwendige Menge kalter alkoholischer Pikrinsäure zugegeben. Durch Zusatz von wenig Wasser fällt das Salz

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 162.

²⁾ Diese Berichte 28, 1325.

schön krystallinisch aus. Ausbeute 53 pCt. vom angewendeten Rohöl. Bei Zugabe von zu viel Wasser werden harzartige Producte mit ausgeschieden. 1 g des Salzes werden von 2—3 ccm siedendem absoluten Alkohol aufgenommen und krystallisiren daraus in feinen, büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_{17}H_{19}N_5O_3$.

Procente: C 46.68, H 4.34, N 16.01.

Gef. » » 46.52, » 4.74, » 16.02.

Zur Isolirung des freien Hydrazinesters eignete sich indessen besser das

oxalsäure Salz $C_6H_5N \cdot (NH_2)CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5, C_2O_4H_2$.

Ein Theil des Rohöls wurden in einem Volumen absoluten Alkohols gelöst und etwas mehr als die nothwendige Menge wasserfreier Oxalsäure, in möglichst wenig absolutem Alkohol, zugegeben. Durch absoluten Aether wird hieraus das Oxalat in analysenreinem Zustande abgeschieden. Schmp. 107°. Ausbeute 35 pCt. vom angewendeten Rohöl. Das Salz ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich und besitzt auf Lackmus saure Reaction.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O_6$.

Procente: C 52.35, H 6.04, N 9.39.

Gef. » » 52.44, 52.62, » 6.23, 6.40, » 9.45.

as. β -Phenylhydrazinopropionester,

$C_6H_5N \cdot (NH_2)CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$.

Wie C. Harries¹⁾ angiebt, war es nicht gelungen, aus dem salzsauren Salz des as. Phenylhydrazinoessigesters mittels Sodiumcarbonat den freien Ester im analysenreinen Zustande zu erhalten. Infolge dessen wurde diesmal der Hydrazinoester aus der wässrigen Lösung seines Oxalates mittels Titration durch Normal-Kalilauge in der Kälte sehr vorsichtig in Freiheit gesetzt. Dabei trübt sich die Flüssigkeit, es scheidet sich ein Oel ab, welches sich mit Aether ausschütteln lässt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende schwach gelb gefärbte Liquidum ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht löslich, wird von verdünnten Alkalien und Mineralsäuren leicht aufgenommen und siedet bei 9 mm Druck bei 174—175° unzersetzt.

Analyse des bei 9 mm Druck bei 174—175° siedenden Oeles. Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_2$.

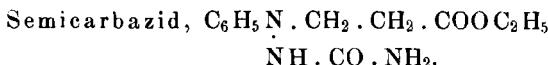
Procente: C 63.46, H 7.69, N 13.46.

Gef. » » 63.27, » 7.80, » 13.60.

Jedenfalls wird nach dieser Methode auch der as. Phenylhydrazinoessigester aus einem seiner Salze in analysenreinem Zustande zu erhalten sein.

¹⁾ loc. cit.

Derivate des as. β -Phenylhydrazinopropionesters.

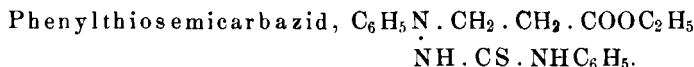


Molekulare Mengen des Oxalates und Kaliumcyanat, in wenig Wasser gelöst, werden vermischt und ca. 10 Minuten auf 50° erwärm't, worauf sich das Semicarbazid abscheidet. Es krystallisiert aus heissem Wasser in würfelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 163—164° und ist unlöslich in Alkalien und Mineralsäuren. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: C 57.37, H 6.77, N 16.86.

Gef. » » 57.18, » 6.80, » 16.86.



Eine Mischung molekularer Mengen von Phenylsenföl und Hydrazinoester wird nach eintägigem Stehen mit wenig Alkohol angerieben, der abgeschiedene Krystallbrei in Benzol aufgenommen und mit Ligroin gefällt. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin und Alkohol. Schmp. 71—74°. Ausbeute quantitativ.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{SO}_2$.

Procente: N 12.24, S 9.32.

Gef. » » 12.37, » 9.35.

Der Hydrazinoester vereinigt sich mit Benzaldehyd unter starker Erwärmung und Ausscheidung von Wasser, ein krystallisiertes Derivat konnte aber nicht isolirt werden.



Zur Darstellung dieses Körpers ist es nicht nötig, erst den Hydrazinoester mittels Oxalates zu reinigen, man kann vielmehr direct das bei der Reduction erhaltene Rohproduct verwenden.

15 g des rohen Esters werden in dreissig ccm absoluten Alkohol aufgenommen, dazu die berechnete Menge (1.6 g) metallisches Natrium, welches in 180 cm gew. Alkohol gelöst wurde, gegeben und diese Mischung einige Minuten auf dem siedenden Wasserbad digerirt. Durch Zusatz von Aether fällt ein Natriumsalz in Nadeln aus, welches nach kurzer Zeit infolge geringer Oxydation eine prachtvolle dunkelviolette Färbung annimmt, die beim Trocknen wieder verschwindet. Das Natriumsalz liess sich nicht zur Analyse bringen. Es mag hier bemerk't werden, dass das Verfahren der Verseifung durchaus nicht glatt ist, denn in der ätherisch alkoholischen Mutterlauge finden sich ausser ölichen Producten nicht unbeträchtliche Mengen des nachher beschriebenen 1.3-Phenylpyrazolons, woraus hervorgeht,

dass gleichzeitig eine Oxydation stattfindet. Zur Darstellung des Pyrazolidons wird das getrocknete Natriumsalz in möglichst wenig Wasser, $\frac{1}{2}$ Volumen, aufgenommen und mit 50 proc. Essigsäure genau neutralisiert, wodurch dasselbe krystallinisch abgeschieden wird. Ausbeute 31 pCt. vom angewendeten Rohester. Der Körper lässt sich am besten aus Benzol umkrystallisiren, 1 g desselben lösen sich in 10 ccm siedendem Wasser, 10 ccm heissem Alkohols und 37.5 ccm siedenden Benzols, von Aether und Ligroin wird er nicht, von verdünnten Säuren und Alkalien leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt genau innerhalb der von Rothenburg-Lederer angegebenen Grade, 119—121°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{10}N_2O$.

Procente: C 66.66, H 6.17, N 17.28.

Gef. » » 66.50, » 6.48, » 17.31.

Chlorhydrat des 1-Phenyl-3-pyrazolidon, $C_9H_{10}ON_2 \cdot HCl$.
Eine Lösung des Pyrazolidons in absolutem Alkohol und Aether wird mit Salzsäuregas gesättigt, hierbei scheidet sich das Chlorhydrat in perlmutterartig glänzenden Blättchen aus. Schmp. 163°, Ausbeute quantitativ. Das Chlorhydrat verliert sämmtliche Salzsäure beim längeren Trocknen auf 100°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{11}N_2OCl$.

Procente: C 54.40, H 5.54, N 14.10.

Gef. » » 54.43, » 5.92, » 13.90.

Verhalten des 1.3-Phenylpyrazolidons gegen salpetrige Säure. Nach der Angabe v. Rothenburg¹⁾ entsteht aus dem Phenylpyrazolidon, Schmp. 119—121°, durch Einwirkung von überschüssigem Natriumnitrit, nach der Neutralisation durch Ammoniak mit Silbernitrat ein 1-Phenylpyrazolonisonitrososilbersalz.

Stolz²⁾ erklärt diesen Befund damit, dass bei der Einwirkung von Acrylsäure auf Phenylhydrazin beide Pyrazolidone, Schmp. 78° und 119—121° entstanden, und v. Rothenburg hätte auf ein Gemisch dieser beiden Körper salpetrige Säure einwirken lassen. Das Isonitrososilbersalz stamme dann vom Pyrazolidon, Schmp. 78°, da dasjenige vom Schmp. 119—121° kein solches Derivat liefern.

Wir versuchten nun unser reines 1.3-Phenylpyrazolidon, Schmp. 119°, nach v. Rothenburg's Vorschrift in das Isonitrososilbersalz umzuwandeln. Hierbei erhielten wir auch ein gelbes Product, welches ganz die beschriebenen Eigenschaften zeigte, dessen Analysen aber bei jeder neuen Darstellung des Körpers von einander abweichende Resultate ergaben. v. Rothenburg hat nur eine Silberbestimmung ausgeführt. Wir stellten alsbald fest, dass das vermeintliche Isonitrososilbersalz weiter nichts als ein Gemisch von Silbersalzen des 1.3-Phenylpyrazolons und des Nitro-1.3-phenylpyrazolons mit geringen anderen Verunreinigungen ist. Die salpetrige Säure oxydiert zum

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 27, 407.

1.3-Phenylpyrazolon, während das Nitrophenylpyrazolon von der Einwirkung kleiner Mengen Salpetersäure herstammt, deren Entstehung bei dieser Reaction leicht zu erklären ist.

Durch verdünnte Salpetersäure wird nämlich das 1.3-Phenylpyrazolidon leicht beim Erwärmen unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs in das später beschriebene Nitro-1.3-Phenylpyrazolon übergeführt. Ausbeute circa 61 pCt.



Bildet sich beim kurzen Erwärmen von überschüssigem Essigsäureanhydrid mit dem Pyrazolidon. Man verdunstet nachher das Essigsäureanhydrid und verreibt den zurückbleibenden Syrup mit wenig absolutem Aether und Alkohol. Der Körper krystallisiert aus heissem Ligroin in farblosen Prismen vom Schmp. 66—67°. Ausbeute 60 pCt. Er wird von verdünnten Säuren und Alkalien aufgenommen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » » 64.50, » 5.99, » 13.63.



Dasselbe wird auf bekannte Weise aus dem Phenylpyrazolidon durch Oxydation mittels Eisenchlorid erhalten und besitzt nach dem Umkristallisiren aus Wasser oder Benzol den Schmelzpunkt 153°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_8N_2O$.

Procente: C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » » 67.49, » 5.40, » 17.61.

Chlorhydrat des 1.3-Phenylpyrazolons, $C_9H_8N_2O \cdot HCl$. Man gewinnt dasselbe, indem die Substanz in einem Volum absolut. Alkohol und der 5 fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure gelöst wird. Bei Kühlung krystallisiert das Salz in feinen Nadelchen heraus, welches durch Wasser sofort wieder in die Componenten zerlegt wird. Schmp. 111°. Der Körper verliert beim Trocknen auf 100° sämmtliche Salzsäure.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_8N_2ClO$.

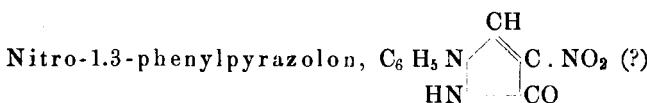
Procente: N 14.24, Cl 18.06.

Gef. » » 14.06, » 17.26.

Verhalten des 1.3-Phenylpyrazolons gegen Diazobenzol. Ausser dem Isonitrosophenylpyrazolon, dessen Nichtexistenz wir bewiesen haben, hat von Rothenburg noch ein 1-Phenylpyrazolon-

4-azobenzol aus dem Phenylpyrazolon Schmp. 153° dargestellt, dessen Vorhandensein Stolz¹⁾ bestreitet.

Zur Regelung dieser Frage studirten wir sehr sorgfältig nach der Vorschrift von Rothenburg's²⁾ die Einwirkung von Diazobenzol auf 1.3-Phenylpyrazolon. In Uebereinstimmung mit Stolz haben wir aber kein Phenylpyrazolonaazobenzol erhalten können. Es entstand wohl ein gelbgefärbtes Product, das nach einmaligem Umkristallisiren aus Benzol den angegebenen Schmelzpunkt von 149—150° besass, bei weiterer Untersuchung sich aber nur als unverändertes Ausgangsmaterial zeigte. Eine Stickstoffbestimmung ergab 17.34 pCt. N für 17.50 pCt N im Phenylpyrazolon, während v. Rothenburg 21.5 pCt. gefunden hat.



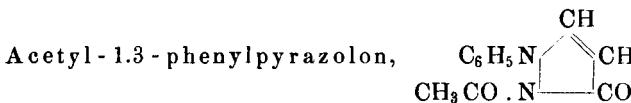
Entsteht beim Lösen des Pyrazolons in verdünnter Salpetersäure schon bei Zimmertemperatur, indem sofort die ganze Masse erstarrt. Das Nitroproduct krystallisiert aus 25 pCt. Alkohol in schönen langen fadenartigen Nadeln von röthlich-gelber Farbe und dem Schmp. 190—192°. Ausbeute quantitativ.

Der Körper besitzt die Eigenschaften einer Säure und liefert mit Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz: Ber. für C₉H₇N₃O₃.

Procente: C 52.68, H 3.41, N 20.48.

Gef. » » 53.48, » 3.83, » 20.14.



Wird nach demselben Verfahren wie das Acetylpyrazolidon erhalten.

Die Substanz krystallisiert aus Ligroin, 1 g löslich in 120 ccm bei Siedehitze, in fächerartigen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 62—63°. Sie wird nicht von verdünnten Säuren und Alkalien aufgenommen. Ausbeute 65 pCt.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für C₁₁H₁₀N₂O₂.

Procente: C 65.35, H 4.95, N 13.86.

Gef. » » 62.52, » 5.11, • 13.86.

¹⁾ Diese Berichte 27, 407.

²⁾ Diese Berichte 26, 2975.