

bei 119—120°. Er ist gut löslich in Alkohol und Eisessig, dagegen sehr schwer löslich in Chloroform, Aether, Ligroin und Wasser.

$C_{12}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 62.06, H 5.17, N 12.32.

Gef. • 62.66, • 5.80, » 12.32.

Da der Ester deutlich sauer reagirt, so wurde derselbe, in der Hoffnung, ein Salz zu erhalten, in alkoholischer Lösung mit Cinchonin zusammengebracht. Man erhält auf diese Weise allerdings ein schön krystallisirendes Salz, aus dem sich durch Säuren der Ester wieder in Freiheit setzen lässt; eine Trennung in optisch active Componenten war aber nicht zu erzielen.

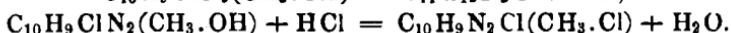
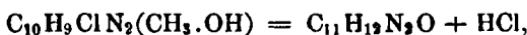
Bei diesen Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Früstück unterstützt.

423. A. Michaelis und H. Behn: Ueber das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlor- und -5-Brom-Pyrazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Der ersten Mittheilung¹⁾ über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol haben wir zunächst hinzu zu fügen, dass die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenylmethylpyrazolon und auf Antipyrin auch beim einfachen Erhitzen am Steigrohr erfolgt und dabei fast ebenso gute Ausbeuten als im Einschmelzrohr erhalten werden. Bezuglich der Ueberführung des Chlormethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, das man wohl einfacher als Antipyrinchlorid bezeichnet, in Antipyrin, hat sich ferner ergeben, dass diese bei Anwendung von Alkali besser in alkoholischer Lösung ausgeführt wird, da dann auch bei einem Ueberschuss von Alkali keine weitergehende Veränderung unter Auftreten des Geruches nach Carbylamin erfolgt, wie dies leicht in wässriger Lösung geschieht. Man kann auch das Jodmethylat des genannten Chlorpyrazols so leicht in Antipyrin überführen. Bezuglich der Umlagerung des Ammoniumhydroxyds, $C_{10}H_9ClN_2(CH_3.OH)$, in Antipyrin bemerken wir ferner, dass hierbei die frei werdende Salzsäure sich nicht mit dem gebildeten Antipyrin vereinigt, sondern sich mit dem noch nicht veränderten Ammoniumhydroxyd unter Bildung des Chlorids umsetzt. Die Reaction erfolgt also nach den Gleichungen:



¹⁾ Michaelis und Pasternack, diese Berichte 32, 2398.

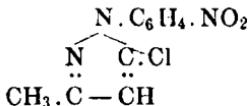
Der Rückstand, den man beim Eindampfen des Ammoniumhydroxyds erhält, hat daher wohl die Zusammensetzung des salzsäuren Antipyrins, besteht aber in der That aus gleichen Molekülen Antipyrin und Antipyrinchlorid. Dieselben lassen sich leicht durch siedendes Toluol trennen, in welchem sich das Antipyrin löst, während das Antipyrinchlorid zurückbleibt.

Wir fügen ferner hinzu, dass der Siedepunkt des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols bei 272° liegt, wenn sich die Quecksilbersäule ganz im Dampf befindet. Von den weiteren Derivaten desselben haben wir die Nitro- und Amido-Verbindungen untersucht.

Nitrirung des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.

Durch Auflösen des Chlorpyrazols in rauchender Salpetersäure wird dasselbe in ein Gemisch der Mononitro- und Dinitro-Verbindung übergeführt. Man verfährt am besten in folgender Weise: Je 5 g des Chlorpyrazols werden langsam unter Kühlung in 25 g rauchender Salpetersäure eingegossen; das sich durch die eintretende Reaction erwärmende Gemisch wird 4—7 Minuten sich selbst überlassen und dann in viel kaltes Wasser gegossen. Die sich ausscheidende gelbliche, voluminöse Masse wird ausgewaschen, getrocknet und mit concentrirter Salzsäure in der Kälte längere Zeit behandelt. Dadurch geht die gebildete Mononitroverbindung völlig in Lösung, während die Dinitroverbindung zurückbleibt. Letztere wird durch ein Asbestfilter abfiltrirt und aus der sauren Lösung die Mononitroverbindung durch Wasser gefällt.

1-Mononitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



Die wie oben angegebene erhaltene Verbindung wird durch Umlustrallisiren aus verdünnten Alkohol leicht in reinem Zustand erhalten. Durch Anwendung geringerer Mengen rauchender Salpetersäure oder nur von gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure gelingt es nicht, nur die Mononitroverbindung (ohne die Dinitroverbindung) zu gewinnen. Es ist dies jedoch vermittelst Salpeterschwefelsäure in folgender Weise möglich: 1 Mol.-Gew. Salpetersäure, in Form der gewöhnlichen concentrirten Salpetersäure, deren Gehalt an reiner Säure bestimmt worden ist, versetzt man mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure und trägt die Mischung langsam in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. des Chlorpyrazols in der 10-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure ein. Das warm gewordene Gemisch wird zur Vervollständigung der Reaction $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasser-

bade erhitzt und dann in viel kaltes Wasser gegossen, worauf sich die Nitroverbindung ausscheidet, die vollständig in concentrirter Salzsäure löslich ist. Es genügt daher, die abgeschiedene Verbindung aus verdünntem Alkohol umzukristallisiren.

Das Mononitrophenyl-methyl-chlorpyrazol bildet lange, dünne, weisse Nadeln, die trocken eine weisse, verfilzte Masse darstellen. Es schmilzt bei 101°.

0.2051 g Sbst.: 30.3 ccm N (8.5°, 763 mm). — 0.1670 g Sbst.: 0.0993 g AgCl.

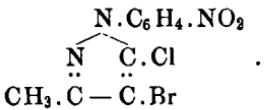
$C_{10}H_8N_3O_2Cl$. Ber. N 17.68, Cl 14.94.

Gef. » 17.87, » 14.69.

Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und, wie schon angegeben, als schwache Base auch löslich in concentrirter Salzsäure.

Um festzustellen, ob die Nitrogruppe in den Benzolkern oder in den Pyrazolkern eingetreten sei, wurde einerseits das Nitrophenyl-methylchlorpyrazol bromirt, andererseits das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-brompyrazol nitriert. Die Identität beider Verbindungen ergab unzweifelhaft, dass die Nitrogruppe in den Benzolrest eingetreten war. Während also beim Nitriren des Antipyrins die Nitrogruppe in den stickstoffhaltigen Kern bei 4 eintritt und auch das Phenylmethyl-chlorpyrazol an dieser Stelle leicht chlorirt und bromirt wird, tritt beim Nitriren des genannten Chlorpyrazols die Nitrogruppe immer in den Benzolkern.

1-Nitrophenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol,



Zur Bromirung der Nitroverbindung versetzt man die ätherische Lösung derselben mit Brom im Ueberschuss, erwärmt kurze Zeit und schüttelt mit Natronlauge bis zur Entfärbung. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann die neue Verbindung in weissen Nadeln, die aus Alkohol umkristallisiert werden.

0.2058 g Sbst.: 0.2168 g Chlor-Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0288 g.

$C_{10}H_7N_3O_2ClBr$. Ber. Br 25.27, Cl 11.21.

Gef. » 25.15, » 11.41.

Das Nitrophenylbromchlorpyrazol stellt feine, weisse Nadeln vom Schmp. 152.5° dar und ist löslich in Alkohol und Aether, sowie, wenn auch nur schwer, in warmer, concentrirter Salzsäure.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, indem man das von Michaelis und Pasternack beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol nitriert und zwar in derselben Weise, wie oben beim

Mononitrophenylmethylchlorpyrazol angegeben ist, in schwefelsaurer Lösung, durch die berechnete Menge von Salpetersäure. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol schmolz die so dargestellte Substanz bei 152.5° und stimmte auch in allen anderen Eigenschaften mit der durch Bromirung des Nitrochlorpyrazols erhaltenen Verbindung überein.

0.1971 g Sbst.: 0.2065 g Chlor-Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0274 g.

$C_{10}H_7N_3O_2ClBr$. Ber. Br 25.27, Cl 11.21.
Gef. » 24.98, » 11.39.

Es war nun noch zu entscheiden, in welcher Stellung sich die Nitrogruppe zum Pyrazolkern befindet. Hierzu schlugen wir zuerst den einfacheren Weg ein, die durch Reduction der Nitroverbindung erhaltene Amidoverbindung mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaction in das Bromphenyl-methyl-chlor-pyrazol überzuführen, das als *p*-Verbindung, wie aus der folgenden Mittheilung zu ersehen, bekannt ist. Es gelang aber so nicht, eine einheitliche Bromverbindung zu erhalten. Es resultierte zwar immer ein gut krystallisirendes und mit Wasserdämpfen flüchtiges Bromphenylpyrazol, dessen Schmelzpunkt aber zwischen 65° und 75° lag und auch durch wiederholtes Umkristallisiren nicht constant wurde. Wir mussten daher den umständlicheren Weg einschlagen, sämmtliche drei Nitrophenylmethylchlorpyazole synthetisch darzustellen.

1-*m*-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,
 $C_6H_4^{NO_2}N_2C_3H(C_2H_5)Cl⁽¹⁾$
 $C_6H_4^{NO_2}N_2C_3H(C_2H_5)Cl⁽³⁾$.

Beim Erwärmen von *m*-Nitrophenylhydrazin mit Acetessigester auf dem Wasserbade entsteht das schon von Bischler und Brodsky¹⁾ erhaltene Hydrazon in hübschen, hellgelben Kryställchen, die bei 117—118° schmelzen. Wurde dasselbe im Oelbad auf 140—150° erhitzt, so entwich unter Aufschäumen Alkohol, und nach Verlauf einer Stunde war die Umwandlung in das Pyrazolon beendet, das aus Eisessig umkristallisiert wurde.

Das Pyrazolon bildet ein gelbes Pulver, schmilzt bei 185°, ist fast unlöslich in Wasser und in Aether, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Es ist ferner in wässrigem Alkali löslich und wird durch Säuren unverändert gefällt.

0.2218 g Sbst.: 0.4447 g CO_2 , 0.0875 g H_2O .

$C_{10}H_9N_3O_3$. Ber. C 54.79, H 4.11.
Gef. » 54.68, » 4.37.

Durch Erhitzen dieses Pyrazolons mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid auf 150° wurde das Chlorpyrazol, jedoch nur mit einer Ausbeute von 20—30 pCt. erhalten. Das Chlorpyrazol schied sich beim Ein-

¹⁾ Diese Berichte 22, 2814.

giessen des tiefvioletten Rohrinhaltes in Wasser krystallinisch aus, wurde mit warmem Aether aufgenommen und durch Schütteln der Lösung mit Natronlauge von unverändertem Pyrazol befreit. Den Verdampfungsrückstand lösten wir zur weiteren Reinigung in concentrirter Salzsäure, fällten das Filtrat mit Wasser und krystallisirten den Niederschlag aus Alkohol um.

Das *m*-Nitrophenylmethylchlorpyrazol bildet weisse, feine Nadeln und schmilzt bei 103°.

0.2175 Sbst.: 0.1295 g Ag Cl.

$C_{10}H_8N_3ClO_2$. Ber. Cl 14.94. Gef. Cl 14.72.

Obgleich dieses Pyrazol dem durch Nitrirung des Phenylmethylpyrazols erhaltenen sehr ähnlich war, konnte es doch mit demselben nicht identisch sein, da die aus beiden erhaltenen Monobromderivate einen ganz verschiedenen Schmelzpunkt besassen. Durch Bromirung der *m*-Nitroverbindung in ätherischer Lösung entstand ein Bromderivat, das in weissen Nadeln krystallisierte und bei 170° schmolz.

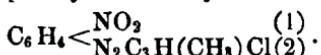
0.2163 g Sbst.: 0.2296 g Chlor-Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0305 g.

$C_{10}H_8N_3O_2ClBr$. Ber. Br 25.27, Cl 11.21.

Gef. » 25.33, » 11.52.

Da nun das oben beschriebene Monobromderivat bei 152.5° schmolz, so konnte das durch Nitrirung erhaltene Chlorpyrazol die Nitrogruppe nicht in der *m*-Stellung enthalten.

1-*o*-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



Beim Zusammenbringen von 1 Mol. *o*-Nitrophenylhydrazin mit 1 Mol. Acetessigester und Erhitzen im Wasserbade entsteht direct das Pyrazolon als braune, zähflüssige Masse. Um dasselbe krystallisiert zu erhalten, versetzt man die Eisessiglösung mit so viel Wasser, dass eben eine Trübung entsteht, und überlässt dieses Gemisch so lange sich selbst, bis sich feine Nadeln abgeschieden haben. Setzt man nun weiter Wasser hinzu, so scheidet sich die Verbindung nicht ölig, wie es sonst der Fall sein würde, sondern in hübschen, orangefarbenen Nadeln aus.

0.2378 g Sbst.: 0.4754 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

$C_{10}H_9N_3O_3$. Ber. C 54.79, H 4.11. •

Gef. » 54.52, » 4.47.

Das Pyrazolon schmilzt schon bei 51°. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid gab dasselbe ein Chlorpyrazol, das wie bei der *m*-Verbindung angegeben gereinigt wurde, bei 105.5° schmolz und feine, weisse Nadeln bildete.

0.1572 g Sbst.: 0.0960 g Ag Cl.

$C_{10}H_8N_3O_2Cl$. Ber. Cl 14.94. Gef. Cl 15.10.

Durch Bromirung dieses Nitrochlorpyrazols wurde eine Mono-Bromverbindung erhalten, die bei 123° schmolz und in derben, weissen Nadeln krystallisierte.

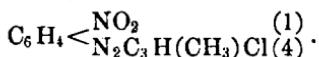
0.1495 g Sbst.: 0.1556 g Chlor-Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0210 g.



Gef. » 25.24, » 11.07.

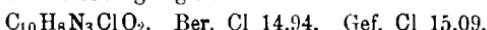
Danach war beim Nitrieren des Phenylmethylchlorpyrazols auch die Orthoverbindung nicht entstanden.

1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



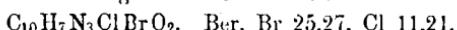
Das entsprechende Pyrazolon ist schon von Altschul¹⁾ erhalten. Es ergab ein Chlorpyrazol, das in feinen, weissen Nadeln krystallisiert und bei 101° schmolz.

0.2463 g Sbst.: 0.1503 g AgCl.



Beim Bromiren dieses Nitrochlorpyrazols wurde eine Monobromverbindung vom Schmp. 152.5° erhalten.

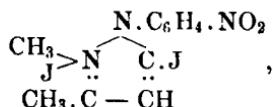
0.2498 g Sbst.: 0.2612 g Chlor-Brom-Silber.



Gef. » 25.04, » 11.30.

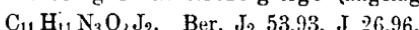
Danach war ohne Zweifel beim Nitrieren des Phenylmethylchlorpyrazols die *p*-Nitroverbindung gebildet worden, während theoretisch ebenso gut die *m*-Nitroverbindung zu erwarten gewesen wäre.

Durch Erhitzen des *p*-Nitrophenylmethylchlorpyrazols mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl auf 125° während sechs Stunden entsteht das Jodmethylat,



sodass also gleichzeitig Jodmethyl angelagert und Chlor durch Jod ersetzt wird. Doch erfolgt die Anlagerung nie quantitativ. Das Rohproduct wird durch Ausziehen mit heissem Aether von unverändertem Nitrochlorpyrazol befreit und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert.

0.2319 g Sbst.: 0.2304 g AgJ (Gesammt-Jod). — Glühverlust im Chlorstrom 0.0903 g. — 0.2031 g Sbst.: 0.1020 g AgJ (angelagertes Jod).



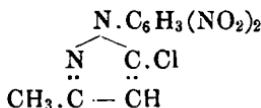
Gef. » 53.68, » 27.13.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1853.

Das Jodmethylat bildet glänzende, gelbe Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 229° und ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Chloroform.

Wir hatten diese Verbindung dargestellt in der Hoffnung, vermittelst derselben ein im Benzolkern nitritires Antipyrin zu erhalten. Leider gelang dies jedoch (wenigstens bis jetzt) nicht, weder durch Einwirkung von Kalilauge, noch durch Silberoxyd. Es wurden immer nur unkristallinische, harzige Stoffe erhalten, aus denen sich ein einheitlicher Körper nicht isoliren liess. Es ist dies um so auffallender als sich aus dem Jodmethylat des *p*-Bromphenylmethylchlorpyrazols und aus dem Jodmethylat der Carbonsäure des Phenylmethylchlorpyrazols glatt substituirte Antipyrine erhalten lassen¹⁾.

1-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



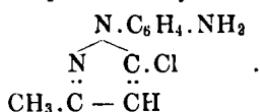
Diese Verbindung bleibt, wie oben angegeben, beim Behandeln der Einwirkungsprodukte von rauchender Salpetersäure auf Phenylmethylchlorpyrazol mit Salzsäure zurück und wird durch Ausziehen mit warmem Alkohol und Umkristallisiren des Rückstandes aus Toluol gereinigt.

0.1500 g Sbst.: 24.2 ccm N (30, 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}$. Ber. N 19.82. Gef. N 19.99.

Das Dinitrochlorpyrazol bildet kurze, glänzende, schwach gelbliche Nadeln und schmilzt bei 181°. Die Stellung der Nitrogruppen ergab sich aus dem Verhalten des entsprechenden Diamidophenylmethylchlorpyrazols. Dieses lieferte sowohl mit salpetriger Säure einen dem Bismarckbraun ähnlichen Farbstoff, als auch mit *p*-Phenyldiamin oxydirt ein intensives Toluylenblau, das beim Kochen in Toluylenrot überging. Daraus geht hervor, dass die beiden Nitrogruppen sich zu einander in *m*-Stellung oder zu dem Pyrazolring in *p*- und *o*-Stellung befinden.

1-*p*-Aminophenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol,

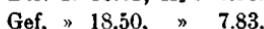


Das Mononitrophenylmethylchlorpyrazol lässt sich leicht durch Schwefelammonium oder besser durch Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden Amin reduciren. Man trägt zu diesem Zweck in die

¹⁾ Siehe die folgenden Mittheilungen.

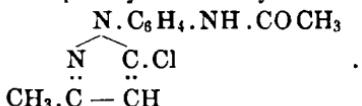
gelbe Lösung der Nitroverbindung in concentrirter Salzsäure bis zur Entfärbung Zinn ein, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Alkali und schüttelt das Amin mit Aether aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet dasselbe weisse, glänzende Tafeln, die beim Trocknen im Exsiccator zu einer unscheinbaren, glasartigen Masse zusammensintern, indem 1 Mol. Krystallwasser entweicht.

0.1205 g Sbst.: 18.4 ccm N (12°, 776 mm). — 0.2259 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 80° 0.0177.



Das krystallisierte Amin sintert bei 62° unter Wasserabgabe zusammen und schmilzt bei 76—78°. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und verdünnten Säuren.

1-p-Acetylaminophenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol,



Die Verbindung wird leicht erhalten, indem man das Amin in Essigsäureanhydrid löst, kurze Zeit kocht und mit Wasser fällt. Es scheidet sich dann eine weisse, gallertartige Masse aus, die aus Aether umkristallisiert wird. Man erhält so einen weissen, krystallinischen Körper, der lufttrocken 2 Mol. Wasser enthält. Das Wasser wird im Vacuumexsiccator theilweise, beim Erhitzen auf 80—85° vollständig abgegeben, indem eine glasartige Masse hinterbleibt.

0.1657 g lufttrockne Sbst.: 20.7 ccm N (9°, 740 mm).

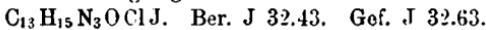


0.1881 g wasserf. Sbst.: 26.2 ccm N (9.5°, 753 mm).



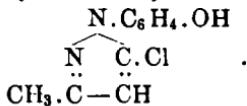
Die Acetylverbindung vereinigt sich bei 4-stündigem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl auf 110° mit diesem zu einem Jodmethylat, das mit Aether abgeschieden und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkristallisiert wird.

0.1725 g Sbst.: 0.1042 g AgJ.



Es bildet farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln, die bei 171° schmelzen. Es gelang auch hier nicht, diese Verbindung in ein Antipyrinderivat überzuführen.

1-p-Oxyphenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol,



Die Ueberführung des Amins vermittelst Diazotiren in das Phenol ist mit Schwierigkeiten verknüpft und die Ausbeute sehr von Zufällig-

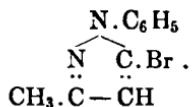
keiten abhängig. Man verfährt am besten in folgender Weise: In die saure, stets unter 0° zu haltende Lösung des Amins, wird genau die berechnete Menge Natriumnitrit, in Wasser gelöst, langsam und unter Umrühren eingetragen, das Ganze eine halbe Stunde sich selbst überlassen und so lange Luft hindurch gesogen, bis die nicht in Reaction getretene, salpetrige Säure entfernt ist. Man übersättigt mit Natronlauge, filtrirt von dem ausgeschiedenen, unveränderten Amin ab und neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure. Das Phenol scheidet sich dann ab und wird aus Alkohol umkristallisiert.

0.1411 g Sbst.: 16 ccm N (10°, 753 mm). — 0.1667 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.2401 g Sbst.: 0.1651 g AgCl.

C₁₀H₉N₂ClO. Ber. C 57.55, H 4.81, N 13.42, Cl 17.02.
Gef. • 57.82, » 4.84, » 13.45, » 17.02.

Das Phenol bildet hübsche, glänzende, gelbe Blättchen, schmilzt bei 145.5° und löst sich schwer in Wasser, leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien (auch in Ammoniak).

1-Phenyl-3-methyl-5-brom-pyrazol,



Die Verbindung wird erhalten, indem man 1 Mol.-Gew. Phenylmethylpyrazolon mit 1½ Mol.-Gew. Phosphoroxybromid 12 Stdn. lang im zugeschmolzenen Rohr auf 125° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und das Brompyrazol mit Aether ausgeschüttelt oder besser mit Wasserdämpfen überdestilliert.

Es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 279°, bezw. 287°, wenn der Quecksilberfaden sich ganz im Dampf befindet; Sdp. 153° bei 15 mm Druck. Spec. Gewicht bei 8° 1.4408. Es hat einen ähnlichen Geruch wie das Chlorpyrazol und verhält sich gegen Säuren wie dieses. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Fall 68 p.Ct.

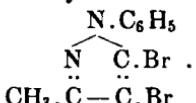
0.1289 g Sbst.: 0.1024 g AgBr. — 0.2534 g Sbst.: 0.2001 g AgBr. — 0.1028 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 769 mm). — 0.2435 g Sbst.: 25.0 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1875 g Sbst.: 0.3467 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.2061 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

C₁₀H₉N₂Br. Ber. C 50.63, H 3.79, N 11.81, Br 33.75.
Gef. • 50.42, 50.83, » 3.81, 4.00, » 11.99, 11.88, • 33.59.

Statt des Phosphoroxybromids kann man auch das leichter zugängliche Phosphortribromid anwenden, mit dem man das Pyrazolon 10 Stdn. lang auf 140—150° erhitzt, wobei sich eine reichliche Menge amorpher Phosphor ausscheidet, doch ist die Ausbeute so geringer. Eine ganz andere Darstellungsmethode beruht darauf, das Phenylmethylchlorpyrazol mit Bromäthyl im zugeschmolzenen Rohr zu er-

hitzen. Während das genannte Pyrazol mit Jodäthyl das Jodäthylat des Phenylmethyljodpyrazols bildet, tritt beim Erhitzen mit Bromäthyl nur das Bromatom an Stelle des Chloratoms, ohne dass sich das Bromäthyl mit dem gebildeten Brompyrazol vereinigt. Zur Darstellung erhitzt man das Chlorpyrazol mit überschüssigem Bromäthyl 10 Stdn. lang auf 150°, destilliert den dunkel gefärbten Rohrinhalt und schliesst den über 265° siedenden Anteil, welcher noch etwas Chlorpyrazol enthält, nochmals mit Bromäthyl ein. Geht der Rohrinhalt bei der Destillation dann noch zu niedrig über, so ist die Operation eventuell nochmals zu wiederholen.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibrompyrazol,



Das Dibrompyrazol entsteht immer als Nebenproduct bei der Einwirkung von Phosphoroxybromid auf Phenylmethylpyrazolon und wird leicht erhalten, indem man eine ätherische Lösung des Monobrompyrazols mit Brom versetzt.

0.1113 g Sbst.: 0.1321 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.50.

Das Dibrompyrazol bildet weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 92° und löst sich in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln und auch noch in concentrirter Salzsäure.

Halogenmethylate des Phenylmethylbrompyrazols.

Das Jodmethyle, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\cdot\text{J}$, durch Erhitzen des Brompyrazols mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° erhalten, bildet weisse Nadeln, die bei 233° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0.2863 g Sbst.: 0.1791 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{BrJ}$. Ber. J 33.50. Gef. J 33.80.

Ein Perjodid, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{BrJ}_5$, scheidet sich auf Zusatz von Jodlösung zu einer Lösung des Jodmethylets als dunkles Oel aus, das beim Abkühlen erstarrt. Es krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in glänzenden, schwarzen Schuppen, die aber leicht etwas weniger Jod enthalten, und schmilzt bei 57°.

Das Brommethyle, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\cdot\text{Br}$, bildet sich entweder durch Erhitzen des Phenylmethylbrompyrazols mit überschüssigem Brommethyle auf 100—110° oder durch Einwirkung von Phosphoroxybromid auf Antipyrin, die ganz wie die Einwirkung des Phosphoroxychlorids verläuft. Das Brommethyle bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 218° unter Zersetzung. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

0.2500 g Sbst.: 0.1425 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 24.09. Gef. Br 24.25.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Brommethylats in Eisessig mit einer eben solchen Lösung von Brom, so scheiden sich orangegelbe Krystalle des Bromids, $C_{10}H_9N_2Br \cdot CH_3Br \cdot Br_2$, aus, die leicht Brom abgeben und bei 146° schmelzen.

Das Chlormethylat, $C_10H_9N_2Br$, $CH_3 \cdot Cl$, aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber erhalten, bildet farblose Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum wasserfrei sind und bei 214° unscharf schmelzen. Es ist sehr hygroskopisch.

0.2540 g Sbst.: 0.1265 g AgCl.

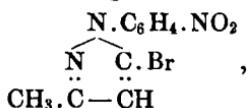
$C_{11}H_{12}N_2BrCl$. Ber. Cl 12.34. Gef. Cl 12.31.

Durch alkoholische Kalilauge oder durch Silberoxyd werden diese Halogenalkylverbindungen ebenso wie die des Phenylmethylchlorpyrazols in Antipyrin (im letzteren Falle neben Brommethylat) übergeführt.

Nitroderivate des Phenylmethylbrompyrazols.

Die Nitrierung des Brompyrazols wird ganz entsprechend der des Chlorpyrazols ausgeführt und auch ganz so, wie dort angegeben, die Mononitroverbindung durch ihre Löslichkeit in Salzsäure von der Dinitroverbindung getrennt.

Die Mononitroverbindung,

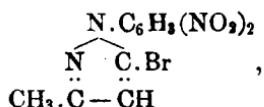


bildet lange, dünne Nadeln, die bei 104.5° schmelzen und die Löslichkeitsverhältnisse der entsprechenden Chlorverbindung zeigen.

0.2578 g Sbst.: 82.9 ccm N (13°, 754 mm).

$C_{10}H_8N_3O_2Br$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.95.

Die in concentrirter Salzsäure unlösliche Dinitroverbindung.



wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und bildet weißgelbe Nadeln, die bei 185.5° schmelzen.

0.1260 g Sbst.: 17.9 ccm N (14.5°, 776 mm).

$C_{10}H_7N_1O_4Br$. Ber. N 17.12. Gef. N 16.99.

Reduction der Phenylmethylhalogenpyrazole.

Während man sowohl das Brom- als auch das Chlor-Pyrazol in alkoholischer Lösung durch Natrium leicht zu einem Phenylmethyl-pyrazolin reduzieren kann, ist es schwieriger, dieselben in Phenyl-

methylpyrazol überzuführen. Am leichtesten gelingt die Reduction des Phenylmethylbrompyrazols, da dies schon durch Zinkstaub und Salzsäure völlig in das bromfreie Pyrazol übergeht. Man löst dazu das Brompyrazol in überschüssiger, concentrirter Salzsäure und trägt nach und nach unter Erwärmung auf dem Wasserbade etwa doppelt so viel Zinkstaub ein, als man Brompyrazol anwandte, mit der Vorsicht, dass der Zinkstaub untersinkt und nicht mit dem Schaum an die Oberfläche gehoben wird. Nach einer Stunde etwa ist die Reduction beendet; man übersättigt mit Alkali und schüttelt das Pyrazol mit Aether aus oder treibt es mit Wasserdämpfen über. Das Pyrazol schmolz bei 36.5° und siedete bei 253°.

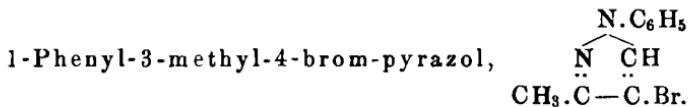
0.2783 g Sbst.: 0.7729 g CO₂, 0.1626 g H₂O.

C₁₀H₁₀N₂. Ber. C 75.95, H 6.32.

Gef. » 75.74, » 6.48.

7 g des Brompyrazols und 14 g Zinkstaub lieferten so 4.5 g Phenylmethylpyrazol (ber. 4.66 g).

Schwieriger ist die Reduction des bei Weitem leichter zugänglichen Phenylmethylchlorpyrazols; 20 g desselben waren, in concentrirter Salzsäure gelöst, auch bei Anwendung von 80 g Zinkstaub nur zum Theil reducirt. Eine Trennung des Pyrazols von noch anhängendem Chlorpyrazol ist annähernd möglich, indem man durch die salzaure Lösung Wasserdampf leitet, wobei zuerst das Chlorpyrazol übergeht. Viel besser gelingt die Reduction durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor. Das Chlorpyrazol wird zu diesem Zwecke mit der gleichen Menge rothen Phosphors und der vierfachen Gewichtsmenge 20-proc. Jodwasserstoffsäure 10 Stunden auf 170 — 180° im Einschmelzrohr erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man den Rohrinhalt mit Alkali und destillirt mit Wasserdampf. Man erhält so eine quantitative Ausbeute an reinem Phenylmethylpyrazol.



Versetzt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylmethylpyrazol in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, so verschwindet die Farbe des Broms, während sie auch bei einem geringen Ueberschuss bleibt. Das entstandene Brompyrazol lässt sich leicht durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern gewinnen. Es ergab sich als reines Phenylmethylbrompyrazol.

0.2450 g Sbst.: 0.1914 g AgBr.

C₁₀H₉N₂Br. Ber. Br 33.75. Gef. Br 33.69.

Dasselbe siedet bei 311 — 313° und hatte ein spec. Gewicht von 1.4575 bei 8°. Danach ist es von dem oben beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-5-brompyrazol ganz verschieden und muss deshalb das Brom-

atom in Stellung 4 enthalten, da für dasselbe kein anderer Platz im Pyrazolring übrig bleibt. In diesem muss es aber enthalten sein, da durch weitere Bromirung das oben beschriebene Dibrompyrazol vom Schmp. 92° entsteht. Es löst sich wie die isomere Verbindung in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

Rostock, 10. August 1900.

424. A. Michaelis und G. Schwabe: Ueber das 1-p-Brom-phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Ebenso wie das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon lassen sich zahlreiche andere Pyrazolone durch Phosphoroxychlorid in Chlorpyrazole überführen. Im hiesigen chemischen Institut sind so bereits Mono-methyl- und Dimethyl-Chlorpyrazol, Phenyldimethylchlorpyrazol, Phenylmethyläthylchlorpyrazol u. A. erhalten worden. In der folgenden Mittheilung beschreiben wir ein im Phenylrest bromirtes Phenylmethylchlorpyrazol, das sich nur synthetisch erhalten lässt, da beim Bromiren des Phenylmethylchlorpyrazols das Brom immer in den Pyrazolring eintritt.

Das zur Darstellung des Bromphenylmethylchlorpyrazols nötige *p*-Bromphenylmethylpyrazolon lässt sich leicht durch Condensation von *p*-Bromphenylhydrazin¹⁾ mit Acetessigester erhalten, ganz ähnlich wie das gewöhnliche Phenylmethylpyrazolon. Ein sofort reines Product erhält man in annähernd quantitativer Ausbeute, indem man eine Lösung der Componenten zu gleichen Molekülen (10 g Bromphenylhydrazin und 7 g Acetessigester) in 50-proc. Essigsäure 3—4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Pyrazolon aus und ist nach dem Absaugen und Abwaschen mit Aether rein.

Das *p*-Bromphenylmethylpyrazolon bildet weisse, derbe Krystalle vom Schmp. 175° und ist auch in heissem Eisessig und in Alkohol nicht sehr leicht löslich.

¹⁾ L. Michaelis, diese Berichte 26, 2190.