

75. R. Stoermer: Über das 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol.

[Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 24. Januar 1907.)

Vor drei Jahren habe ich¹⁾ angegeben, daß Pyrazolone durch Phosphortribromid bei höherer Temperatur in sehr guter Ausbeute zu Pyrazolen reduziert werden. Im weiteren Verfolg dieser Arbeit, die an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt wird, wurde die genannte Beobachtung an zahlreichen Pyrazolonen bestätigt gefunden, so daß diese Reduktionsmethode jetzt wohl als die bequemste Darstellungsweise von Pyrazolen angesehen werden darf. In einigen Fällen, bei denen die erhaltenen Produkte nicht völlig bromfrei waren, konnte dieser Übelstand durch den Zusatz von etwas gelbem oder rotem Phosphor beseitigt werden, was sich auch hinsichtlich der Ausbeute als vorteilhaft erwies. So erhält man aus dem gewöhnlichen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon (20 g) mit 1½ Mol.-Gew. Phosphortribromid unter Zusatz von 3–6 g amorphem Phosphor im Rohr bei 220° 70–80 % der theoretischen Ausbeute an reinem krystallinischem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol, wie Hr. P. Strassmann im hiesigen Institut feststellte.

Hr. O. Martinsen hat auf meine Veranlassung auch die 3-Pyrazolone in den Kreis der Untersuchung gezogen, die nach der trefflichen Methode von A. Michaelis und C. Mayer²⁾ jetzt leicht zugänglich geworden sind. Es zeigte sich aber, daß diese Verbindungen viel schwerer reduzierbar sind als die isomeren 5-Pyrazolone, und daß man die entstandenen Pyrazole immer durch etwas Brompyrazol verunreinigt erhält. Dieser Bromgehalt konnte indessen durch Behandeln der Substanz mit etwas Zinn und Salzsäure entfernt werden. So wurde aus reinem, einheitlichem 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon in leidlicher Ausbeute das 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol erhalten, dessen geringe, noch anhaftende Verunreinigungen durch Ausfällen mit Pikrinsäure aus ätherischer Lösung entfernt wurden. Das so aus dem Pikrat abgeschiedene reine 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol siedete konstant bei 263.5° (Faden i. D.) bei 762 mm Druck und bildete ein farbloses Öl von chinolinähnlichem Geruch.

0.1135 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1719 g Sbst.: 25.85 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1503 g Sbst.: 21.65 ccm N (8°, 769 mm). — 0.1939 g Sbst.: 27.8 ccm N (6°, 770 mm).

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3988 [1903].

²⁾ Diese Berichte **31**, 717 [1903].

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. C 75.95, H 6.3, N 17.7.

Gef. » 75.70, » 6.5, » 17.6, 17.7, 17.7.

Bei der Oxydation mit Permanganat lieferten 0.9 g dieses Pyrazols 0.7 g der von Claisen und Roosen¹⁾ beschriebenen 1-Phenylpyrazol-5-carbonsäure vom Schmp. 183°.

Das Platinsalz des Pyrazöls, schmolz stets, selbst aus der bromhaltigen Base dargestellt; bei 198—199° und bildete derbe, tafelförmige Krystalle, die nie Krystallwasser enthielten. Es wird am besten aus einem Gemisch von Alkohol und konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert.

0.1173 g Sbst.: 0.0314 g Pt.

$(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.86. Gef. Pt 26.74.

Das Goldsalz, das leicht ölig ausfällt, bildet, ebenfalls aus Alkohol-Salzsäure umkrystallisiert, kleine, sehr gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 124—125°.

Das Pikrat, aus Äther und dann aus Alkohol krystallisiert, bildet derbe Krystalle vom Schmp. 97—98°.

Das Jodmethylat, durch Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr dargestellt, bildet, aus Alkohol krystallisiert, in dem es ziemlich schwer löslich ist, ganz weiße, undeutlich federförmig verzweigte Krystalle, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei 256—257° schmelzen, im offenen Röhrchen sich dagegen, ohne zu schmelzen, verflüchtigen.

Das Jodäthylat schmilzt bei 208°.

Das beschriebene 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, und der Zweck dieser Zeilen war es, die noch bestehenden Widersprüche zu lösen.

Zuerst haben Knorr und Laubmann²⁾ die Verbindung aus ihrer 1-Phenyl-5-methyl-3.4-dicarbonsäure gewonnen, die aus Acetyl- bzw. Äthylidenacetessigester dargestellt war. Sodann haben Claisen und Roosen³⁾ das Pyrazol aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure erhalten, die aus Acetonoxalsäure und Phenylhydrazin bereitet war.

Endlich haben Bülow und Schlesinger⁴⁾ sich mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt und ihn aus der von ihnen auf anderem Wege dargestellten 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-3.4-dicarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung gewonnen.

Der Übersicht wegen seien die Angaben der betreffenden Forscher tabellarisch dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. **278**, 292 [1894].

²⁾ Diese Berichte **22**, 178 [1889]. ³⁾ Ann. d. Chem. **278**, 290 [1894].

⁴⁾ Diese Berichte **32**, 2891 [1899]; **33**, 3266 [1900].

	Siedepunkt der Base	Platinsalz Schmp.	Jod- methylat	Jod- äthylat
Knorr und Laubmann	262° bei 754 mm (Faden i. D.)	147° (+ 2 H ₂ O) lange Nadeln	—	—
Claisen und Roosen	254—255° b. 720 mm (Faden b. 200° i. D.) 260-261° b. 753 mm ¹⁾	149° (wasserhaltig) 171° (wasserfrei) hellgelbe Nadeln	296° kleine Täfelchen	208°
Bülow und Schlesinger	255—265°	198° (wasserfrei) derbe, gezackte Platten	287°	—
Stoermer und Martinsen	263.5° bei 762 mm (Faden i. D.)	198—199° (wasserfrei) derbe Tafeln	256—257°	208°

Bülow und Schlesinger (loc. cit.) haben nun ermittelt, daß das Knorr-Laubmannsche Pyrazol nicht einheitlich war, sondern 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol enthielt neben 1-Phenyl-5-methyl- und 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol, indem sie nachwiesen, daß die Dicarbonsäure, von der Knorr und Laubmann ausgingen, ein Gemenge dreier Säuren darstellt. Da nun nach den Angaben von Bülow und Schlesinger die Bildung ihrer 1-Phenyl-5-methyl-3,4-dicarbonsäure auf eindeutigen Wege erfolgt, so dürfte ihr daraus gewonnenes 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol, abgesehen von dem weiten Siedepunktsintervall, im wesentlichen rein gewesen sein, worauf der hohe Schmelzpunkt ihres Platinsalzes hindeutet. Da ferner das von mir mit Martinsen dargestellte 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol seiner Herkunft nach (aus ganz einheitlichem 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon) ebenfalls einheitlich sein mußte, so drängte sich mir die Vermutung auf, daß die Claisen-Roosensche Base doch etwas des isomeren 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols enthalten haben dürfte, da bei der Einwirkung von Acetonoxalsäure auf Phenylhydrazin sich die zugehörige 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure, wenn auch in geringer Menge neben der 5-Methyl-3-carbonsäure bildet²⁾ und die Destillation der Rohsäure, weil beide Carboxyle sich fast gleich leicht abspalten, zu einem Gemische führen mußte, in dem allerdings die 5-Methylbase stark vorgewaltet haben dürfte. Nur das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol liefert aber ein wasserhaltiges Platinsalz, das nach Andreocci³⁾, je nachdem, ein, zwei oder drei Moleküle Wasser enthält.

Als ich diese Bedenken Hrn. Geheimrat Claisen mitteilte, sandte er mir sofort die betreffenden, von Roosen angefertigten Präparate,

¹⁾ Ann. d. Chem. **295**, 315 [1897]. ²⁾ Ann. d. Chem. **278**, 288.

³⁾ Diese Berichte **24**, Ref. 648, 955 [1891].

vor allem das Platinsalz und das Jodmethylat mit der Bitte, sie nachzuprüfen und mit meinen zu vergleichen. Die Untersuchung des Platinsalzes (Schmp. 149°), von dem eine ausreichende Menge vorhanden war, ergab folgendes:

Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und konzentrierter Salzsäure fiel zuerst eine ziemlich große Menge langer, braunroter Nadeln aus, die bei 152° schmolzen (A), danach neben denselben Nadeln derbe Tafeln, die zuerst bei 172°, bei nochmaligem Umkrystallisieren bei 195° schmolzen (B). Der Anteil A wurde mit Natronlauge behandelt und ergab ein Öl, das beim Impfen mit einem Kryställchen von reinem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol sofort völlig erstarrte und nun ohne weitere Reinigung bei 35° (statt 37°) schmolz. Die braunroten, langen Nadeln stellten also das Platinsalz dieses 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols dar, das krystallwasserhaltig bei 152—153° schmelzen soll.

Der kleinere Anteil B stieg im Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren auf 197° und ergab bei der Mischprobe mit dem reinen Platinsalz meines 1-Phenyl-5-methyl-pyrazols keine Depression des Schmelzpunkts. Beim Behandeln mit Natronlauge wurde ein Öl in Freiheit gesetzt, das beim Impfen mit obiger 3-Methylbase nicht erstarrte und durch Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr ins Jodmethylat verwandelt wurde. Nach Zusatz eines Tropfens schwelliger Säure wurde es aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte so anscheinend Täfelchen, die bei genauerer Betrachtung unter der Lupe sich als un-
deutlich federförmig verzweigte, weiße Kryställchen zu erkennen gaben und genau denselben äußeren Habitus darboten, wie das Jodmethylat des reinen 1-Phenyl-5-methyl-pyrazols. Der Schmelzpunkt lag bei 255—256° im zugeschmolzenen Röhrchen, während unter denselben Bedingungen mein Jodmethylat bei 256—257° schmolz. Eine Mischprobe ergab wiederum keine Depression. Ein Vergleich dieses so gewonnenen Jodmethylats mit dem mir übersandten, von Roosen dargestellten Präparat ergab nun keine Verschiedenheit, sondern völlige Übereinstimmung. Der von Roosen angegebene Schmp. 296° konnte niemals beobachtet werden, in einem offenen Schmelzpunkt Röhrchen war bei dieser Temperatur die ganze Substanz, ohne vorher zu schmelzen, schon verflüchtigt; wurde das Röhrchen zugeschmolzen, so schmolz die Substanz bei 256—257° unter Aufschäumen. Eine Mischprobe des Roosenschen Jodmethylats mit meinem ergab wiederum keine Depression. Damit ist wohl die Identität beider Körper und zugleich die Reinheit des Claisen-Roosenschen Jodmethylats bewiesen, sowie, daß der angegebene Schmp. 296° auf einen Irrtum Roosens beruhen muß. Es wurde bei dieser Gelegenheit

durch vergleichende Versuche festgestellt, daß das Jodmethylat des 1-Phenyl-5-methyl-pyrazols in Alkohol erheblich viel schwerer löslich ist, als das des isomeren 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols, das sich schon in der Kälte leicht löst, sowie, daß das Chloroplatinat der ersteren Base leichter in Alkohol-Salzsäure löslich ist, als das der letzteren. So erklärt es sich, daß das Claisen-Roosensche Platinsalz vom Schmp. 149° der Hauptmenge nach aus dem Platinat des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols besteht, während das Basengemenge, von dem dabei ausgegangen wurde, sicher der Hauptmenge nach 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol enthielt. Was das Jodäthylat betrifft, so schmilzt das aus meinem reinen 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol dargestellte bei 208° unter Aufschäumen, genau entsprechend den Angaben von Claisen und Roosen, und gerade so, wie das zum Vergleich mit übersandte Präparat.

Rostock, im Januar 1907.

76. R. Stoermer: Berichtigung zu meiner Abhandlung über die Synthese von Aldehyden und Ketonen aus asymm. disubstituierten Äthylenglykolen und deren Äthern¹⁾.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 24. Januar 1907.)

Ich hatte angegeben, daß beim Erhitzen von Phenoxy-ditolyl-äthylen mit alkoholischem Kali auf 240° neben der entsprechenden Äthoxyverbindung auch Di-*p*-tolyl-äthylen, $(C_7H_7)_2C:CH_2$, entstehe, das mein Mitarbeiter Hr. Sibbern-Sibbers als Öl vom Sdp. 186° bei 20 mm Druck isoliert und außer durch die Analyse durch die Überführung in Ditolylketon und dessen Oxim identifiziert hatte. Hr. Prof. Bistrzycki war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß dies früher als Öl beschriebene Äthylen von ihm²⁾ fest erhalten worden sei und bei 61° schmelze. Eine von mir sofort angestellte Nachprüfung des Sibbersschen Präparats ergab, daß es beim Impfen mit einer mir freundlichst von Hrn. Bistrzycki überlassenen Probe seines festen Ditolyläthylens zwar nicht erstarrte, wohl aber beim Abkühlen in einer Kältemischung. Die dabei gewonnenen Krystalle schmolzen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei $26-27^{\circ}$, die Menge war aber zu gering, um eine größere Anzahl von Krystallisationen damit vorzunehmen. Während das obige Produkt auf Per-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2288 [1906].

²⁾ Diese Berichte **38**, 840 [1905].