140. R. v. Rothenburg: Pyrazolone aus Phenylpropionsäure und deren Azoderivate; ein Beitrag zur Kenntniss der gemischten Azokörper und der Constitutionsfrage der Pyrazolone.

(Eingegangen am 5. März.)

Nachdem ich in diesen Berichten 26, 1719 und 1722 nachgewiesen, dass Acetylendicarbonsäureester und Propionsäureester mit Hydrazinhydrat Pyrazolonderivate liefern und dass letztere identisch mit denen aus den entsprechenden β -Ketonsäureestern sind, lag es nahe, diese Reaction auch auf Phenylpropionsäure und Derivate derselben auszudehnen. Diese Untersuchungen bewiesen die völlige Identität der entstehenden Pyrazolone und zugleich die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction.

Hydrazinhydrat und Phenylpropionsäure
reagiren sehr energisch unter Bildung von

welches ich bereits in meiner Dissertation¹⁾ genau beschrieben habe. Schmelzpunkt 236°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 17.5.

Gef. » » 17.8.

Zur genauen Identificirung wurden noch Derivate dargestellt, von denen bereits früher¹⁾ erhalten worden:

(4)-Benzal-(3)-phenylpyrazolon, Schmelzpunkt über 250°.

(4)-Isonitroso-(3)-phenylpyrazolon, Schmelzpunkt 184°.

(4)-Isonitroso-(3)-phenylpyrazolon - Silbersalz, Zersetzungspunkt 242°.

(4)-Azobenzol-(3)-phenylpyrazolon, Schmelzpunkt 208°.

Da mir speziell die Azokörper von Interesse erschienen, habe ich noch folgende neu dargestellt.

Azoderivate des (3)-Phenylpyrazolons,

o-Toluidinderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, Schmelzpunkt 179°; kleine körnige Krystalle.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$.

Procente: N 20.1.

Gef. » » 20.3.

¹⁾ Kiel 1892.

p-Toluidinderivat, $C_{16}H_{14}N_4O$, Schmelzpunkt 185° ; dem vorigen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O$.

Procente: N 20.1.

Gef. » » 20.6.

α -Naphthylaminderivat, $C_{19}H_{14}N_4O$, Schmelzpunkt 216° .

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}N_4O$.

Procente: N 17.8.

Gef. » » 18.2.

β -Naphthylaminderivat, $C_{19}H_{14}N_4O$, Schmelzpunkt über 250° .

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}N_4O$.

Ber. Procente: N 17.8.

Gef. » » 18.1.

Sämmtliche Azokörper gehen bei der Reduction in dieselbe Rubazonsäure, $C_{18}H_{13}N_5O_2$ vom Schmelzpunkt 124° über.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_5O_2$.

Procente: N 21.1.

Gef. » » 20.9.

Anmerkung: Auch mit *o*-Nitro- und *o*-Amidophenylpropionsäure gab Hydrazinhydrat Substanzen, die die charakteristischen Pyrazolon-reactionen zeigten, jedoch stark mit Zersetzungsproducten und Schmierem verunreinigt waren.

Phenylhydrazin und Phenylpropionsäure

reagiren ganz analog wie mit Hydrazinhydrat unter Bildung des schon von Knorr und Klotz¹⁾ aus Phenylhydrazin und Benzoylessigester erhaltenen

das sich in körnigen Krystallen ausscheidet und bei 137° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$.

Procente: N 11.9.

Gef. » » 12.3.

Zur Identificirung wurden noch dargestellt:

(4)-Benzal-(1,3)-diphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 146° .

(4)-Isonitroso-(1,3)-diphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 199° .

(4)-Isonitroso-(1,3)-diphenylpyrazolon-Silbersalz.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_3O_2Ag$.

Procente: N 29.0.

Gef. » » 29.2.

(4)-Azobenzol-(1,3)-diphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 170° .

Da mir die Azokörper von besonderem Interesse waren, habe ich auch hier noch folgende dargestellt:

¹⁾ Diese Berichte 20, 2547.

Azoderivate des (1,3)-Diphenylpyrazolons,

o-Toluidinderivat, Schmelzpunkt 226°.Analyse: Ber. für C₂₂H₁₈N₄O.

Procente: N 15.8.

Gef. » » 16.1.

p-Toluidinderivat, Schmelzpunkt 242°.Analyse: Ber. für C₂₂H₁₈N₄O.

Procente: N 15.8.

Gef. » » 15.7.

 α -Naphtylaminderivat, Schmelzpunkt 196°.Analyse: Ber. für C₂₅H₁₈N₄O.

Procente: N 14.4.

Gef. » » 14.6.

 β -Naphtylaminderivat, Schmelzpunkt 225°.Analyse: Ber. für C₂₅H₁₈N₄O.

Procente: N 14.4.

Gef. » » 14.5.

Alle diese Azokörper lieferten dieselbe Rubazonsäure C₃₀H₂₁N₂O₅¹⁾.Analyse: Ber. für C₃₀H₂₁N₂O₅.

Procente: N 14.5.

Gef. » » 14.6.

Gelegentlich habe ich auch noch dargestellt:

Pyrazolon-(3)-carbonester-(4)-*o*-azobenzoësäure, Nach üblicher Methode mittels *o*-Diazobenzoësäure aus Pyrazolon-(3)-carbonester. Rothe Nadeln. Schmelzpunkt 255°.Analyse: Ber. für C₁₃H₁₃N₄O₅.

Procente: N 27.4.

Gef. » » 27.6.

Pyrazolon-(3)-carbonsäure-(4)-*o*-azobenzoësäure,

Analog voriger aus Pyrazolon-(3)-carbonsäure. Schmelzpunkt 227°.

¹⁾ Schmelzpunkt leider zu notiren vergessen; meiner Erinnerung nach etwa 200°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_4O_5$.

Procente: N 31.8.

Gef. » » 32.1.

Alle diese Azokörper, welche aus Pyrazolonen unter unveränderter und nicht substituierter (4)CH₂ entstanden sind, zeigen Alkalilöslichkeit, sind beständig und liefern bei der Reduction Amidokörper; diejenigen Pyrazolone, in denen das (4)C-atom schon einen Substituenten trägt, z. B. das Pyrazolon aus Methylacetessigester¹⁾, und das aus Succinylobernsteinester bilden leicht zersetzliche und in Alkali nicht lösliche Azoderivate; ein Unterschied, der sich sehr einfach folgendermaassen erklärt: Die Alkalisalze jener obigen Azokörper haben jedenfalls die Zusammensetzung

und sind (5)-Oxypyrazolderivate, was, wie leicht ersichtlich, bei den anderen nicht möglich ist. Ueberhaupt kommt zweifellos den Alkalisalzen der Pyrazolone die Constitution

zu, ein Umstand, der zur Genüge erklärt, weshalb der basische pyrazolon-(3)-carbonsaure Kalk beim Destilliren nur verhältnissmässig wenig Pyrazolon liefert.

Dass nun ein Pyrazolidon, trotzdem es dieselben Oxyderivate liefern kann, nicht alkalilöslich ist, findet seine einfache Erklärung durch die (2)NH-Gruppe, die die sauren Eigenschaften der C(OH)-Gruppe völlig aufhebt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle kurz einige Worte zu sagen, welche theoretischen Vorstellungen man sich über den Umstand bilden kann, dass Acetessigester sowohl einen Pyrazolonring (z. B. mit Phenylhydrazin), als auch einen Isopyrazolonring (z. B. mit symm. Methylphenylhydrazin) zu bilden im Stande ist.

Wislicenus fand, dass unter gewissen Bedingungen Oxalessigester mit Phenylhydrazin sich ohne Wasserabspaltung addirten²⁾ und scheint mir hier der Schlüssel zu liegen.

β -Ketonester reagiren wahrscheinlich allgemein zunächst mit Hydrazinen unter Addition zu aldehydammoniakähnlichen Zwischenproducten, die jedoch ausser beim Oxalessigester bisher nicht gefasst wurden.

¹⁾ Dissertation Kiel 1892.

²⁾ Diese Berichte 24, 3006.

Es ist ersichtlich, dass dieses Zwischenproduct nach 2 Richtungen 1) zum (2)-Stickstoff: Bildung von Pyrazolonen, 2) zum (4)-Kohlenstoff: Bildung von Isopyrazolonen, Wasser abspalten kann; da der erste Fall, z. B. (Phenylhydrazin, Acetessigester) immer eintritt, wenn möglich, so liefert er die Normalform »Pyrazolon«, der zweite, z. B. (symm. Methylphenylhydrazin, Acetessigester) die Pseudoform »Isopyrazolon«.

Es können natürlich Pyrazolone unter gewissen Umständen in Isopyrazolone und umgekehrt übergehen und beide Formeln sind an sich tautomer und nur in ihren Derivaten isomer.

Die Bildung von Pyrazolonen aus Hydrazinen und Säuren der Propiolreihe durchbricht diese theoretischen Erklärungen nicht, denn es ist kein Zweifel, dass letztere zunächst in die entsprechenden β -Ketonsäuren übergehen, wie ich schon früher erwähnt¹⁾, welche Auffassung noch dadurch bestärkt wird, dass, wenn die Anwesenheit von Wasser ausgeschlossen ist, an Stelle der Pyrazolone fast nur Schmierien erhalten werden.

Zu obigen Azoderivaten möchte ich zum Schluss noch kurz auf das von mir durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf (4)-Isonitroso-pyrazolon-(3)-Carbonester erhaltene Pyrazolonderivat:

hinweisen, welches seinem Verhalten nach einerseits ganz obigen Azokörpern gleicht, andererseits sich als wahres Hydrazid-Hydrazon mit 2 Mol. Benzaldehyd zu einem gelben Dibenzalderivat condensirt.

Dasselbe ist insofern interessant, als es in alkalischer Lösung zweifellos die Constitution:

besitzt; denn es löst sich in Alkalien, wie alle anderen Azoderivate der Pyrazolone, mit tiefrother Farbe, dürfte also in dieser Form ein wahrer »Azowasserstoff«, d. h. ein nur einseitig substituirtes Derivat des bisher hypothetischen Diimids $\text{NH} : \text{NH}$ sein.

Mannheim und Berlin, December 1893 und März 1894.

Dr. R. v. Rothenburg.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1719 und 1722.