

296. W. Autenrieth: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die isomeren β -Chlorcrotonsäureester.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Wie aus der vorhergehenden Abhandlung zu ersehen ist, scheint die Gesetzmässigkeit zu bestehen, dass sauerstoffhaltige Radicale die Isomerie bei den Crotonsäuren zum Verschwinden bringen, während anderseits durch Eintritt von Mercaptan- und Sulfonresten in das Crotonsäuremolekül die Isomerie zu Stande kommt, so dass dann zwei Reihen von isomeren Derivaten erhalten werden. Es schien mir von Interesse zu sein, festzustellen, wie sich andere Reste, z. B. stickstoffhaltige, in dieser Hinsicht verhalten würden. Nach einer Reihe von Versuchen mit Ammoniak, Anilin, Piperidin, Thioharnstoff etc. und den β -Chlorcrotonsäuren, welche zu keinen leicht fassbaren Producten führten, habe ich Phenylhydrazin auf die isomeren Aethylester der beiden β -Chlorcrotonsäuren einwirken lassen. Es hat sich alsbald gezeigt, dass diese Stoffe verhältnissmässig leicht reagiren unter Bildung von charakteristischen Substanzen. Eine einfache Substitution des Chlors durch den Phenylhydrazinrest tritt hierbei nicht ein, und gelingt es nicht, eine β -Phenylhydazidocrotonsäure darzustellen; unter Ringschluss der Kohlenstoffkette entstehen nämlich Pyrazolonderivate. Knorr¹⁾ ist bei seinen Versuchen mit ungesättigten Säuren und Phenylhydrazin zu ähnlichen Ergebnissen gelangt; aus Crotonsäure erhielt derselbe durch Addition von Phenylhydrazin Phenylmethylpyrazolidon, welches durch Oxydation leicht in das entsprechende Pyrazolon überging.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche haben bestimmt ergeben, dass die beiden isomeren β -Chlorcrotonsäureester mit Phenylhydrazin dieselben Reactionsproducte liefern, nämlich 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 127°, Bis-phenylmethylpyrazolon, salzaures Phenylhydrazin und eine in gelb-rothen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 155° schmilzt und als 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol, bez. als Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon erkannt worden ist.

Die Reaction zwischen Phenylhydrazin und den β -Chlorcrotonsäureestern vollzieht sich glatt schon bei Wasserbadtemperatur; nach wenigen Minuten beginnt bereits eine reichliche Ausscheidung von festen Reactionsproducten.

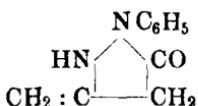
Das Bis-phenylmethylpyrazolon entsteht hierbei in secundärer Reaction durch die Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf das zunächst gebildete 1-Phenyl-3-methylpyrazolon, von

¹⁾ Diese Berichte 25, 759.

welchem jenes ein Oxydationsproduct darstellt. In vollkommener Uebereinstimmung hiermit erhält man auch bei Anwendung von sehr viel Phenylhydrazin beträchtliche Mengen des »Bispyrazolons« und anderseits nur Spuren von Phenylmethylpyrazolon.

Die rothe, in Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 155° ist sowohl identisch mit dem von Knorr¹⁾ aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid erhaltenen 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol, als auch mit dem aus Phenylhydrazin und Rubazon-säure dargestellten Körper. Dieser ist von Knorr für ein neues Pyrazolonderivat gehalten und als Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon bezeichnet worden. Genaue Untersuchungen, welche im experimentellen Theil ausführlich behandelt sind, haben zu dem Ergebniss geführt, dass diese beiden auf ganz verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen identisch sind.

Die erhaltenen Resultate sprechen zu Gunsten der Structurgleichheit und somit der Stereoisomerie bei den beiden β -Chlorcrotonsäuren. Wären nämlich diese beiden Säuren structurisomere ($\alpha\beta$)- und ($\beta\gamma$)-ungesättigte Säuren, so könnten die Ester derselben mit Phenylhydrazin nicht gut dieselben Reactionsproducte liefern; nur die β -Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) könnte ein Phenylmethylpyrazolon geben, nicht aber eine structurisomere β -Chlorisocrotonsäure, welche entweder hierbei nicht reagiren, oder ein isomeres Pyrazolon von der Zusammensetzung



liefern würde.

Experimenteller Theil.

Darstellung der beiden β -Chlorcrotonsäureäthylester.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Acetessigester erhält man neben den beiden β -Chlorcrotonsäuren stets ein gelb-braun gefärbtes Oel, welches ein Gemenge der beiden β -Chlorcrotonsäureäthylester darstellt. Hieraus kann man durch fractionirte Destillation die reinen Ester nicht erhalten, da die grösste Menge bei einer Temperatur übergeht, welche zwischen den Siedetemperaturen der beiden Ester liegt. Da ich bei meinen Versuchen nur absolut reine Ester benutzen konnte, so war ich gezwungen, dieselben aus den reinen β -Chlorcrotonsäuren selbst darzustellen. Ich habe die Ester leicht und mit quantitativer Ausbeute erhalten bei längerem

¹⁾ Knorr, Ueber synthetische Versuche mit Acetessigester. Ann. d. Chem. 238, 137.

Einleiten von Chlorwasserstoff in die conc. Auflösung der betreffenden Chlorcrotonsäure in absolutem Alkohol. Der so gewonnene β -Chlorisocrotonsäureäthylester destillirte bei einem Druck von 740 mm zwischen 157 und 158° über. Dieses Destillat bildet dann ein farbloses, angenehm riechendes Oel und besteht, wie aus der Analyse zu ersehen ist, aus reinem β -Chlorisocrotonsäureäthylester.

Analys: Ber. für $C_6H_9ClO_2$.

Procente: C 49.08, H 6.06

Gef. * * 49.32, » 6.05

Der nach demselben Verfahren gewonnene β -Chlorcrotonsäureäthylester destillirte vom ersten Tropfen an zwischen 179 und 80° über; es ist somit bei der Darstellung dieses Esters keine Spur des β -Chlorisocrotonsäureesters entstanden. Dieses Verhalten ist insofern bemerkenswerth, weil ein Analogon der β -Chlorcrotonsäure, nämlich die labile Zimmtsäure (sog. Isozimmtsäure), nach den Untersuchungen von Liebermann¹⁾ beim Behandeln ihrer methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff den Ester der stereomeren gewöhnlichen Zimmtsäure liefert.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β -Chlorisocrotonsäureäthylester.

Phenylhydrazin und β -Chlorisocrotonsäureester reagiren ziemlich leicht mit einander und zwar bei verhältnismässig nicht zu hohen Temperaturen. Erhitzt man die Mischung auf 115° bis 130°, so tritt lebhafte Reaction ein und unter starkem Aufschäumen wird die ursprünglich flüssige Masse fest und krystallinisch. Die Reaction ist dann in wenigen Minuten beendet. Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen und mit wechselnden Mengenverhältnissen von Phenylhydrazin und dem Ester ausgeführt und dabei Folgendes gefunden.

Erhitzt man in einem Kölbchen 15 g Ester (1 Mol.) mit 22 g Phenylhydrazin (2 Mol.) 6 bis 8 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade, so ist der Kolbeninhalt grössttentheils zu einer bräunlichen bis rothbraunen Krystallmasse erstarrt, aus der sich meistens vier, manchmal nur drei feste Substanzen isoliren lassen, nämlich 1-Phenyl-3-methylpyrazolon, Bisphenylmethylpyrazolon, salzaures Phenylhydrazin und eine in gelb- bis rubinrothen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 155—156°. Zur Isolirung dieser Stoffe schüttelt man das feste Reactionsproduct mehrere Male mit grösseren Mengen Aether tüchtig aus, hierbei bleibt ein reichlicher, weisser Rückstand von Bis-phenylmethylpyrazolon und salzaurem Phenylhydrazin. Kocht man diesen mit Wasser aus, so geht das salzaure Phenylhydrazin in Lösung und man

¹⁾ Diese Berichte 23, 512.

kann im Filtrate mit Silbernitrat die Salzsäure, mit Fehling'scher Lösung das Phenylhydrazin nachweisen. Verschiedene Male ist aus der wässrigen Flüssigkeit das salzsaure Phenylhydrazin in glänzenden Blättchen vom Schmp. 243—246° auskristallisiert. Das reine Hydrochlorat, von dem der Schmelzpunkt in der Literatur nicht angegeben ist, und welches ich zum besseren Vergleiche dargestellt habe, schmilzt gleichfalls bei dieser Temperatur; einige Grade vor dem Schmelzen färbt sich das Salz bräunlich.

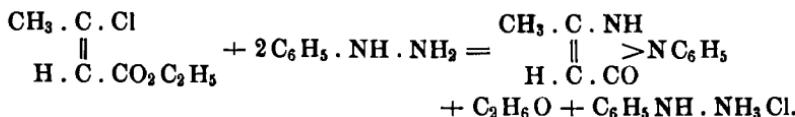
Das durch Auskochen mit Wasser vom salzsauren Phenylhydrazin befreite »Bispyrazolon« wird hierbei meist schon ziemlich rein erhalten; zur weiteren Reinigung löst man es in viel siedendem Alkohol auf und fällt es aus dieser Lösung mit viel Wasser; hierbei wird das Bisphenylmethylpyrazolon als ein glänzend weisses, kristallinisches Pulver erhalten.

Der oben erhaltene stark gefärbte ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten einen braun bis rothbraun gefärbten Rückstand von Phenylmethylpyrazolon, Phenylmethylpyrazolonazobenzol und überschüssigem Phenylhydrazin. Man löst diesen Rückstand in ziemlich viel Alkohol auf, behandelt diese Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade mit Thierkohle und filtrirt ab. Aus dem Filtrate krystallisiert der »Azokörper« in langen, rubinrothen Nadeln aus. Beim Concentriren der Mutterlauge erhält man meist noch eine weitere Menge an rother Substanz. Die Mutterlauge hiervon wird dann eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Aus diesem Filtrate scheidet sich dann das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon vom Schmp. 127° in feinen Nadeln aus.

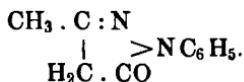
Wenn bei der Reaction zwischen Phenylhydrazin und dem β -Chlorisocrotonsäureester nur wenig »Azokörper«, dagegen viel Phenylmethylpyrazolon entstanden ist, dann kann man zur Trennung beider auch das verschiedene Löslichkeitsverhalten derselben in Aether benutzen. Man durchröhrt dieses Gemenge mit kaltem Aether, wobei das »Pyrazolon« grösstenteils zurückbleibt, während der »Azokörper« vollständig in Lösung geht.

Wählt man ein anderes Verhältniss zwischen Phenylhydrazin und dem Ester, so tritt auch eine Änderung in den Reactionsproducten ein. Werden beide Substanzen im Verhältnisse gleicher Moleküle in Reaction gebracht, so entstehen nur geringe Mengen von Bisphenylmethylpyrazolon und »Azoderivate« neben viel Phenylmethylpyrazolon. Lässt man andererseits überschüssiges Phenylhydrazin (2—4 Mol.) auf den Ester einwirken, so erhält man beträchtliche Mengen Bisphenylmethylpyrazolon und Azokörper und nur Spuren von »Knorr'schem Pyrazolon«.

Erklärung der Reaction. Das erhaltene Phenylmethylpyrazolon, welches, wie ich weiter unten zeigen werde, bestimmt identisch ist mit dem von Knorr¹⁾ aus Acetessigester und Phenylhydrazin dargestellten Pyrazolon entsteht aus dem β -Chlorisocroton-säureester nach folgender Gleichung:



Eventuell bildet sich durch Verschiebung der doppelten Bindung innerhalb des Pyrazolonringes die tautomere Form des Phenylmethylpyrazolons:



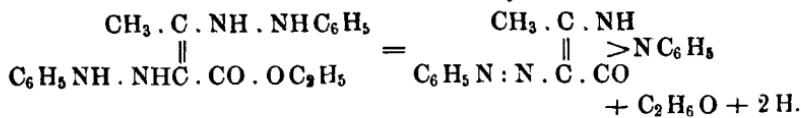
Das Bisphenylmethylpyrazolon entsteht bei dieser Reaction secundär durch die oxydirende Einwirkung des überschüssigen Phenylhydrazins auf das zuerst gebildete Phenylmethylpyrazolon.

Diese Annahme findet ihre Stütze in dem von Knorr ausgeführten Experiment, der das »Bispyrazolon« durch Kochen von 1 Theil Phenylmethylpyrazolon mit 2—3 Theilen Phenylhydrazin, also bei etwa 160—180° erhalten hat. Ich habe den Knorr'schen Versuch wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass ich in Uebereinstimmung mit meinen sonstigen Versuchsbedingungen die beiden Substanzen bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken liess; hierbei wurde ebenfalls, nur in geringerer Menge, das Bisphenylmethylpyrazolon gebildet.

Hinsichtlich der Bildung des rothen »Azokörpers« vom Schmp. 155° konnte man von vornherein annehmen, dass er in zweiter Phase der Reaction durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf das Phenylmethylpyrazolon, bzw. »Bispyrazolon« entstanden wäre. — Eine solche Annahme ist aber nicht zulässig, indem es nicht gelingt, die rothe Substanz aus diesen beiden Componenten darzustellen. Verschiedene in dieser Richtung ausgeführte Versuche haben ein negatives Resultat ergeben. Sehr wahrscheinlich wirkt das Phenylhydrazin zunächst zweimal substituierend auf den β -Chlorisocroton-säureester ein, indem nicht nur das Chlor ersetzt wird, sondern auch gleichzeitig, wie bei der Osazonreaction, ein zweites Molekül Phenylhydrazin an der benachbarten Methingruppe eingreift unter Bildung eines $\alpha\beta$ -Diphenylhydrazidocrotonsäureesters,

¹⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 238, 137—230.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; aus diesem dürfte dann in 2. Phase der Reaction das Pyrazolonderivat entstehen:



Dieses angenommene intermediäre Product konnte freilich in dem Reactionsprodukte aus Phenylhydrazin und β -Chlorisocrotonsäureester nicht gefunden werden.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Das bei der beschriebenen Reaction erhaltene Phenylmethyl-pyrazolon ist bestimmt identisch mit dem von Knorr (l. c.) aus Acetessigester und Phenylhydrazin erhaltenen Körper. Die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Pyrazolone wird durch folgende Thatsachen bewiesen:

1. Beide Pyrazolone schmelzen scharf bei 127°.
2. Beide Pyrazolone geben beim Erhitzen mit Eisenchlorid Pyrazolblau.

3. Beide Pyrazolone geben beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin ein und dasselbe Bisphenylmethylpyrazolon.

Die Analyse des aus dem β -Chlorisocrotonsäureester erhaltenen Phenylmethylpyrazolons ergab einen Stickstoffgehalt von 16.04 pCt., während sich der theoretische Werth zu 16.09 pCt. berechnet.

Bisphenylmethylpyrazolon.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β -Chlorisocrotonsäureester wurde stets, aber in sehr wechselnder Menge, eine in Wasser und kaltem Alkohol fast unlösliche weisse Substanz erhalten, welche von den Alkalien aufgelöst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt wurde. Die Substanz ist durch die Analyse und ihre Eigenschaften bestimmt als Bisphenylmethylpyrazolon erkannt worden. Anfangs habe ich diesen Körper für ein dem Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon isomeres Derivat gehalten, da er nämlich in siedendem Alkohol und in Ammoniak löslich war, während nach den Literaturangaben das Bisphenylmethylpyrazolon in diesen Lösungsmitteln unlöslich sein sollte. Die Analyse konnte zudem keinen sicheren Aufschluss darüber geben, ob in diesem Körper ein einfaches oder ein »Bispyrazolon« vorliegen würde. Ich habe daher meine Substanz durch Darstellung einiger Derivate näher zu charakterisiren versucht; es ist mir auch gelückt, schön krystallisirende Abkömmlinge derselben darzustellen, nämlich ein Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonderivat. — Der hohe, nicht bestimmbare Schmelzpunkt, sowie die geringe Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln legten die Vermuthung nahe, dass diese

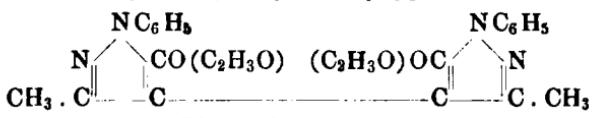
Substanz mit dem Bisphenylmethylpyrazolon identisch wäre. Die Angaben über die Unlöslichkeit desselben in Alkohol und in Ammoniak mussten dann auf einem Irrthume beruhen. Zum besseren Vergleiche habe ich daher nach der Vorschrift von Knorr das »Bispyrazolon« dargestellt; es zeigte sich alsbald, dass meine Vermuthung richtig war, indem sich dasselbe sowohl in viel siedendem Alkohol, als auch in heissem Ammoniak auflöste. Die völlige Identität meiner Substanz mit dem Knorr'schen »Bispyrazolon« wurde durch die Darstellung der erwähnten Derivate bestimmt bewiesen. Alle diese Derivate waren mit den aus meinem Körper dargestellten Acetylverbindungen identisch und zeigten scharf dieselben Schmelzpunkte.

Analyse des aus dem β -Chlorisocrotonsäureester dargestellten Bisphenylmethylpyrazolons. Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_2$.

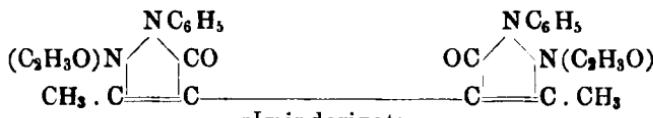
Procente: C 69.36, H 5.20.

Gef. » » 69.09, » 5.38.

Diacetyl-Bisphenylmethylpyrazolon,



»Phenolderivat« oder



»Iminderivat«.

Erhitzt man die Lösung des Bisphenylmethylpyrazolons in überschüssigem heissen Essigsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden, giesst dann unter Umschütteln in viel Wasser, so scheidet sich das Acetyl derivat meist als eine harzige, zusammengeklumpte Masse aus. Zur Reindarstellung wird diese mit Sodalösung ausgeschüttelt und mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; hierbei erhält man das diacetylirte Bisphenylmethylpyrazolon in feinen Krystallnadeln.

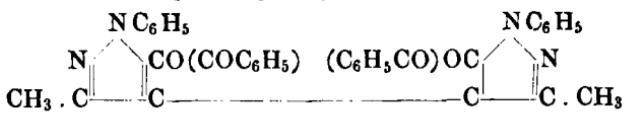
Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_4O_4$.

Procente: C 66.97, H 5.11, N 13.02.

Gef. » » 67.15, » 5.14, » 13.08.

Das Diacetyl-Bisphenylmethylpyrazolon krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 132—134° schmelzen und die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Natriumcarbonat wirkt auch beim Erhitzen auf dasselbe nicht ein, wohl aber conc. Kalilauge, welche das Acetyl derivat verseift; überschüssige Säure fällt aus dieser alkalischen Flüssigkeit Bisphenylmethylpyrazolon aus.

Dibenzoyl-Bisphenylmethylpyrazolon,



»Phenolderivat« oder »Iminderivat«

(vergl. vorhergehende Verbindung).

Wird nach der Methode von Baumann-Schotten durch Schütteln der Lösung des Bisphenylmethylpyrazolons in überschüssiger Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellt. Die Flüssigkeit muss während der Benzoylierung natürlich alkalisch bleiben. Das Benzoylderivat scheidet sich hierbei als ein weißer, krümliger Niederschlag aus, der mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird.

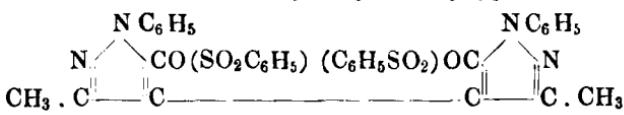
Analyse: Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: C 73.64, H 4.70, N 10.11.

Gef. » » 73.89, » 4.77, » 10.50.

Das Dibenzoylderivat des Bisphenylmethylpyrazolons krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 189—190° schmelzen und in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Chloroform aber reichlich löslich sind. Es verhält sich somit wie das Diacetylnderivat und gibt auch wie dieses mit Eisenchlorid kein Pyrazolblau.

Dibenzolsulfon-Bisphenylmethylpyrazolon,



»Phenolderivat« oder »Iminderivat«.

Erhitzt man die Lösung des Bisphenylmethylpyrazolons in überschüssiger Natronlauge zum Sieden und fügt dann unter Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge Benzolsulfochlorid hinzu, so scheidet sich ein weißer, amorpher Niederschlag ab. Wird der selbe ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, so erhält man das Dibenzolsulfonderivat des Bisphenylmethylpyrazolons in feinen Nadeln vom Schmp. 190°.

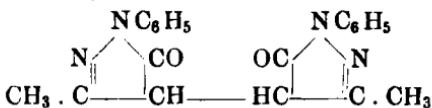
Analyse: Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_6$.

Procente: C 61.34, H 4.15, N 8.94.

Gef. » » 60.75, » 4.52, » 9.11.

Dieses Benzolsulfonderivat wird von Wasser nicht, von kaltem Alkohol wenig, von siedendem Alkohol sowie von Aether reichlich gelöst. Mit Hilfe dieses Derivates kann man selbst kleine Mengen von Bisphenylmethylpyrazolon nachweisen.

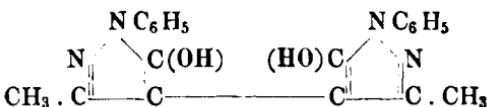
Die drei beschriebenen Acidylverbindungen sind ohne Zweifel von einiger Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution des Bisphenylmethylpyrazolons, dem Knorr den Ausdruck



beilegt.

Das Verhalten des Bisphenylmethylpyrazolons gegen Essigsäure-anhydrid und besonders gegen Benzoylchlorid resp. Benzolsulfochlorid und Natronlauge lässt sich nicht ohne Weiteres mit dieser Formel vereinbaren, denn diese 3 Reagentien sind bekanntlich nur im Stande, mit Hydroxyl-, Amid- und Imidwasserstoff in Reaction zu treten; dass Methinwasserstoff mit demselben reagirt, ist bis jetzt nicht bekannt geworden.

Diese Reactionen nöthigen daher zu der Annahme, dass dem Bisphenylmethylpyrazolon entweder eine andere, als die bisher angenommene Constitution zukommt, oder dass es wie das Phenylmethylpyrazolon in die Reihe der tautomeren Substanzen zu zählen ist. Nach dem aufgefundenen Verhalten muss man dem Bisphenylmethylpyrazolon entweder die »Phenolformel«



oder die »Iminformel«



geben.

Die letztere Auffassung über das Bispyrazolon als tautomere Substanz dürfte wohl die richtige sein. Während nämlich die erhaltenen Acidylderivate zu der Annahme der Phenol- oder Iminform zwingen, spricht die Synthese des Bisphenylmethylpyrazolons aus Diacetbernsteinsäureäther und Phenylhydrazin¹⁾ entschieden zu Gunsten der Knorr'schen Formel.

Nef²⁾ hat vor Kurzem aus dem Phenylmethylpyrazolon (Schmp. 127°) zwei isomere Monobenzoylderivate dargestellt, welche ohne Zweifel unter Zugrundelegung der tautomeren Formen des »Pyrazolons« ihre richtige Erklärung finden. Bei der Darstellung der beschriebenen Acidylderivate des Bisphenylmethylpyrazolons habe ich die Reactionsproducte genau auf Isomere untersucht; niemals konnte ich auch nur eine Spur von solchen nachweisen.

¹⁾ Knorr, diese Berichte 17, 2050.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 52.

1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol (oder Hydrazin derivat; vergl. weiter unten).

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β -Chlorisocrotonsäureäthylester eine in Nadeln kry stallisirende, rothgefärbte Substanz vom Schmp. 155°, welche sich zunächst mit dem von Knorr aus Diazobenzolchlorid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenen 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol als identisch erwiesen hat.

Die Menge Substanz, die sich bildet, ist abhängig von der Temperatur und besonders von dem Verhältnisse zwischen Phenylhydrazin und β -Chlorisocrotonsäureester. Je höher nämlich die Temperatur bei dieser Reaction steigt und je mehr Phenylhydrazin vorhanden ist, desto grössere Mengen derselben werden erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}N_4O$.

Procente: C 69.06, H 5.03, N 20.14.

Gef. " " 69.02, " 5.45, " 19.94.

Nach Knorr schmilzt das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol bei 155° und ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, jedoch ziemlich leicht löslich in heißer Natronlauge. Diese Eigenschaften hat auch meine aus dem β -Chlorisocrotonsäureester dargestellte Substanz gezeigt. Knorr hat ferner gefunden, dass die rothbraun gefärbte Lösung des Azokörpers in starker Salpetersäure bei gelindem Erwärmen einen hellgelb gefärbten Niederschlag eines Nitroderivates von keinem scharfen Schmelzpunkt ausscheidet. Genau so verhielt sich meine Substanz, so dass die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen feststeht. Da der Schmelzpunkt des Nitroderivates kein scharfer ist, wie Knorr gefunden hat, so war zu vermuten, dass dasselbe keinen einheitlichen Körper darstellt. In der That ist es mir auch gelückt, aus dem gelb gefärbten Reactionsprodukte zwei Nitrokörper zu isoliren, nämlich ein Mononitro- und ein Dinitroderivat des Phenylmethylpyrazolonazobenzols.

Zur Trennung beider kocht man das Rohproduct mit viel Alkohol aus und vermischt das alkoholische Filtrat mit Wasser; hierdurch wird ein flockiger orangefarbener Niederschlag gefällt, welcher aus dem Mononitrokörper besteht. — Der in Alkohol unlösliche Theil wird dann in siedendem Chloroform gelöst und diese Lösung mit viel Alkohol vermischt; beim Erkalten scheidet sich hierbei das Dinitroderivat als hellgelber, amorpher Niederschlag aus.

Die beiden Nitroderivate werden bei diesem Trennungsverfahren fast rein erhalten, wie aus den Analysen zu ersehen ist.

Analyse der orangefarbenen Substanz.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_5O_3$.

Procente: N 21.62.

Gef. " " 21.52.

Hieraus ist zu ersehen, dass in der orangefarbenen Substanz ein Mononitroderivat des Phenylmethylpyrazolonazobenzols vorliegt. Dieselbe schmilzt bei etwa 234° unter vollständiger Zersetzung, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr wenig, in siedendem Alkohol und in Chloroform ziemlich löslich.

Analyse der hellgelben Substanz.

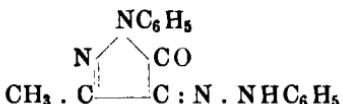
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_6O_5$.

Procente: C 52.17, H 3.26, N 22.82.

Gef. » » 51.72, » 3.88, » 22.72.

Die gefundenen Analysenwerthe stimmen somit ziemlich gut für ein Dinitroderivat des Phenylmethylpyrazolonazobenzols. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 292—294° und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Chloroform aber in reichlicher Menge löslich.

Knorr (l. c.) hat ein Isomeres von obigem Azokörper, das **Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon**, beschrieben und demselben die Constitution



gegeben; es wurde durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Rubazonsäure und Phenylhydrazin dargestellt und durch Umkristallisiren aus Eisessig in goldgelben Nadeln vom Schmp. 155° erhalten. Nach meinen Untersuchungen lag die Vermuthung nahe, dass dieses Phenylhydrazinderivat mit dem Phenylmethylpyrazolonazobenzol identisch wäre, mit dem es ja im Aussehen und Schmelzpunkt vollkommen übereinstimmt. Knorr giebt freilich von dem Hydrazin-körper nicht an, dass er durch Salpetersäure nitrirt werde.

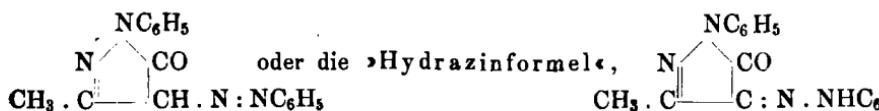
Zum besseren Vergleiche habe ich daher sowohl den »Azokörper« aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid, als auch den »Hydrazinkörper« aus Rubazonsäure und Phenylhydrazin dargestellt. Hierbei befolgte ich genau die von Knorr geschilderten, und zwar ging ich zur Darstellung der Rubazonsäure vom Phenylmethylpyrazolon aus. — Zum Nachweis der Identität der drei auf verschiedenem Wege erhaltenen rothen Substanzen vom Schmp. 155° wurden zunächst Löslichkeitsbestimmungen in Alkohol ausgeführt. Je 0.2 g wurden mit 10 ccm Alkohol unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen, dann wurden je 6 ccm Filtrat im tarirten Schälchen zur Trockne verdampft; die betreffenden Rückstände wogen, und zwar von der Substanz:

- 1) aus β -Chlorisocrotonsäureester und Phenylhydrazin . 0.012 g
- 2) » Rubazonsäure und Phenylhydrazin 0.0118 »
- 3) » Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid . 0.0119 »

Ein Theil von 1) wird somit von 500 Theilen }
 > , , , 2) , , , 510 , } Alkohol
 > , , , 3) , , , 504 , } gelöst.

Die drei Substanzen lösen sich demnach in demselben Verhältnisse in Alkohol auf. Die aus Rubazonsäure gewonnene Substanz wurde ferner mit starker Salpetersäure erwärmt; hierbei verließ die Reaction genau so, wie bei dem »Azokörper«, indem die beiden beschriebenen Nitroderivate von den angegebenen Eigenschaften erhalten wurden.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die drei auf so ganz verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen vom Schmelzpunkt 155° identisch sind; es ist nur noch der Nachweis zu führen, welche Constitution diesem Körper zukommt, ob die »Azoformel«,



Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β -Chlorcroton-säureäthylester vom Siedepunkt 178°.

Verschiedene mit dem Aethylester der β -Chlorcrotonsäure ausgeführte Versuche haben bestimmt ergeben, dass dieser Ester mit Phenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen auch die gleichen Reactionsproducte, wie der isomere β -Chlorisocrotonsäureester liefert. Diese Thatsache ist von wesentlicher Bedeutung für die Beurtheilung der Isomerieverhältnisse der beiden β -Chlorcrotonsäuren; sie spricht durchaus zu Gunsten der Stereoisomerie dieser beiden Säuren.

Während die Ester der beiden β -Chlorcrotonsäuren mit Phenylhydrazin leicht unter Bildung charakteristischer, gut krystallisirender Producte reagiren, gelingt es nicht, aus den freien Säuren selbst einheitliche Substanzen zu isoliren; hierbei treten stets weitergehende Zersetzung ein.