II. Zur Kenntniss des 1,3-Diphenyl-5-pyrazolons und seiner 1-Nitroverbindung;

von *A. Michaelis* und *Walter Willert*.

(Eingelaufen am 4. November 1907.)

Das 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon,

ist von Knorr und Klotz¹⁾ durch Condensation von Benzoyl-essigester mit Phenylhydrazin dargestellt und wurde nach dieser Methode gewonnen. Auch eine Reihe von Derivaten, wie das Diphenyl-5-antipyrin, ist von den genannten Chemikern untersucht.

1,3-Diphenyl-5-chlorpyrazol,

Phosphoroxychlorid (zwei Molgew.) wirkt beim Erhitzen im Einschmelzrohre auf 150—160° leicht auf das Diphenyl-5-pyrazolon (ein Molgew.) ein. Beim Eintragen des Rohrinhaltes

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2549.

in Wasser erstarrt das abgeschiedene Chlorpyrazol nach kurzer Zeit, wird dann abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

0,4420 g gaben 0,2450 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13,9	13,7

Das Diphenyl-5-chlorpyrazol bildet farblose, derbe Krystalle, schmilzt bei 49° und ist leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether löslich. Es bildet sich auch durch Erhitzen des Diphenyl-5-antipyrins mit Phosphoroxychlorid, indem das erst entstehende Antipyrinchlorid unter Entweichen von Chlormethyl zerfällt.

Jodmethylat,

Das Diphenyl-5-chlorpyrazol verbindet sich nicht mehr mit Jodmethyl, so dass man das Jodmethylat nur unter Anwendung von Dimethylsulfat, wie in der vorhergehenden Abhandlung bei der entsprechenden Verbindung des Diphenyl-3-chlorpyrazols angegeben, über das Sulfatmethylat durch Umsetzung mit Jodkalium erhalten kann.

0,4208 g gaben 0,2531 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	32,3	32,5

Das Jodmethylat bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 172° und löst sich in Alkohol, schwer auch in heissem Wasser.

Chlormethylat (1,3-Diphenylantipyrinchlorid). Lässt sich nur durch Umsetzung des Jodmethylates mit Chlorsilber erhalten und bildet weisse Krystalle, die bei 194° schmelzen.

0,2994 g gaben in wässriger Lösung mit Silbernitrat gefällt 0,1380 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
1 Cl	11,6	11,4

Das Chlormethylat ist nicht so hygroskopisch und beständiger als die 3-Verbindung.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4$. Schön orangeroth gefärbte Nadeln. Schmelzp. 222° .

0,5106 g gaben 0,1050 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20,5	20,6

1,3-Diphenyl-5-thiopyrin,

Die Verbindung fällt auf Zusatz einer Lösung von Kaliumsulfhydrat zu einer wässrigen Lösung des eben beschriebenen Jodmethylates als fester Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt wird.

0,3152 g gaben 0,8319 CO_2 und 0,1535 H_2O .

0,1700 g „ 15,1 ccm Stickgas bei 16° und 760,5 mm Druck.

0,1847 g „ 0,1639 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
C	72,20	71,98
H	5,20	5,45
N	10,50	10,36
S	12,03	12,18

Das Diphenyl-5-thiopyrin bildet schön ausgebildete, gelbe Nadeln oder derbe Krystalle und schmilzt bei 163° . Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, kaum in Wasser, wenig in Aether. Auch in verdünnter, heisser Salzsäure löst es sich, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert wieder aus und bildet mit Säuren keine festen Salze. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der wässrig-alkoholischen Lösung entsteht eine nicht verschwindende Braunfärbung, auf Zusatz von schwefliger Säure eine intensive Gelbfärbung.

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2S, \text{HCl})_2PtCl_4$. Fällt als krystallinisches Pulver auf Zusatz von Platinchloridlösung zu einer

174 *Michaelis und Willert, 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon*

Lösung des Thiopyrins in concentrirter Salzsäure und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Es ist ganz unlöslich.

0,3314 g gaben 0,0700 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20,9	21,1

Jodmethylat, $C_{16}H_{14}N_2S, CH_3J$. Krystallisirt aus Wasser in weissen, feinen Nadelchen und schmilzt bei 185° .

0,2102 g gaben 0,1202 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	31,13	30,9

Jodäthylat, $C_{16}H_{14}N_2S, C_2H_5J$. Weisse, luftbeständige Nadeln. Schmelzp. 167° .

0,2502 g gaben 0,1389 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	30,10	30,00

Trioxyd, $C_{16}H_{14}N_2SO_3$. Perlmutterglänzende Blättchen, die in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind, als die entsprechende 3-Verbindung. Zersetzungspunkt über 300° .

0,3462 g gaben 0,3850 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	11,9	12,1

1,3-Diphenyl-5-thiomethylpyrazol
(Diphenyl-5-pseudothiopyrin),

Diese Verbindung ist, in bekannter Weise dargestellt, im Gegensatz zu der entsprechenden 3-Verbindung ein nicht erstarrendes, farbloses Oel, siedet bei 225° unter 11 mm Druck und färbt sich beim Aufbewahren gelb. Die Darstellung einer 4-Nitrosoverbindung gelang nicht.

0,2010 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 17° und 752,5 mm Druck.

0,5006 g „ 0,4338 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
N	10,5	10,6
S	12,0	11,9

Salzsaures Salz, C₁₆H₁₄N₂S.HCl + 2 H₂O. Krystallisiert aus einer Lösung des Pseudothiopyrins in mässig verdünnter heisser Salzsäure beim Erkalten in schönen, langen Nadeln aus, die zwei Mol. Krystallwasser enthalten, das sie schon im Vacuumexsiccator neben Schwefelsäure abgeben.

0,5564 g verloren im Exsiccator 0,0606 H₂O.

0,3240 g gaben 0,1350 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	10,7	10,9
Cl	10,5	10,3

Das Salz schmilzt bei 80° und wird durch Wasser in die Componenten zersetzt.

Sulfon, C₁₆H₁₄N₂SO₂. Wird wie die 3-Verbindung erhalten und krystallisiert in seideglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 162°.

0,4446 g gaben 0,3400 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	10,7	10,5

1,3-Diphenyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazol,

Man erhält diese Verbindung, indem man das von Knorr und Klotz¹⁾ beschriebene 1,3-Diphenyl-4-azobenzol-5-pyrazolon mit der fünf- bis zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid acht Stunden im Einschmelzrohre auf 110—115° erhitzt. Beim Eintragen des Rohrinhaltes in kaltes Wasser scheidet sich das Azochlorpyrazol als orangerotes Pulver ab und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,3145 g gaben 0,1247 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9,9	9,8

Die Verbindung bildet feine, orangerote Nadeln, schmilzt bei 122° und löst sich in Alkohol, Aether u. s. w. leicht, nicht in Alkalilauge (Unterschied von Azopyrazolon).

1,3-Diphenyl-4-azobenzolpyrazol,

Die Reduction des beschriebenen Azochlorpyrazols wird wie früher beschrieben²⁾ in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge ausgeführt und die nach dem Verdunsten des Alkohols abgeschiedene noch unreine Verbindung durch Auskochen mit verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

0,2842 g gaben 0,8088 CO₂ und 0,1320 H₂O.

0,1164 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 32° und 766 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	77,80	77,60
H	4,95	5,20
N	17,30	17,20

Das Diphenyl-4-azobenzolpyrazol bildet orangegelbe Nadelchen, schmilzt bei 111° und löst sich in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nimmt es eine intensiv rothe Farbe an, indem ein salzsaures Salz entsteht, das sich zum Theil löst.

Salzsaures Salz, C₂₁H₁₆N₄.HCl. Scheidet sich rein beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung der Azoverbindung in Form rother Nadelchen aus.

²⁾ Diese Annalen **338**, 192.

0,2064 g gaben 0,0768 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9,08	9,02

Das Salz verliert leicht Salzsäure und zersetzt sich gegen 100°.

1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-pyrazolon,

Dieses Pyrazolon bildet sich leicht beim Erwärmen eines Gemisches gleicher Molgew. von Benzoylessigester und m-Nitrophenylhydrazin. Die erst klare Lösung trübt sich bald und erstarrt unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, die mit Alkohol ausgekocht und dann aus Eisessig oder Chloroform umkrystallisiert wurde.

0,3208 g gaben 0,7506 CO₂ und 0,1184 H₂O.

0,1286 g „ 17 ccm Stickgas bei 25° und 769 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	64,0	63,8
H	3,9	4,1
N	14,9	15,1

Das m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-pyrazolon bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 174° und ist in Alkohol schwer, leichter in Eisessig und Chloroform löslich.

Die Azobenzolverbindung,

bildet sich leicht durch Zusatz der entsprechenden Menge von wässrigem Diazobenzolchlorid zu einer Lösung des Pyrazolons in verdünnter Natronlauge und Hinzufügen von Essigsäure bis zur sauren Reaction als orangefarbenes Pulver, das aus Alkohol umkrystallisiert wird.

178 *Michaelis und Willert, 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon*

0,1018 g gaben 16,7 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	18,2	18,3

Das 1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-4-azobenzol-5-pyrazolon kry-
stallisirt in orangerothern, feinen Nadelchen, schmilzt bei 179°
und löst sich in Alkohol, Eisessig, Natronlauge.

Das entsprechende *Azochlorpyrazol*,

in bekannter Weise vermittelt Phosphoroxychlorid erhalten,
bildet gut ausgebildete, rothbraune Krystalle und schmilzt
bei 152°.

0,3308 g gaben 0,1164 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	8,8	8,7

1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-antipyrin,

Das Nitrodiphenyl-5-pyrazolon vereinigt sich nur schwer
mit Jodmethyl, man wendet daher zur Darstellung des Anti-
pyrins am besten Dimethylsulfat an, indem man das Pyrazolon
mit einem Ueberschuss des Sulfates am Rückflusskühler kocht,
das Reactionsproduct in Wasser löst und mit Alkali fällt. Das
anfangs ölig ausfallende, beim Reiben erstarrende Antipyrin
wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,3642 g gaben 0,8653 CO₂ und 0,1507 H₂O.

0,1378 g „ 17,1 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	65,0	64,8
H	4,4	4,6
N	14,3	14,1

Das Antipyrin bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 178°
und ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Beim Er-

hitzen mit letzterem wird es ölig. Es ist ferner löslich in Säuren, aber sehr viel weniger basisch als das gewöhnliche Antipyrin. Gegen Eisenchlorid und salpetrige Säure verhält es sich wie dieses.

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{13}N_3O_3, HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in orangerothern Nadelchen und schmilzt bei 230° .

Jodwasserstoffsäures Salz, $C_{16}H_{13}N_3O_3, HJ$, wird aus der bei der Darstellung des Antipyrins erhaltenen Lösung des Sulfatmethylenes auf Zusatz von Jodkalium abgeschieden und bildet aus Alkohol umkrystallisirt gelbe Nadelchen, die warzenförmig zusammenhängen.

0,3002 g gaben 0,1662 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	30,0	29,9

Die *Nitrosoverbindung*,

wird durch Einleiten von salpetrigen Gasen in die Lösung des Antipyrins in Eisessig dargestellt, bis sich diese braun färbt. Alsdann giesst man die Eisessiglösung in Wasser und krystallisirt den abgeschiedenen grünen Körper aus Eisessig um.

0,1080 g gaben 16,7 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	17,3	17,4

Die Nitrosoverbindung bildet grüne Blättchen, färbt sich beim Erhitzen auf 215° dunkel und schmilzt bei 225° unter Aufschäumen. Sie ist in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich.

1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol,

Die Verbindung bildet, wie das Diphenyl-5-chlorpyrazol dargestellt, schwach gelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 105° und ist in Alkohol schwer, leicht in Aether löslich.

0,2428 g gaben 0,1965 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11,8	11,6

Jodmethylat, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)\text{ClN}_2\text{CH}_3\text{J}$, bildet mittelst Dimethylsulfat dargestellt dunkelgelbe Nadelchen und schmilzt bei 172°.

0,4154 g gaben 0,2189 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	28,6	28,4

1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-thiopyrin,

Das Thiopyrin wird wie die 3-Verbindung erhalten, durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Ausfällen mit Wasser gereinigt und bildet ein gelbbraunes Pulver, das bei 158° schmilzt.

0,2998 g gaben 0,6775 CO_2 und 0,1170 H_2O .

0,1106 g „ 13 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

0,3626 g „ 0,2693 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
C	61,8	61,9
H	4,1	4,3
N	13,4	13,6
S	10,3	10,2

Durch Nitriren des Diphenyl-5-thiopyrins in der bei der 3-Verbindung angegebenen Weise erhält man ein Dinitrodiphenyltrioxyd als gelbes Pulver, das sich bei 270° dunkel färbt und bei 285° zersetzt.

Platindoppelsalz, $[\text{C}_{16}\text{H}_{13}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$. Orangerothes Pulver, das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt.

0,470 g gaben 0,0870 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18,8	18,6

Jodmethylat, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 202°. Schwer löslich in Wasser.

0,3004 g gaben 0,1501 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	27,02	27,0

Trioxyd, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{SO}_3$. Hellgelbe Krystalle vom Schmelzpt. 300°.

0,1968 g gaben 0,1253 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
S	8,9	8,7

1-m-Nitrophenyl-3-phenyl-5-thiomethylpyrazol
(1-m-Nitro-3-phenyl-5-pseudothiopyrin),

Um diese Verbindung zu erhalten, wurde das Jodmethylat im luftverdünnten Raume so lange erhitzt, bis keine Abspaltung von Jodmethyl mehr zu bemerken war, und der flüssige Kolbeninhalt, der sich bei höherer Temperatur zersetzt, nach dem Erkalten und Erstarren aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2104 g gaben 0,1609 BaSO_4 .

0,9280 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	10,3	10,5
N	13,4	13,5

Das Nitrodiphenyl-5-pseudothiopyrin bildet gelbe, gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle und schmilzt bei 106°.

Das *Sulfon*, $C_{16}H_{13}(NO_2)N_2SO_2$, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in weissen, asbestartigen Nadeln.

0,5012 g gaben 0,3357 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	9,3	9,2

Es schmilzt bei 148° und löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser.