

415. A. Michaelis und R. Pander:
 Ueber das 1-Phenyl-3-methyl-5-thio-pyrazolon.

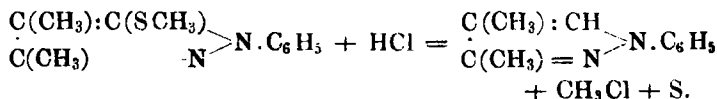
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli 1904.)

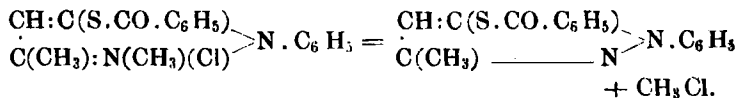
Nach der Darstellung des Thiopyrins musste es von Interesse sein, die demselben zu Grunde liegende Verbindung, das 1-Phenyl-

3-methyl-5-thiopyrazolon, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CS} \\ \text{C}(\text{CH}_3): \text{N} \end{array} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zu erhalten.

Versuche, dasselbe durch Erhitzen des jodwasserstoffsäuren Thiopyrins¹⁾ zu gewinnen, oder durch Abspaltung der in dem Pseudothiopyrin am Schwefel gebundenen Methylgruppe durch Erhitzen der erstgenannten Verbindung mit concentrirter Salzsäure im Druckrohr zu erhalten, hatten nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. Im ersteren Fall war nicht wie bei dem jodwasserstoffsäuren Antipyrin Jodmethyl abgespalten, sondern Umlagerung in das jodwasserstoffsäure Pseudothiopyrin erfolgt, im letzteren Fall aber neben Chlormethyl auch der gesammte Schwefel abgespalten und ein Pyrazol entstanden²⁾:



Es ist uns jetzt gelungen, die gesuchte Verbindung mit Hilfe des von Michaelis und Bindewald³⁾ dargestellten Chlorbenzoylates des Thiopyrins zu erhalten. Unterwirft man dieses der Destillation im luftverdünnten Raum, so spaltet sich zwar auch wieder Benzoylchlorid ab, indem zugleich das regenerirte Thiopyrin in Pseudothiopyrin übergeht, andererseits aber entweicht auch Chlormethyl und es entsteht das 1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon:



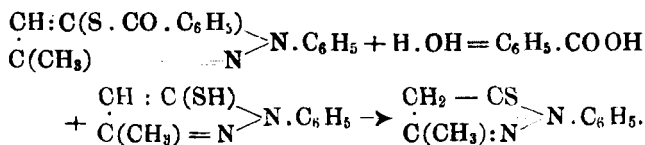
Aus dem von 170—260° unter 16 mm Druck übergehenden Destillat, das ein Gemisch von Pseudothiopyrin und Phenylmethylbenzoylthiopyrazolon darstellt, krystallisirt letzterer Körper allmählich aus und wird durch Abkühlen und Zusatz von Ligroin völlig abgeschieden. Er wird auf Thonplatten abgepresst und aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Die Verbindung bildet weisse, feine Nadeln,

¹⁾ A. Michaelis, Ann. d. Chem. 331, 199.

²⁾ Michaelis und Möller, Ann. d. Chem. 331, 239.

³⁾ Michaelis und Bindewald, Ann. d. Chem. 320, 16.

die bei 93° schmelzen. Erhitzt man dieselbe mit gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Wasser im Einschmelzrohr auf 120°, so wird sie glatt in das Thiopyrazolon und Benzoësäure gespalten:



Man filtrirt die salzsaure Lösung von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das nur schwach basische Thiopyrazolon verliert dabei alle Salzsäure und hinterbleibt als krystallinische Masse, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

0.1529 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 21.2 ccm N (17°, 764 mm). — 0.1858 g Sbst.: 0.2306 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀N₂S. Ber. C 63.15, H 5.26, N 14.73, S 16.88.

Gef. » 63.11, » 5.62, » 14.63, » 17.05.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon bildet farblose, gut ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 109° und siedet (zuletzt unter starker Zersetzung) bei 294° (Atmosphärendruck). Es ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sowie in wässrigem Alkali und in Säuren. Es reagirt, soweit wir es bis jetzt untersucht haben, fast

immer in der Mercaptanform, $\begin{array}{l} \text{CH:C(SH)} \\ \text{C(CH}_3\text{)}:\text{N} \end{array} > \text{N.C}_6\text{H}_5$, ebenso wie das

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon sehr häufig in der Phenolform reagirt. Bringt man es mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zusammen, so entsteht unter lebhafter Erwärmung sofort das Jodmethylat des Thiopyrins (Schmp. 192°), in alkalischer Lösung Pseudothiopyrin. Versetzt man die alkalische Lösung mit wässrigem Diazobenzolchlorid,

so entsteht sofort die Azoverbindung $\begin{array}{l} \text{C(CH}_3\text{)}:\text{N} \\ \text{C:C(SH)} \end{array} > \text{N.C}_6\text{H}_5$, welche, aus N:N.C₆H₅,

Alkohol umkrystallisirt, dunkelrothe Nadeln bildet. Letztere Verbindung ist bereits früher im hiesigen chemischen Institut von R. Leonhardt bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf diese Verbindung erhalten und wird binnen kurzem ausführlich beschrieben werden.

Die weitere Untersuchung der 5-Thiopyrazolone wird vorbehalten.