

I. Die in konz. Schwefelsäure gelösten Substanzen wurden mit einigen Tropfen einer Lösung von Phenol in Schwefelsäure versetzt (Liebermannsche Reaktion). — II. Die Substanz wurde auf dem Uhrglas mit konz. Salpetersäure übergossen, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak angefeuchtet. — III. Die Substanz wurde in Chloroform aufgelöst, Acetanhydrid zugegeben und ein Tropfen konz. Schwefelsäure unter Kühlung zugegeben. — IV. Die Substanz wurde nur mit kalter, konz. Salpetersäure behandelt.

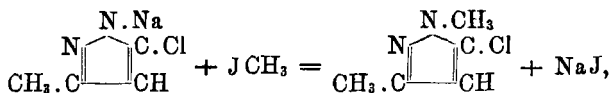
Das Ergebnis der Untersuchung über die genannten Stickstoffverbindungen, welche noch in verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden soll und schon einige Resultate gegeben hat, weist darauf hin, daß eine vollständige Übereinstimmung zwischen der Pinabietinsäure und der Abietinsäure vorhanden ist.

323. C. A. Rojahr: Beitrag zur Kenntnis der 1-Alkyl-3-chlorpyrazole und der 1-Alkyl-3-pyrazolone.

[Aus dem Pharmazeut. Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. August 1922.)

Bei den Versuchen, aus dem leicht zugängigen 3-Methyl-5-chlor-pyrazol¹⁾ über sein bisher noch nicht erwähntes ätherlösliches Natriumsalz zu den noch wenig bekannten 1-Alkyl-3-methyl-5-chlor-pyrazolen zu gelangen, die für eine andere Synthese benutzt werden sollten, wurden nicht die erwarteten, sondern isomere Pyrazole erhalten. Die Alkylierung des Chlor-pyrazols, die ja normalerweise nach folgendem Schema verlaufen sollte:

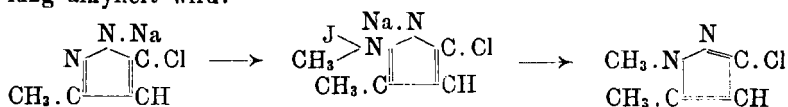


und zu 1-Alkyl-5-chlor-pyrazolen hätte führen müssen, war daher in abweichender Weise vor sich gegangen.

Zur Erklärung gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder man nimmt eine nicht gerade wahrscheinlich erscheinende Alkylwanderung vom 1- zum 2-Stickstoffatom an, oder aber man macht die Annahme, daß sich bei der Einwirkung von Jodalkyl auf das Na-Salz jenes zunächst an das N-Atom der 2-Stellung anlagert, und dann in der zweiten Phase der Reaktion Jodnatrium austritt. Hierbei würde anstatt des 1.3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols das 1.5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol ent-

¹⁾ A. Michaelis und Lachwitz, B. 43, 2106 [1910].

stehen können. Der Unterschied ist zum Schluß nur der, das in dem einen Falle das N-Atom der 1-Stellung, im anderen das der 2-Stellung alkyliert wird:



Wird die letzte Formel in die übliche Stellung¹⁾ gebracht, dann entspricht das Gebilde dem 1.5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol.

Dieses 1.5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol ist noch nicht in der Literatur beschrieben. Auch nicht das ihm zugrunde liegende 3-Pyrazolon. Da auch keine zum Konstitutionsbeweis heranzuziehende Darstellungsmethode für 3-Pyrazolone bekannt ist, wurde versucht, die Sachlage indirekt durch Vergleichung der neun möglichen isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole zu klären.

Da das aus dem Na-Salz entstandene Chlor-pyrazol alkali-unlöslich ist, scheiden von vornherein die drei in 1-Stellung unsubstituierten alkali-löslichen Chlor-pyrazole aus. Hiervon ist das 3.5-Dimethyl-4-chlor-Derivat bekannt, das 3.4-Dimethyl-5-chlor-Derivat wurde dargestellt und zeigt ebenso wie ersteres sauren Charakter. Aber auch aus einem zweiten Grunde kommt das dritte Isomere, das 4.5-Dimethyl-3-chlor-Derivat ebenso wenig wie diese beiden Dimethyl-chlor-pyrazole in Betracht: Das durch Methylierung über das Na-Salz erhaltene Dimethyl-chlor-pyrazol läßt sich leicht bromieren und nitrosieren — Reaktionen, die für eine unbesetzte 4-Stellung sprechen. Weiterhin kämen die 1-Methyl-pyrazole mit einem zweiten Methyl in 3-, 4- oder 5-Stellung und einem Chloratom in 5-, 5- oder 4-Stellung in Frage. Hiervon fallen die beiden letzterwähnten Isomeren ebenfalls wegen besetzter 4-Stellung und der damit verbundenen Reaktionsunfähigkeit gegen Brom und salpetrige Säure fort. Das 1.3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol ist bekannt; es wurde von A. Michaelis und E. Hadanck²⁾ durch Kondensation von Methyl-hydrazin mit Acetessigester und nachfolgende Umsetzung mit Phosphoroxychlorid dargestellt. Es bildet eine bei 157° siedende Flüssigkeit, während der zur Untersuchung stehende Körper gut krystallisiert, bei 46—47° schmilzt und erst bei 208—210° siedet. Das erwähnte flüssige Chlor-pyrazol wurde bei der Methylierung mittels Toluol-*p*-sulfonsäure-methyl-esters als Nebenprodukt (etwa 30 %) erhalten und identifiziert. Zu-

¹⁾ Schema für die Bezifferung des Pyrazols: $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ (2) N (3) HC (4) CH (5) CH.

²⁾ A. 352, 172; C. 1907, I 1048.

letzt kämen noch die 1-Methyl-pyrazole mit einem zweiten Methyl in 3-, 4- oder 5-Stellung und einem Chloratom in 4-, 3- oder 3-Stellung in Betracht. Das erste und zweite dieser Isomeren scheiden wieder wegen der besetzten 4-Stellung aus, so daß nur noch das 1.5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol übrig bliebe. Da hier die 4-Stellung frei ist, wird die Verbindung ein Brom- und Nitroso-Derivat liefern und auch in Natronlauge unlöslich sein. Nach alledem kann wohl kaum ein Zweifel bestehen, daß das gefundene Chlor-pyrazol mit dem 1.5-Dimethyl-3-chlor-Derivat identisch und dementsprechend zu bezeichnen ist.

Außer in fast quantitativer Ausbeute durch Jodmethyl in ätherischer Lösung wurde dasselbe Chlor-pyrazol, neben etwa 30 % 1.3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol durch Umsetzung des Na-Salzes mit Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester erhalten.

Zur weiteren Klärung der bei den Chlor-pyrazolen obwaltenden Isomerie-Verhältnisse wurde auch das 3-Phenyl-5-chlor-pyrazol in ähnlicher Weise methyliert in der Hoffnung, entweder das in der Literatur, allerdings unter Vorbehalt von A. Michaelis und Dorn¹⁾ als 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (vom Schmp. 76°) beschriebene, oder das 1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (vom Schmp. 62°)²⁾ zu bekommen. Es entstand aber stets lediglich ein Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 43°, dessen Schmelzpunkt auch bei 3-maligem Umkrystallisieren aus verschiedenen Solvenzien konstant blieb. Dieses Chlor-pyrazol gab allerdings eine Brom-Verbindung vom Schmp. 67°, die dem Schmelzpunkt nach mit dem an der zitierten Stelle beschriebenen Bromid (Schmp. 65°) des 1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazols übereinstimmte. Die Methylierung des Phenyl-chlor-pyrazols kann aber nicht in direkte Parallele mit der des Methyl-chlor-pyrazols gesetzt werden, da das Na-Salz des Phenyl-chlor-pyrazols äther-unlöslich ist und deshalb in alkoholischer Lösung gearbeitet werden mußte. Hierbei können die Verhältnisse eine Verschiebung erfahren.

Ein Versuch, aus dem Methyl-phenyl-chlor-pyrazol (Schmp. 43°) durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohre (Temp. bis 190°) das Chlor herauszunehmen, um zu dem entsprechenden Pyrazolon zu gelangen, schlug fehl.

Um auf einem anderen Wege zu den 1-Alkyl-chlor-pyrazolen zu kommen, habe ich auch das 3-Methyl- und 3-Phenyl-5-pyrazolon in den Kreis der Methylierungsversuche gezogen. Das 1.3-Dimethyl-5-pyrazolon besitzt den Schmp. 106—109° und wurde von Knorr³⁾, sowie von Michaelis und Hadanck⁴⁾ aus Methyl-hydrazin

¹⁾ A. 352, 170: C. 1907, 1 1047.

²⁾ Inaug.-Dissertat., Rostock 1908.

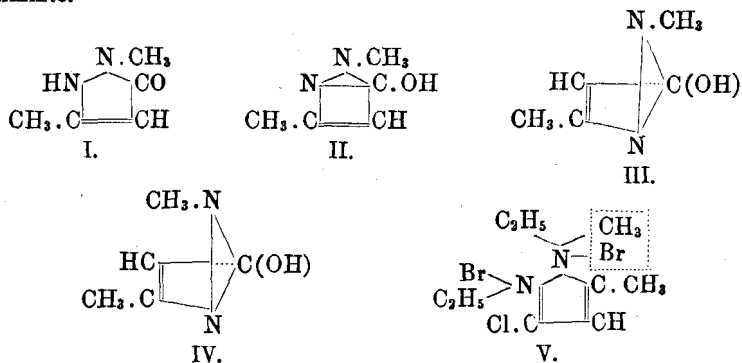
³⁾ A. 279, 236.

⁴⁾ loc. cit.

und Acetessigester gewonnen. Das 1.5-Dimethyl-3-pyrazolon und das 1-Methyl-5-phenyl-3-pyrazolon sind meines Wissens noch nicht beschrieben, während das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon (Schmp. 207°) zu den bereits bekannten Körpern gehört¹⁾.

Da die Methylen-Wasserstoffatome der 4-Stellung bei den Pyrazolonen sauren Charakter besitzen, könnten auch dort Methylgruppen eintreten, wie L. Knorr²⁾ fand. • Das in Betracht kommende Pyrazolon schmilzt aber bei 249°.

Aus dem 3-Methyl-5-pyrazolon entstand bei der erstmaligen Methylierung in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriummethylat und Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester ein Dimethyl-pyrazolon vom Schmp. 182°, das bei Wiederholungen des Versuches nicht mehr gefaßt werden konnte. Statt dessen wurde stets neben dem 1.2.3-Trimethyl-5-pyrazolon (Methyl-antipyrin) in sehr mäßiger Ausbeute ein Dimethyl-pyrazolon vom Schmp. 172—173° erhalten. Dieses Pyrazolon gab beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohre auf 210° ein Chlor-pyrazol vom Schmp. 46°, das in allen seinen Eigenschaften mit dem durch Methylieren des Methyl-chlor-pyrazols erhaltenen Dimethyl-chlor-pyrazol übereinstimmte.



Das Pyrazolon vom Schmp. 172—173° ist also offenbar der Grundkörper des 1.5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols und daher als 1.5-Dimethyl-3-pyrazolon zu benennen. Auch der Umstand, daß die Umsetzung mit Phosphoroxychlorid erst im Rohre bei 210° vor sich geht, spricht für ein 3-Pyrazolon, da sich bekanntlich die 5-Pyrazolone schon bei einer Temperatur von 140—150° und im offenen Gefäß chlorieren lassen.

Die 4-Brom-Verbindung des 1.5-Dimethyl-3-pyrazolons (Schmp. 172—173°) schmilzt bei 209°, während das entsprechende Bromid des

¹⁾ J. pr. [2] 52, 23; C. 1895, II 289.

²⁾ B. 28, 707 [1895].

Pyrazolons vom Schmp. 182° bei 217—218° flüssig wird. Da der Misch-Schmelzpunkt der beiden keine erkennbare Depression zeigte und die Menge des Pyrazolons für weitere eingehende Untersuchungen zu gering war, ließ sich keine Entscheidung über seine Konstitution treffen.

Es sei hier daran erinnert, daß sich in der Literatur eine Angabe findet¹⁾, wonach das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in zwei Modifikationen (Schmp. 157° und 167°) vorkommt. Möglicherweise handelt es sich dort wie hier um Fälle von Struktur-Isomerie analog den beiden Formulierungen I. und II. oder Stereoisomerie im Sinne der von v. Auwers²⁾ beim Indazol diskutierten Formulierung III. und IV. Bei der Methylierung des 3-Phenyl-5-pyrazolons wurden ebenfalls zwei Methyl-phenyl-pyrazolone (vom Schmp. 96° und 165°) erhalten, die beide in Alkali und in Säuren löslich sind und auf Methyl-phenyl-pyrazolone stimmende Analysenwerte ergaben. Beide zeigten in Eisessig auf Zusatz von Nitrit gelbbraune Färbung, die bald in grün überging, ohne daß die Nitrosoverbindungen isoliert werden konnten. Das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon ist bekannt³⁾, es schmilzt bei 207° und kommt daher nicht in Betracht. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 210° trat bei dem Pyrazolon vom Schmp. 96° Verharzung ein, während das Pyrazolon vom Schmp. 165° ein Chlor-pyrazol vom Schmp. 62—63° ergab, dasselbe Chlor-pyrazol also, das auch aus dem Pyrazolon vom Schmp. 207° erhalten wird. Auch in diesem Falle dürften vielleicht Stereoisomerieverhältnisse vorliegen, oder es könnte sich bei dem Körper vom Schmp. 96° um den Phenoläther, um das 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol handeln. Weitere Untersuchungen werden die Verhältnisse noch klar stellen.

Bei der Äthylierung und Benzylierung des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols in gleicher Weise wurden Derivate erhalten, die aus Analogiegründen ebenfalls der Reihe der 3-Pyrazolone angehören dürften. A. Michaelis und Bosc⁴⁾, die dasselbe Benzyl-chlor-pyrazol auf andere Weise aus dem 3-Methyl-5-chlor-pyrazol erhielten, bezeichnen es als 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol, obgleich es ihnen nicht gelang, denselben Körper aus dem ebenfalls von ihnen und zwar aus Benzyl-hydrazin und Acetessigester gewonnenen 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon darzustellen.

Bei Versuchen, das Bromäthylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols zu gewinnen, wurde unter Austausch des Methyl, der

¹⁾ Stolz, J, pr. [2] 55, 164. ²⁾ B. 55, 1152 [1922].

³⁾ J. pr. [2] 52, 23; C. 1895, II 289; C. 1907, I 1047.

⁴⁾ Inaug.-Dissertat., Rostock 1909.

1-Stellung gegen Äthyl das Bromäthylat des 1-Äthyl-5-methyl-3-pyrazols erhalten, aus dem sich durch Destillation unter Abspaltung von Bromäthyl das bereits durch direkte Äthylierung des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols entstandene 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol bildete. Das kann nur so erklärt werden, daß zunächst sowohl das N-Atom der 2-Stellung, als auch das der 1-Stellung je 1 Mol C_2H_5Br addieren und sich dann Brommethyl abspaltet (V.).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Alkylierung unter besonderen Bedingungen aus dem Methyl-chlor-pyrazol 1-Alkyl-Derivate des 3-Chlor-pyrazols entstehen, und daß bei der Alkylierung von 3-Methyl- oder -Phenyl-pyrazolonen je 2 Isomere erhalten werden, unter denen mit größter Wahrscheinlichkeit das 1,5-Dimethyl-3-pyrazolon festgestellt wurde.

Beschreibung der Versuche.

1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol.

1. Darstellungsweise: 10 g 3-Methyl-5-chlor-pyrazol wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst und mit einem geringen Überschuß von Natrium in Drahtform (2.25 g) 5 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann durch Watte in ein Bombenrohr gespült und mit 13.5 g (etwas mehr als 1 Mol) Jodmethyl 12 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Eine geringe Jodnatrium-Ausscheidung trat schon vor dem Erhitzen ein. Nach dem Erhitzen wurde die stark pyridin-artig riechende, etwas gelblich gefärbte, ätherische Lösung vom NaJ abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben etwa 8 g tafelförmiger Krystalle, die mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 45—47° zeigten, Ausbeute 70 %.

Der Körper ist leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Wasser löslich. Er ist fast unzersetzt bei 208—210° unter gewöhnlichem Druck, völlig unzersetzt bei 138° unter 72 mm Druck destillierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Verbindung besitzt einen pyridin-artigen Geruch und süßlich brennenden, pfefferminz-artigen Geschmack.

2. Darstellungsweise: Die nach vorstehender Vorschrift bereitete Lösung des Natriumsalzes von 5.0 g Chlor-pyrazol wurde mit einer Lösung von 8.0 g (1 Mol = 7.98) Toluol-*p*-sulfonsäuremethylester in 60 ccm Äther 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Der Kolbeninhalt bildete einen dicken Brei von toluol-*p*-sulfonsaurem Natrium. Dieser wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen destilliert, wobei etwa 1.5 g zwischen 155—160° und 3 g zwischen 185—220° übergingen. Die letztere Fraktion erstarrte zu derben Krystallen vom Schmp. 46°, während die erstere flüssig blieb. Wie die Analyse ergab, handelte

es sich hierbei um das bei 157° siedende 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol von Michaelis und Hadanck (l. c.).

1. Analyse des festen Anteils vom Schmp. 46°: 0.1120 g Sbst.: 20.9 ccm N (21°, 756 mm). — 0.2228 g Sbst.: 0.2436 g AgCl.

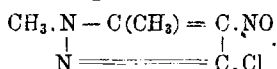
$C_5H_7N_2Cl$ (130.536). Ber. N 21.46, Cl 27.15.

Gef. » 21.55, » 27.05.

2. Analyse des flüssigen Anteils vom Sdp. 155—160°: 0.1812 g Sbst.: 0.1970 g AgCl.

Ber. Cl 27.15. Gef. Cl 26.9.

4-Nitrosoverbindung des festen Chlor-pyrazols,



1.0 g 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol wurde in 15 ccm 25-proz. Salzsäure gelöst und in der Kälte mit einer wäßrigen Lösung von 0.75 g Kaliumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Es trat Gelbfärbung ein, die sich bald vertiefte und allmählich in Grün überging. Nach einigem Stehen in Eiswasser schieden sich grüne Nadeln aus, die, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann getrocknet, den Schmp. 87° zeigten. Ausbeute 0.8 g.

0.1126 g Sbst.: 25.1 ccm N (14.5°, 756.6 mm).

$C_5H_6N_3OCl$ (159.54). Ber. N 26.34. Gef. N 26.13.

1,5-Dimethyl-4-brom-3-chlor-pyrazol.

1.0 g 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.61 g Brom in 5 ccm Eisessig versetzt. Nach 1/2 Stde. wurde mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Öl erstarrte nach einiger Zeit. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bildete es lange Nadeln vom Schmp. 56°. Ausbeute 0.9 g.

Das 1,3-Dimethyl-4-brom-5-chlor-pyrazol schmilzt bei 36.5° (A. Michaelis und E. Hadanck, l. c.).

0.1470 g Sbst.: 0.1524 g CO_2 , 0.0375 g H_2O .

$C_5H_6N_2BrCl$ (209.448). Ber. C 28.65, H 2.89.

Gef. » 28.28, » 2.85.

2-Jodmethylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols.

1.0 g Chlor-pyrazol wurde mit 2 g Dimethylsulfat im Reagensglas 5—10 Min. über freier Flamme gekocht, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und zur Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfats auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Alsdann wurde in eine konz. Lösung von Jodkalium gegossen, nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat und dem Entfärben mit wenigen Tropfen Bisulfat-Lösung zur Trockne verdampft, mit absol. Alkohol ausgezogen, filtriert und nach dem Erkalten mit wasserfreiem Äther gefällt. Farb-

lose Krystallblättchen vom Zers.-Pkt. 184°. Ein kleiner Teil zersetzte sich bei ca. 240° und dürfte wohl mit dem von A. Michaelis und Lachwitz (l. c.) dargestellten Jodmethylat des 1.3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols identisch sein.

0.1884 g Subst.: 0.2600 g AgJ + AgCl.

$C_6H_{10}N_2ClJ$ (272.48). Ber. Cl 13.01, J 46.56.

Gef. » 12.93, » 46.23.

1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol.

10 g 3-Methyl-5-chlor-pyrazol wurden mit 100 ccm wasserfreiem Äther und etwa 2 g Natriumdraht, wie bei der Methylverbindung beschrieben, in Reaktion gebracht und mit 14.5 g (1 Mol = 13.8) Jodäthyl 12 Stdn. im Rohr in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein fast farbloses Öl, das mit Wasserdämpfen flüchtig war und einen pyridinartigen Geruch besaß. Es destilliert unzersetzt bei 216—218° unter gewöhnlichem Druck. Bei -17° ist das Pyrazol noch flüssig.

0.1052 g Subst.: 17.7 ccm N (21°, 756 mm). — 0.2287 g Subst.: 0.2306 g AgCl.

$C_6H_9N_2Cl$ (144.55). Ber. N 19.38, Cl 25.10.

Gef. » 19.43, » 24.94.

1-Äthyl-4-brom-5-methyl-3-chlor-pyrazol.

In derselben Weise wie von dem Dimethyl-chlor-pyrazol wurde aus dem Äthyl-methyl-chlor-pyrazol eine 4-Brom-Verbindung vom Schmp. 39° erhalten.

0.1202 g Subst.: 12.8 ccm N (15°, 754 mm).

$C_6H_8N_2BrCl$ (223.47). Ber. N 12.54. Gef. N 12.52.

1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol.

13 g = $\frac{1}{10}$ Mol 3-Methyl-5-chlor-pyrazol wurden wie vorher in ätherischer Lösung mit 2.4 g Natrium in Reaktion gebracht und mit 13 g = $\frac{1}{10}$ Mol Benzylchlorid im Bombenrohre 12 Stdn. bei 100° erhitzt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, die ätherische Lösung zur Entfernung des unveränderten Methyl-chlor-pyrazols mit 20 ccm 3-proz. Kalilauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers verblieb ein hellgelbes Öl, dessen Hauptmenge unter gewöhnlichem Druck bei 295—300° destillierte und offenbar mit dem von A. Michaelis und Bosc (l. c.) auf ähnlichem Wege erhaltenen und als 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol deklarierten Körper übereinstimmte. Aus Analogiegründen darf aber diese Konstitution angezweifelt werden.

0.1012 g Sbst.: 11.8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{11}H_{11}N_2Cl$ (206.5). Ber. N 13.57. Gef. N 13.52.

Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 43°.

3.57 g = $\frac{1}{50}$ Mol 3-Phenyl-5-chlor-pyrazol vom Schmp. 142°¹⁾ wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst, mit 1.2 g Na und nach der Auflösung mit 3.75 g = $\frac{1}{50}$ Mol Toluol-*p*-sulfonsäuremethylester versetzt und 10 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ beim Verdampfen 3.3 g eines fast farblosen Öls, das bei 295—297° unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierte und in der Vorlage bald krystallinisch erstarrte. Bei 4-maligem Umkrystallisieren blieb der Schmp. konstant bei 43°²⁾.

0.1528 g Sbst.: 0.1116 g AgCl. — 0.1273 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{10}H_9N_2Cl$ (192.55). Ber. Cl 18.4, N 14.55.

Gef. » 18.1, » 14.61.

1-Methyl-?-phenyl-4-brom-?-chlor-pyrazol.

1.92 g Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 43° wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.8 g Brom in 2 ccm Eisessig versetzt und nach einiger Zeit mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Öl erstarrt beim Reiben und krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln vom Schmp. 67°. Es dürfte mit dem in der Literatur beschriebenen 1-Methyl-3-phenyl-4-brom-5-chlor-pyrazol³⁾ vom Schmp. 65° vielleicht identisch sein.

0.1124 g Sbst.: 9.75 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{10}H_8N_2BrCl$ (271.47). Ber. N 10.32. Gef. N 10.19.

3.4-Dimethyl-5-chlor-pyrazol.

15 g 3.4-Dimethyl-5-pyrazolon⁴⁾, das entgegen der Angabe v. Rothenburgs (249°) bei 269° schmilzt, wurden mit 30 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Phosphoroxychlorid 12 Stdn. im Bombenrohre auf 140—150° erhitzt, alsdann in Eiswasser gegossen und mit Natriumcarbonat genau neutralisiert. Das Chlor-pyrazol scheidet sich zum Teil als fast weißes Pulver aus, zum Teil wird es der wäßrigen Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen. Es krystallisiert aus heißem Wasser oder aus Petroläther in langen Nadeln vom Schmp. 124—125° und destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 251—252°. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es bildet mit Brom keine Verbindung.

¹⁾ Michaelis und Raßmann, A. 352, 159.

²⁾ siehe auch: A. 352, 169; C. 1907, I 1047.

³⁾ A. 352, 174; C. 1907, I 1048.

⁴⁾ v. Rothenburg, J. pr. [2] 52, 40.

0.1820 g Sbst.: 0.1994 g AgCl.

$C_8H_7N_2Cl$ (130.54). Ber. Cl 27.15. Gef. Cl 27.104.

1-Benzoyl-3,4-dimethyl-5-chlor-pyrazol.

Durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann erhalten. Aus verd. Alkohol lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 90–91°, die leicht in Äther, Alkohol und Benzol löslich sind und durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung des Benzoylrestes wieder in 3,4-Dimethyl-5-chlor-pyrazol zurückverwandelt werden.

0.1116 g Sbst.: 11.9 ccm N (27°, 759.5 mm).

$C_{12}H_{11}N_2OCl$ (234.57). Ber. N 11.94. Gef. N 11.61.

Ersatz der Methylgruppe in 1-Stellung des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols durch den Äthylrest mittels Bromäthyls.

5.0 g 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol wurden mit 10 ccm Bromäthyl im Rohr 12 Stdn. auf 180–200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Brommethyl, das mit grüner Flamme verbrannte. Der Rohrinhalt bildete eine Flüssigkeit und derbe Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 225° (unt. Zers.) hatten. Sie stellten das

Bromäthylat des 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols dar. Ausbeute 3.5 g. Beim Erhitzen spaltet sich Bromäthyl ab, und bei 215–220° destilliert ein farbloser Körper, der nicht erstarrt und den typischen pyridin-artigen Geruch des 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols zeigt.

0.2061 g Sbst.: 0.2127 g AgCl.

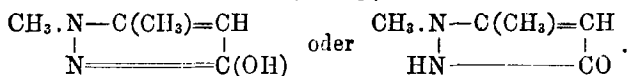
$C_8H_9N_2Cl$ (144.55). Ber. Cl 25.10. Gef. Cl 25.5.

Analyse des Bromäthylats:

0.1342 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 760 mm).

$C_8H_{14}N_2BrCl$ (253.53). Ber. N 11.05. Gef. N 10.925.

1,5-Dimethyl-3-pyrazolon,



Darstellung: I. Mit Jodmethyl im Rohr: 5.0 g 3-Methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 220°¹⁾ wurden mit 24 ccm einer Natrium-methylat-Lösung, die in 100 ccm 5 g Na enthielt, und 6 g Jodmethyl im Rohre 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde der Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten desselben hinterblieb ein braunes Öl, das

¹⁾ A. Michaelis und Lachwitz, B. 43, 2106 [1910].

nach einigen Tagen Krystalle abschied, die auf Ton abgepreßt und dann aus Benzol unter Zusatz von Petroläther krystallisiert wurden. Ausbeute etwa 1 g. Schmp. 172—173°.

0.1210 g Sbst.: 26.7 ccm N (16.5°, 761.5 mm).

$C_5H_8N_2O$ (112.12). Ber. N 25.0. Gef. N 25.36.

Das Öl besteht aus dem bereits von A. Michaelis und Hadanck¹⁾ durch Methylieren des 1.3 Dimethyl-5-pyrazolons mit Dimethylsulfat und von Knorr²⁾ durch Methylieren des 3-Methyl-5-pyrazolons dargestellten 1.2.3-Trimethyl-2.5-oxo-[pyrazol-dihydrid-2.2] (= 1-Methyl-antipyrin) vom Sdp.₇₆₀ 310°.

II. Mit Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester: 9.81 g 3-Methyl-5-pyrazolon = $\frac{1}{10}$ Mol wurden mit einer Lösung von 2.3 g Na in 60 ccm Methylalkohol erwärmt und dazu eine Lösung von 18.62 g Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester ($\frac{1}{10}$ Mol) in 50 ccm Methylalkohol gegeben. Nach 6-stündigem Erhitzen bildete der Kolbeninhalt eine Krystallmasse, die abgesaugt und mit Chloroform nachgewaschen wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals mit heißem Chloroform ausgezogen. Der Chloroform-Rückstand bildete ein braunes Öl, das mit Krystallen durchsetzt war. Nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton und dem Umkrystallisieren aus Wasser hatten sie den Schmp. 181—182°. Ausbeute 3.5 g, neben ca. 4 g 1-Methyl-antipyrin.

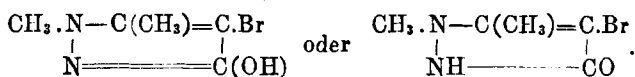
0.1478 g Sbst.: 32.0 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_5H_8N_2O$ (112.12). Ber. N 25.0. Gef. N 25.29.

Es handelt sich um ein Dimethyl-pyrazolon unbekannter Konstitution. Bei späteren Darstellungen wurde auf demselben Wege, allerdings auch in schlechter Ausbeute, stets das 1.5-Dimethyl-3-pyrazolon vom Schmp. 172—173° erhalten. Nebenher entstanden ölige Produkte, die nicht näher untersucht wurden, aber aller Wahrscheinlichkeit nach auch 1-Methyl-antipyrin enthalten.

Mit Nitrit färbte sich die Eisessig-Lösung beider Pyrazolone braungrün, ohne daß es gelang, eine Nitrosoverbindung zu fassen.

1.5-Dimethyl-4-brom-3-pyrazolon,



1.0 g 1.5-Dimethyl-3-pyrazolon vom Schmp. 173° wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und solange mit einer Lösung von Brom in Eisessig tropfenweise versetzt, als noch Entfärbung eintrat. Nach

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Rostock 1908, ²⁾ B. 39, 3267 [1906].

1 Stde. wurde durch Wasserzusatz krystallisiert. Aus verd. Eisessig umkrystallisiert, bildete das Bromid farblose Nadelchen vom Schmp. 209°.

0.1068 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 758 mm).

$C_5H_7N_2OBr$ (191.02). Ber. N 14.67. Gef. N 14.51.

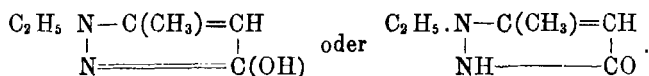
Bromid des Dimethyl-pyrazolons vom Schmp. 181°.

Das Dimethyl-pyrazolon vom Schmp. 181° gab, auf dieselbe Weise hergestellt, eine Bromverbindung vom Schmp. 218°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem vorigen Körper lag bei etwa 210°. Da keine deutliche Depression zu erkennen war, ist es möglich, daß die beiden Körper identisch sind.

0.1214 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 749 mm).

$C_5H_7N_2OBr$ (191.02). Ber. N 14.67. Gef. N 14.24.

1 Äthyl-5-methyl-3-pyrazolon,



10.0 g (1 Mol) 3-Methyl-5-pyrazolon wurden in 20 ccm absol. Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 2.85 g (1 Mol) Natrium in 48 ccm absol. Alkohol und 15.73 g (1 Mol) Jodäthyl versetzt und im Bombenrohr 24 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand gab, aus heißem Wasser krystallisiert, farblose Krystallnadeln vom Schmp. 135–136°. Das Pyrazolon gab ein Bromid vom Schmp. 39°.

In Analogie mit dem 1-Methyl-pyrazolon wird dieser Körper als das 1-Äthyl-5-methyl-3-pyrazolon aufgefaßt, was dadurch gestützt wird, daß das Pyrazolon mit Natriumnitrit in Eisessig-Lösung eine für 3-Pyrazolone charakteristische Grünfärbung zeigte, wenngleich die Nitrosoverbindung nicht isoliert werden konnte.

0.1180 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 758 mm).

$C_6H_{10}N_2O$ (126.1). Ber. N 22.22. Gef. N 22.31.

1-Methyl-phenyl-pyrazolon vom Schmp: 165°.

16.0 g des aus Benzoyl-essigester und Hydrazin dargestellten, bei 236° schmelzenden 3-Phenyl-5-pyrazolons wurden mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol und einer solchen von 18.62 g Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester in 50 ccm Methylalkohol 5 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, vom ausgeschiedenen toluol-*p*-sulfonsauren Natrium abgesaugt und weiterverarbeitet wie beim Dimethyl pyrazolon angegeben. Das zwischen 230° und 245° unter 60 mm Druck übergehende, fast farb-

lose Öl erstarrt nach einer Woche zu ebenfalls farblosen Krystallen, die von dem anhaftenden Öl durch Abpressen befreit, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 165° hatten. Ausbeute 7.5 g.

0.1284 g Sbst.: 18 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$ (174.14). Ber. N 16.09. Gef. N 16.06.

Das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon schmilzt nach Michaelis und Hadanck (l. c.) bei 207°. Bei einer zweiten Darstellung entstand noch ein Methyl-phenyl-pyrazolon vom Schmp. 96° in geringer Menge.

0.0833 g Sbst.: 12.25 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$ (174.14). Ber. N 16.09. Gef. N 16.27.

Das Pyrazolon vom Schmp. 165° gab, mit Phosphoroxychlorid im Rohre auf 210° erhitzt, das Chlor-pyrazol vom Schmp. 62–63°, dem A. Michaelis die Konstitution des 1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazols zuerteilt, während das Pyrazolon vom Schmp. 96° unter denselben Bedingungen verharzte.

1.5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol aus dem 1.5-Dimethyl-pyrazolon vom Schmp. 173°.

5.0 g des Pyrazolons wurden mit 8 ccm Phosphoroxychlorid im Rohre 12 Stdn. auf 200–210° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Eiswasser versetzt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Chlor-pyrazol mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat zeigte den typischen pyridin-artigen Geruch des 1.5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols. Es wurde ausgeäthert und der Äther-Rückstand aus heißem Wasser krystallisiert. Die tafelförmigen Krystalle hatten den Schmp. 46–47°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Methylierung erhaltenen Chlor-pyrazol zeigte keine Depression. Auch die Derivate entsprachen vollkommen einander.

Bei dem Versuch, auch das Dimethyl-pyrazolon vom Schmp. 181° mit Phosphoroxychlorid zu chlorieren, fand bei einer Temperatur von 200–210° noch keine Einwirkung statt. Wurde höher erhitzt, so zersprangen die Rohre.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt mit den Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Den Höchster Farbwerken danke ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung einiger wertvoller Präparate.