

548. Ludwig Knorr: Ueber Amino-pyrazole.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Im Verlaufe einer umfassenden Untersuchung über das Pyrazol, deren ausführliche Publication in den »Annalen der Chemie« ich soeben vorbereite, sind auch die beiden Monoaminopyrazole und ein Diaminopyrazol dargestellt worden. Ich möchte mit einem auszugsweisen Berichte über diese Basen nicht mehr länger zögern, da inzwischen das 4-Aminopyrazol von anderer Seite¹⁾ durch Spaltung des Isoxanthins erhalten und in Form einiger Salze und der Dibenzoylverbindung beschrieben worden ist. Ich beschränke mich dabei auf ganz kurze Angaben über die Darstellung der drei Basen, indem ich mir vorbehalte, die dabei auftretenden Zwischenproducte a. a. O. ausführlich zu beschreiben.

I. 4-Amino-pyrazol.

Salze des 4-Aminopyrazols lassen sich leicht nach bekannten Methoden aus dem Pyrazol durch das Nitropyrazol²⁾ hindurch gewinnen. Doch ist bei der Reduction des Nitropyrazols die Anwendung von Salzsäure zu vermeiden, weil sonst chlorhaltige Basen entstehen, die von dem Amidopyrazol schwer zu trennen sind. Sehr gut verläuft die Reduction bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure. Das Ende der Reaction ist leicht an dem Verschwinden der zuerst auftretenden purpurrothen Farbe zu erkennen. Nach der Entfernung des Zinks gewinnt man beim Eindampfen mit Salzsäure das Hydrochlorat des 4-Aminopyrazols, das durch Umkristallisiren aus Alkohol unter Verwendung von Thierkohle leicht gereinigt werden kann.

0.1825 g Sbst.: 0.1522 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 24.1 ccm N (9°, 731 mm). — 0.1396 g Sbst.: 0.2585 g AgCl. — 0.1240 g Sbst.: 0.2269 g AgCl.

C₃H₅N₂.2HCl. Ber. C 23.07, H 4.49, N 26.93, Cl 45.51.

Gef. → 22.72, » 4.71, » 27.23, » 45.81, 45.25.

Analysirt wurden ferner das Pikrat (Schmp. 193—194°) und das Pikrolonat (Schmp. 242°) der Base, wobei die merkwürdige Beobachtung gemacht wurde, dass sich das 4-Aminopyrazol mit zwei Molekülen Pikrinsäure, aber nur mit einem Molekül Pikrolonsäure vereinigt. Ferner wurden dargestellt und analysirt das Dibenzoylderivat (Schmp. 173°) und das sehr charakteristische Nitrat. Dies-

¹⁾ Behrend und Wollers, Ann. d. Chem. 323, 279 [1902].

²⁾ Auch über diese Verbindung, die durch ihren stark sauren Charakter auffällt und vermutlich als Isonitrooverbindung zu betrachten ist, werde ich a. a. O. eingehend berichten.

beiden Derivate der Base sind bereits von Wollers dargestellt und analysirt worden. Die Analyse des Nitrats sei hier mitgetheilt, weil die gefundenen Werthe von den durch Wollers erhaltenen Zahlen abweichen; Wollers neigte auf Grund der von ihm gefundenen Werthe zur Annahme, das Salz enthalte ein halbes Molekül Krystallwasser. Nach dem Ergebniss meiner Analyse ist das Salz wasserfrei.

0.2103 g Sbst.: 0.1321 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.2079 g Sbst.: 0.1301 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1285 g Sbst.: 36.0 ccm N (11°, 757 mm).

C₃H₇N₅O₆. Ber. C 17.28, H 3.35, N 33.49.
Gef. » 17.13, 17.07, • 3.46, 3.40, » 33.25.

Die Darstellung der Base aus den Salzen ist Wollers nicht gelungen. Er schreibt darüber:

Eine vollständige Reinigung des salzauren Salzes konnte bisher nicht erreicht werden. Ebensowenig gelang es, der freien Base habhaft zu werden: sie ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich, aus den Salzen durch Alkalien freigemacht, alsbald unter Braufärbung.

In der That ist das 4-Aminopyrazol gegen den Luftsauerstoff, namentlich in alkalischer Lösung, außerordentlich empfindlich, und seine Isolirung wird durch die Leichtlöslichkeit in Wasser und die Unlöslichkeit in Aether erschwert. Indessen liessen sich doch Methoden ausfindig machen, um diese Base in reinem Zustande zu isoliren.

Verwandelt man das Hydrochlorat der Base durch Erwärmen mit der berechneten Menge Schwefelsäure in das Sulfat, zerlegt dieses genau mit Barytlösung und dampft dann die wässrige Lösung der Base unter Durchleiten von Wasserstoffgas bei stark verminderter Druck ab, so hinterbleibt die Base zunächst als rothbraunes Harz, lässt sich aber durch Sublimation im Wasserstoffstrom in prächtigen, schneeweissen Krystallen gewinnen.

Zum gleichen Ziele gelangt man, wenn man die reinen Salze der Base mit viel frisch destillirtem Essigester überschichtet und in einem mit Wasserstoff gefüllten Scheidetrichter nach Zusatz der berechneten Menge Natronlauge kräftig durchschüttelt. Der Essigester hinterlässt die Base als rothbraune, allmählich krystallisirende Masse, aus der im Wasserstoffstrom sich ebenfalls ein schneeweisses, eisblumenähnliches Sublimat gewinnen lässt.

0.1241 g Sbst.: 0.2005 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 53.2 ccm N (15°, 750 mm).

C₃H₅N. Ber. C 43.37, H 6.02, N 50.60.
Gef. » 44.06, » 6.25, » 50.37.

Die sublimirte Base schmilzt bei 80—82°. Sie kann in kleinen Mengen im Wasserstoffstrom bei stark verminderter Drucke destillirt werden. Die Base ist hygroskopisch und löst sich spielend in Wasser, sehr schwer in Aether, Ligroin und Benzol, reichlicher in Chloroform-

Essigester und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fällt das 4-Aminopyrazol auf Aetherzusatz zunächst amorph aus; dagegen hinterlassen die meisten Lösungsmittel beim Verdunsten die Substanz in concentrisch gruppirten Prismen. Die wässrige Lösung der Base reagirt neutral und verändert sich ebenso wie die feste Base in Berührung mit der Luft nur sehr langsam. Dagegen nimmt die Lösung bei Gegenwart von Alkali rasch erhebliche Mengen von Sauerstoff auf, wobei sie sich zuerst violettröth und mit der Zeit schwarz färbt. Die Lösungen der Salze absorbiren keinen Sauerstoff.

Ammoniakalische Silber- sowie Gold-Chloridlösung werden durch die Base schon in der Kälte kräftig reducirt. Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung einen weissen, Kupfersulfat einen grünen Niederschlag. Mit Eisenchlorid zeigt die Lösung der Base keine Reaction.

Das 4-Aminopyrazol lässt sich sehr leicht diazotiren. Seine Diazoniumsalze sind durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Sie erleiden in kochender, wässriger Lösung keine Zersetzung. Im übrigen gleichen sie den aromatischen Diazoverbindungen, lassen sich zu Azo-farbstoffen kuppeln und unter gewissen Bedingungen im Sinne der bekannten Diazoreactionen umsetzen.

Durch Eintragen von Pyrazol-4-diazoniumchloridlösung in warme Jodkaliumlösung konnte z. B. das schon von Buchner und Fritsch¹⁾ beschriebene Jodpyrazol vom Schmp. 108.5° gewonnen werden.

Weiteres über diese merkwürdige Base, ihre Derivate und ihre Umwandlungen wird a. a. O. berichtet werden.

Bei den Versuchen mit dem 4-Aminopyrazol bin ich von den HHrn. Dr. Treff und Dr. Lorentz aufs eifrigste unterstützt worden. Ich spreche den beiden Herren auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

II. 3(5)-Amino-pyrazol.

(Mitbearbeitet von H. Pemsel^{2).})

Das 3(5)-Amino-pyrazol konnte aus der Pyrazol-3(5)-carbonsäure³⁾ nach der Methode von Curtius durch den Aethylester (Schmp. 160°), das Hydrazid (Schmp. 175°), Azid (Zersetzungspunkt ca. 143°) der Säure und das Urethan des Aminopyrazols (Schmp. 153°) hindurch gewonnen werden. Diese Zwischenprodukte werde ich an anderer Stelle ausführlich beschreiben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 264. ²⁾ Dissert., Jena 1898.

³⁾ Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 273, 237 und 254; Knorr und Macdonald, Ann. d. Chem. 279, 231.

Durch Verseifen des Urethans mit kochender Salzsäure lässt sich leicht das salzsaure 3(5)-Aminopyrazol darstellen. Die Base selbst gewinnt man am besten durch Verseifung des Urethans mit Barytlösung.

Das aus dem Azid der Pyrazol-3(5)-carbonsäure durch Kochen mit Alkohol dargestellte, aus Essigester umkristallisierte Urethan wurde mit der dreifachen Menge Barythydrat in wässriger Lösung einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Schon nach kurzem Erwärmen trübe sich die Lösung unter Abscheidung von Baryumcarbonat. Nach beendeter Reaction wurde der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in die kochende Lösung zur Abscheidung gebracht und das Filtrat vom Baryumcarbonat im Vacuum eingedampft. Mit den Wasserdämpfen gingen nur geringe Mengen Aminopyrazol über. Die Hauptmenge hinterblieb im Destillirkolben als dickes Oel, das durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Alkohol von den letzten Spuren Baryumcarbonat befreit und dann durch Destillation zunächst bei Minderdruck, dann bei Atmosphärendruck gereinigt wurde.

Das 3(5)-Aminopyrazol siedet bei 282° und 753 mm Druck, bei 218° und 122 mm Druck. Es ist ein farbloses, dickflüssiges, hygroscopisches Oel, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, schwer löslich in Aether.

0.2038 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.1128 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 54 ccm N (110, 753 mm).

C₃H₅N₃. Ber. C 43.37, H 6.02, N 50.60.
Gef. » 43.09, » 6.19, » 50.26.

Die wässrige Lösung der Base reagiert neutral. Salpetersäure scheidet aus dieser Lösung kein Nitrat aus, wie dies für eine wässrige Lösung des isomeren 4-Aminopyrazols charakteristisch ist. Die Base besitzt reduzierende Eigenschaften. Sie reduziert Goldchlorid in der Kälte, Platinchlorid langsam in der Kälte, rasch in der Wärme. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reduziert, in der Kälte liefert sie mit der wässrigen Lösung der Base einen weissen amorphen Niederschlag. Silbernitratlösung fällt weisse Nadelchen aus, Chloralkalilösung erzeugt eine Braunfärbung, welche an die bekannte Reaction des Anilins erinnert.

Die Base unterscheidet sich von dem isomeren 4-Aminopyrazol vor allem durch die relativ viel grössere Beständigkeit in alkalischer Lösung. Die Lösung der Base in Natronlauge färbt sich an der Luft, ja selbst bei Durchleiten von Sauerstoff, nur schwach gelb.

Gegen salpetrige Säure verhält sich die Base ähnlich dem isomeren 4-Aminopyrazol. Salze und Derivate werden ebenfalls in der ausführlichen Mittheilung beschrieben werden.

III. 3,5-Diamino-pyrazol.
 (Mitbearbeitet von Paul Morentz).¹⁾

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des 3,5-Diamino-pyrazols diente die Pyrazol-3,5-dicarbonsäure²⁾), die nach der Methode von Curtius über das Hydrazid und Azid (Zersetzungspunkt 120—122°) der Säure leicht in das Urethan (Nadeln vom Schmp. 222°) des 3,5-Diaminopyrazols übergeführt werden konnte.

Die nähere Beschreibung auch dieser Zwischenproducte werde ich in der ausführlichen Abhandlung folgen lassen.

Die Verseifung des Urethans wird am besten ebenfalls mit Barythydrat bewirkt in ähnlicher Weise, wie es oben für die Darstellung des 3(5)-Aminopyrazols beschrieben worden ist.

Die vom Baryumcarbonat befreite wässrige Lösung der Base hinterliess beim Eindampfen im Vacum einen honiggelben Syrup, der keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, weshalb auf eine vollständige Reinigung der Base verzichtet werden musste. Immerhin zeigte eine Stickstoffbestimmung, dass die Base nach der angegebenen Methode direct in ziemlich reinem Zustand gewonnen wird.

0.0856 g Sbst.: 44.4 ccm N (26°, 750 mm).

C₃H₆N₄. Ber. N 57.14. Gef. N 56.65.

Die Base ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ihre wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung und erzeugt in Chlorkalklösung eine Braunfärbung. Durch überschüssige salpetrige Säure wird die Base in normaler Weise diazotirt.

Das 3,5-Diaminopyrazol stimmt demnach in seinem Verhalten mit den weiter oben beschriebenen Monaminopyrazolen im Wesentlichen überein. Es gleicht mehr dem 3(5)-Aminopyrazol als dem 4-Aminopyrazol.

Von beiden unterscheidet es sich durch seine geringere Beständigkeit in saurer Lösung. Kocht man die Lösungen der Base in Säuren oder in Alkalien, so färben sich diese Lösungen tief roth. Die eingedampfte salzaure Lösung hinterlässt einen dunkelroth gefärbten Rückstand, in welchem Chlorammonium nachgewiesen werden konnte.

Auch bei längerem Aufbewahren der Base macht sich eine allmähliche Veränderung bemerkbar. Das zunächst helle Oel färbt sich nach und nach dunkler und wird immer zähflüssiger.

¹⁾ Dissertation, 1897.

²⁾ Marchetti, diese Berichte 25, Ref. 744 [1892]; Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 273, 248; Knorr und Macdonald, Ann. d. Chem. 279, 218.

Von Derivaten der Base wurden dargestellt und analysirt: der Pyrazol-3,5-dibarnstoff, das 3,5-Dibenzoyl-diaminopyrazol und das 3,5-Dibenzal-diaminopyrazol.

Von diesen Derivaten besitzt nur das Dibenzoylderivat der Base einen Schmelzpunkt. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 207—208°. Diese Verbindungen werden ebenfalls später beschrieben werden; angefügt sei nur die Analyse des Harnstoffs, durch welche die Zusammensetzung der Base als Diamino-pyrazol ausser Zweifel gestellt wird.

0.1417 g Sbst.: 0.1672 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — 0.1139 g Sbst.: 57,5 ccm N (26°, 749 mm).

C₅H₈N₆O₂. Ber. C 32.60, H 4.34, N 45.65.
Gef. » 32.18, • 4.53, » 45.58.

R. v. Rothenburg¹⁾ hat das 3,5-Diaminopyrazol wahrscheinlich bereits in Händen gehabt. Er erhielt durch Einwirkung von Hydrizinhydrat auf Malonitril ein »dunkelbraunes Oel«, aus dem er ein Pikrat in Form »röhlicher Blättchen« und ein Benzylidenderivat als »schlecht krystallisirenden« Niederschlag vom ungefähren Zersetzungspunkt 170° herstellen konnte.

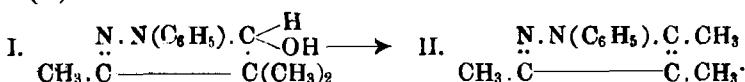
Da der für das letztere Präparat gefundene Stickstoffgehalt auf die Formel eines Dibenzal-diaminopyrazols stimmt, so dürfte jenes dunkelbraune Oel Diaminopyrazol enthalten haben. Mit Sicherheit lässt sich dies auf Grund der spärlichen Angaben von Rothenburg's nicht entscheiden.

549. James Mc Connan: Notiz über das 1-Phenyl-3,4,5-trimethyl-pyrazol.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Aus dem 1-Phenyl-3,4,5-trimethyl-oxypyrazolin (I) erhielten vor längerer Zeit²⁾ Knorr und Jochheim durch Wasserentziehung eine sauerstofffreie Base, die sich mit dem aus Methylacetylacetone und Phenylhydrazin synthetisch gewonnenen 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol (II) identisch erwies:



¹⁾ Diese Berichte 27, 690 [1894].

²⁾ Inaugural-Dissertation von Ernst Jochheim, Jena 1896; veröffentlicht im Cohn, »Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate«, 1897, S. 414 und diese Berichte 36, 1277 [1903].