

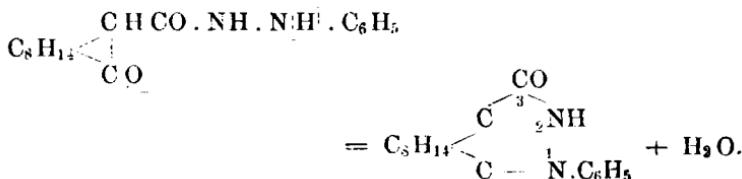
standen. Dasselbe ist aber nicht identisch mit dem von Sedgwick und Collie¹⁾ durch Oxydation von Dioxypicolin erhaltenen Trioxypicolin, da letzteres bei 179° schmilzt und keine charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid giebt; vielleicht ist es derselbe Körper, den die genannten Forscher bei einigen Versuchen erhielten, von dem sie nur den Schmelzpunkt 252° (corr. 262°) angeben, den sie aber nicht als Trioxypicolin erkannten.

Höchst a. M., Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister,
Lucius & Brüning.

306. H. Wahl: Ueber Camphopyrazolone.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Camphocarbonsäureester in molekularem Verhältniss hat Brühl²⁾ das Phenylhydrazid der Camphocarbonsäure und hieraus durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure einen Körper erhalten, von welchem er vermuthet, dass er das salzaure Salz eines Camphopyrazolons sei. Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dass tatsächlich ein Pyrazolon entsteht, welchem in Folge seiner Bildung aus dem Hydrazid die Constitution eines 3-Pyrazolons zukommen muss.



Es war nun von Interesse, auch das 1-Phenyl-3,4-campho-5-pyrazolon kennen zu lernen. Der Weg zu diesem war durch die Beobachtungen von Stolz³⁾ und Autenrieth⁴⁾ gezeigt, nach welchen man durch Umsetzung von Acetessigester und Phenylhydrazin mit Phosphortrichlorid, bezüglich von Chlorcrotontsäureester und Phenylhydrazin, zu dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gelangt.

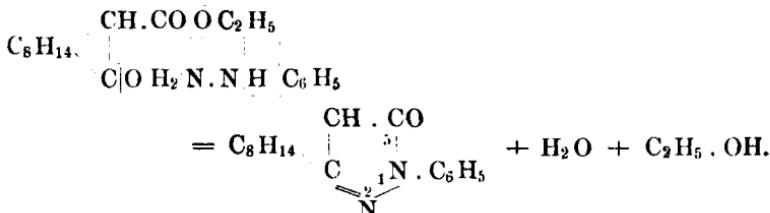
¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. **67**, 412.

²⁾ Brühl, diese Berichte 24, 3395; 26, 290.

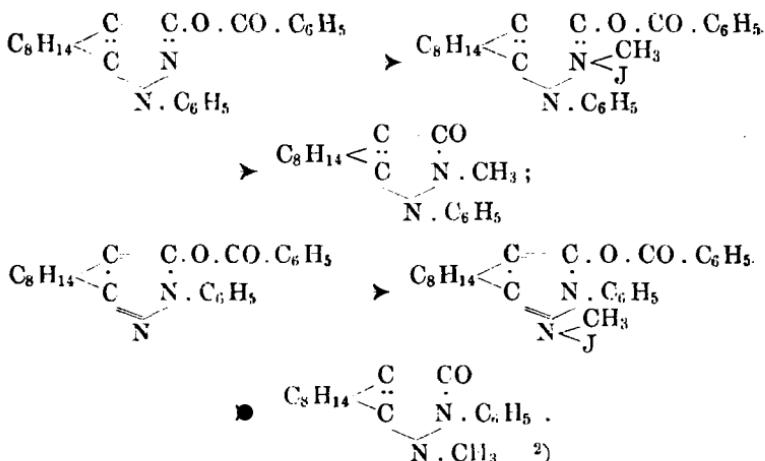
³⁾ Stolz, Journ. für prakt. Chem. 55, 169.

⁴² Autenrieth, diese Berichte 29, 1655.

In der That erhält man durch Condensation von Camphocarbon-säureester mit Phenylhydrazin unter Mitwirkung von Phosphortrichlorid das gesuchte 5-Pyrazolon, entsprechend der Formel:



Die directe Methylierung der beiden Camphopyrazolone bietet nicht überwundene Schwierigkeiten; sie gelingt aber leicht, wenn man nach dem Beispiel von Stolz¹⁾ die Benzoylester der Pyrazolone herstellt, an diese Jodmethyl addiert und dann durch Einwirkung von Alkalien die Benzoylgruppe und das Jod abspaltet. Durch die Ausführbarkeit dieser Reaction in beiden Fällen ergiebt sich, dass ebenso wie Stolz für die Benzoylverbindungen der 5-Pyrazolone nachgewiesen hat, auch die Benzoylverbindungen der 3-Pyrazolone Sauerstoffäther sind.



Eine Bestätigung finden diese Constitutionsformeln für die methylierten Camphopyrazolone und indirect die der Camphopyrazolone selbst in der physiologischen Wirkung der ersteren; das methylierte Campho-3-pyrazolon ist nämlich — analog dem sogenannten Isoanti-

¹⁾ Stolz, Journ. für prakt. Chem. 55, 151.

²⁾ Einfacher stellen sich die Beziehungen dar, wenn man das Antipyrin als das innere Anhydrid einer Ammoniumbase auffasst, eine Auffassung, die allerdings von Knorr, Ann. d. Chem. 293, 24, nicht getheilt wird.

pyrin aus 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon¹⁾ — giftig und nicht als Antipyreticum verwendbar, während das Campho-5-pyrazolon sich auch in seiner physiologischen Wirkungsweise als vollkommenes Analogon des Antipyrins erweist.

1-Phenyl-4-5-campho-3-pyrazolon.

22.4 g Camphocarbonsäureester wurden mit 10.8 g Phenylhydrazin gemischt und im Oelbad auf circa 140° erhitzt. Sobald die Temperatur des Oelbades 130° erreicht hatte, begann eine heftige Alkoholabspaltung. Nach Beendigung derselben wurde zu dem flüssigen Reactionsproduct, um ein Erstarren zu verhindern, ein wenig Alkohol hinzugefügt und dasselbe in 150 ccm concentrirter Salzsäure eingegossen, worin es sich auflöste. Diese Lösung wurde so lange im Oelbade auf 100° erwärmt, bis plötzlich die Ausscheidung des salzsäuren Camphopyrazolons erfolgte. Dasselbe wurde abgesaugt und in verdünnter Kalilauge — das Kaliumsalz des Pyrazolons erwies sich als leichter löslich in Wasser, als das Natriumsalz — gelöst und filtrirt. Das aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure ausgefällte Pyrazolon wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert.

Es krystallisiert in derben Krystallen, welche unter theilweiser Zersetzung bei 285° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

$C_{17}H_{20}N_2O$. Ber. C 76.11, H 7.46, N 10.44.
Gef. → 75.86, » 7.40, » 11.04.

1-Phenyl-4-5-campho-3-benzoyloxy-pyrazol.

26.8 g 1-Phenyl-4-5-campho-3-pyrazolon wurden in verdünnter Kalilauge (22 g KOH + 400 ccm H₂O) unter gelindem Erwärmen gelöst, und nach dem Erkalten zu dieser Lösung unter Eiskühlung und Röhren 22 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Die sich ausscheidende Benzoylverbindung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Dieselbe krystallisiert in derben Nadeln, welche bei 111.5° schmelzen.

$C_{24}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 7.52. Gef. N 7.70.

Durch sechsstündiges Erwärmen des 1-Phenyl-4-5-campho-3-benzoyloxy-pyrazols mit überschüssigem Jodmethyl im Wasserbade wurde das Jodmethylat erhalten.

Dasselbe schmilzt, durch Auflösen in Methylalkohol und Ausfällen mit trocknem Aether gereinigt, unter Zersetzung gegen 175°.

¹⁾ Lederer, Journ. prakt. Chem. 45, 92.

1-Phenyl-2-methyl-4-5-campho-3-pyrazolon.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf 1-Phenyl-4-5-campho-3-pyrazolon unter Druck wurde neben sehr viel Harz eine kleine Menge eines bei 160° schmelzenden Körpers von unbekannter Constitution erhalten. (Gef. C 72.94, H 8.1, N 8.78.) Dagegen gelang es sehr leicht, das Jodmethylat des 1-Phenyl-4-5-campho-3-benzyloxyxypyrazols mit Alkali zu zerlegen. Das Jodmethylat wurde mit verdünnter Natronlauge angerieben und circa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Camphoisoantipyrin quantitativ und fast rein in krystallinischem Zustande abschied. Durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus Essigester wurden gut ausgebildete Täfelchen erhalten, welche bei 182—183° schmelzen und in heissem Wasser schwer löslich sind. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

$C_{18}H_{22}N_2O$. Ber. C 76.59, H 7.80, N 9.92.
Gef. » 76.70, » 8.20, » 10.10.

1-Phenyl-3-4-campho-5-pyrazolon.

10.8 g Phenylhydrazin und 22.4 g Camphocarbonsäureester wurden in 20 ccm Toluol gelöst und zu dieser Lösung 11 g Phosphortrichlorid in 10 ccm Toluol hinzugefügt, worauf starke Erwärmung und Ausscheidung eines weissen Niederschlages eintrat. Nach ca. 2-stündigem Erwärmien im Oelbad auf 105—110° hörte die Salzsäureentwicklung auf und der grösste Theil des Niederschlages war in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten wurde mit überschüssiger verdünnter Natronlauge gut durchgeschüttelt, das Toluol abgehoben, die alkalische Lösung durch ein nasses Filter filtrirt und aus dem Filtrat durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure das 1-Phenyl-3-4-campho-5-pyrazolon ausgefällt. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen wiederholt aus Alkohol umkristallisiert.

Es krystallisiert in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadelchen, welche bei 152° schmelzen.

$C_{17}H_{20}N_2O$. Ber. C 76.11, H 7.46, N 10.44.
Gef. » 75.74, » 7.72, » 10.90.

1-Phenyl-3-4-campho-5-benzyloxyxypyrazol.

Zu einer Lösung von 28.6 g 1-Phenyl-3-4-campho-5-pyrazolon in 150 ccm verdünnter Natronlauge (20 g 35-prozentige Natronlauge + 130 ccm Wasser) wurden unter Röhren und Eiskühlung 20 g Benzoylchlorid hinzugefügt, die sich ausscheidende Benzoylverbindung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Dieselbe krystallisiert in weissen Blättchen, welche bei 121—122° schmelzen.

$C_{24}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 7.52. Gef. N 7.80.

Das Jodmethylat, welches ebenso wie das 1-Phenyl-4-5-campho-3-benzoyloxy-pyrazoljodmethylat erhalten wurde, schmilzt unter Zersetzung gegen 170°.

1-Phenyl-2-methyl-3-4-campho-5-pyrazolon.

Die Zerlegung des 1-Phenyl-3-4-campho-5-benzoyloxy-pyrazoljodmethylats erfolgte ebenfalls mit grösster Leichtigkeit und quantitativer Ausbeute. Das sich krystallinisch ausscheidende Camphoantipyrin wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Es krystallisiert in weissen, glänzenden Prismen, welche bei 193° schmelzen und sich in heissem Wasser schwer lösen.

Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung brauuroth gefärbt.

$C_{18}H_{22}N_2O$. Ber. C 76.59, H 7.80, N 9.92.

Gef. » 76.06, » 7.94, » 9.90.

Höchst a. M., Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

807. C. Graebe und J. Buenzod: Ueber Anilinsalze der Phtalsäuren.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Gelegentlich der Arbeit¹⁾ über die Nichtexistenz zweier Ortho-phtalsäuren wurde von dem Einen von uns festgestellt, dass die Phtalsäure sich nur mit einem Molekül Anilin verbindet und dass das phtalsaure Anilin beim Erwärmen auf 90—100° quantitativ in Anilin und Phtalsäure zerfällt, während bei raschem Erhitzen als Hauptproduct Phtalanil entsteht. Es schien uns von Interesse zu sein, in ähnlicher Weise die Substitutionsprodukte und die Isomeren der Phtalsäure zu untersuchen. Wie zu erwarten, zeigen die Oxy-, Chlor-, Brom- und Nitro-Derivate einen stärker sauren Charakter, als die Phtalsäure selbst. Zwar verbinden sich die Monosubstitutionsprodukte gleichfalls nur mit einem Molekül Anilin, aber diese Salze sind beim Erhitzen viel beständiger und halten das Anilin fester gebunden. Beim Erwärmen treten nur in geringer Menge die freien Säuren auf; es bilden sich die entsprechenden Derivate des Phtalanils. Es kann dieses verschiedene Verhalten benutzt werden, um die Phtalsäure ziemlich scharf von ihren Monosubstitutionsproducten zu trennen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2802.