

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.

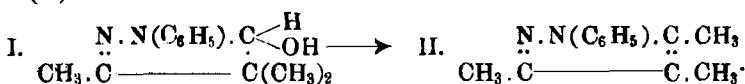
Da der für das letztere Präparat gefundene Stickstoffgehalt auf die Formel eines Dibenzal-diaminopyrazols stimmt, so dürfte jenes dunkelbraune Oel Diaminopyrazol enthalten haben. Mit Sicherheit lässt sich dies auf Grund der spärlichen Angaben von Rothenburg's nicht entscheiden.

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].

Das gleiche Pyrazolderivat (II) ist von Th. Posner, dem die Notiz in Cohn's »Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate« entgangen war, im Jahre 1901¹⁾ bei Gelegenheit einer Arbeit »Ueber einige neue Condensationsreactionen der Diketone«, durch Erhitzen »von Methylacetylaceton (1.14 g) und essigsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung«, dargestellt worden.

Die Angaben Posner's über die Base weichen nicht unbeträchtlich von denen Knorr's und Jochheim's ab. Er gibt den Kochpunkt der Base zu 278—280° und den Schmelzpunkt des Pikrates zu 100—103° an.

Knorr und Jochheim hatten als Kochpunkt der Base 287—290° und als Schmelzpunkt des Pikrates 116° angegeben.

Ich habe es auf Veranlassung von Hrn. Prof. Knorr übernommen, durch erneute Darstellung der Base und Feststellung der Constanten diese Differenzen aufzuklären.

43 g frisch destillirten Methylacetylacetous vom Sdp. 169° wurden mit 40.7 g ebenfalls frisch destillirten Phenylhydrazins unter Abkühlung mittel Brunnenwassers allmählich zusammengebracht. Hierbei fand starke Erwärmung statt unter reichlicher Ausscheidung von Wassertropfen. Das Gemischt wurde schliesslich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Umschütteln erwärmt. Das entstandene Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und destillirt.

Die Base geht fast vollständig bei 287—290° (F. g. i. D.) unter 747 mm Druck über. Die bei dieser Temperatur siedenden Anteile wurden zur Analyse verwandt und dienten zur Darstellung der nachstehend beschriebenen Salze.

0.1192 g Sbst.: 0.3389 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.2412 g Sbst.: 31.9 ccm. N (170, 747 mm).

C₁₉H₁₄N₂. Ber. C 77.42, H 7.53, N 15.05.

Gef. *, 77.54, *, 7.59, *, 15.08.

Das 1 Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol stellt ein hellgelb gefärbtes Oel dar, welches an der Luft allmählich eine rothe Farbe annimmt.

Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in die absolut-ätherische Lösung der Base ein, so setzt sich das Hydrochlorat als eine farblose, harzige Masse zu Boden, die nach einigen Stunden fest wird und gleichzeitig eine röthliche Farbe annimmt. Die Substanz ist hygroskopisch. Sie schmilzt unter vorausgehendem Sintern bei ca. 90°.

Posner fand für das Salz den Schmp. 52—53°.

Das Platinsalz wurde aus der salzsauren Lösung der Base und Platinchlorwasserstoffsäure gewonnen und aus Wasser umkristallisiert. Die orangerothen Krystalle schmelzen bei 195—196° unter Zersetzung.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3988 [1901].

0.1815 g Sbst.: 0.0447 g Pt.

$(C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 24.84. Gef. Pt 24.63.

Das Pikrat des 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazols wurde erhalten, indem 0.4 g der Base mit der in heissem Alkohol gelösten, berechneten Menge Pikrinsäure zusammengebracht wurde. Das Salz wurde aus Alkohol umkristallisiert und mit Aether gewaschen; es bildet grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 116°.

0.1544 g Sbst.: 22.4 ccm N (15.5°, 752 mm).

$C_{18}H_{17}O_7N_5$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.76.

Das Pikrolonat des 1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazols schied sich aus der Auflösung von 0.7 g Base und 1.0 g Pikrolonsäure in 20 ccm Alkohol nach einigen Stunden ab. Die Krystalle wurden mit Aether gewaschen. Schmp. 120° (unter Zersetzung).

0.1440 g Sbst.: 23.8 ccm N (19.3°, 754 mm).

$C_{22}H_{29}N_6O_5$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.79.

Ich konnte also die von Knorr und Jochheim angegebenen Constanten in allen Punkten bestätigen. Die Differenzen in Posner's Angaben dürften vielleicht darauf zurückzuführen sein, dass Posner von einem Methylacetylacetone ausgegangen ist, das durch Acetylacetone verunreinigt war, sodass sein Phenyltrimethylpyrazol etwas Phenyl-dimethylpyrazol enthalten haben mag.

Ich stelle schliesslich die von mir, von Knorr und Jochheim und von Posner gefundenen Constanten mit den Angaben über das 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol und seine Salze zur Erleichterung der Uebersicht in einer kleinen Tabelle zusammen.

	1-Phenyl-3.4.5-trimethylpyrazol			1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol
	Mc Connan	Knorr und Jochheim	Th. Posner	Mc Connan
Siedepunkt	287--290°	287--290°	278--280°	270°
Chlorhydrat	Schmp. ca. 90°	—	Schmp. 52--53°	Schmp. 158°
Chloroplatinat	Zersetzungspunkt 195--196°	Zersetzungspunkt 195--196°	—	Zersetzungspunkt 186°
Chloraurat	Schmp. 133°	Schmp. 133°	—	—
Pikrat	Schmp. 116°	Schmp. 116°	Schmp. 100--103°	Schmp. 103°
Pikrolonat	Zersetzungspunkt 120°	—	—	—

Auch der Siedepunkt des 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazols und die Schmelzpunkte seiner Salze sind von mir mit einem frisch bereiteten Präparat controllirt worden. Meine Beobachtungen stehen in guter Uebereinstimmung mit den früheren Angaben von L. Knorr¹⁾, sowie von Friedel und Combes²⁾ über diese Base.

¹⁾ L. Knorr, diese Berichte 20, 1103 [1887].

²⁾ Friedel und Combes, Bull. soc. chim. [3] 11, 115; Chem.-Zeitung 1894, 288.
