

RUDOLF HÜTTEL, KARL FRANKE, HEDWIG MARTIN  
und JOSEF RIEDL

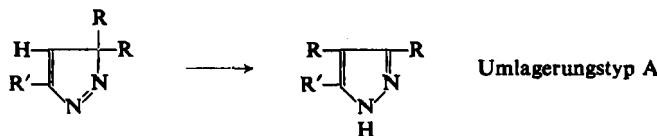
**Zur Kenntnis der Umlagerung 3,3-disubstituierter Pyrazolenine**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 22. März 1960)

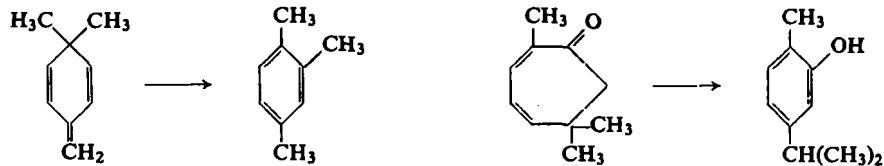
Bei der säurekatalysierten, alkalischen und thermischen Umlagerung 3,3-disubstituierter Pyrazolenine in Pyrazole handelt es sich — soweit die Wanderung des Substituenten an das C-Atom 4 erfolgt — um eine Sextettumlagerung. Dies folgt aus dem Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeit verschiedener Substituenten.

Die im Jahre 1943 von JAN VAN ALPHEN<sup>1)</sup> beschriebene Pyrazolenin-Pyrazol-Umlagerung

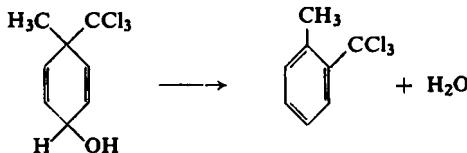


gehört zu der großen Gruppe von Substituentenwanderungen, die an einem cyclischen Dien, in dem durch zweifache Substitution an einem Ringatom die Ausbildung eines Systems mit maximaler Mesomerieenergie verhindert ist, unter Aromatisierung verlaufen.

Bekannte Beispiele hierfür sind die „Semibenzoole“ K. VON AUWERS<sup>2)</sup> sowie der von A. VON BAЕYER entdeckte Übergang von Eucarvon in Carvacrol<sup>3)</sup>:



Bei den Cyclohexadienolen H. PLEININGERS<sup>4)</sup> wird die dritte zur Aromatisierung benötigte Doppelbindung durch Eliminierung eines Substituenten X als HX erst während der Reaktion gebildet:



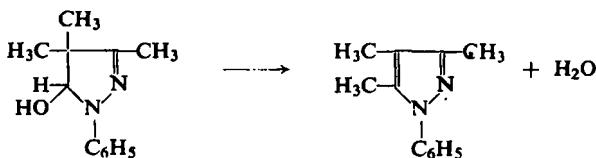
<sup>1)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 485 [1943].

<sup>2)</sup> K. VON AUWERS und K. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem. 425, 217 [1921]; K. VON AUWERS und W. JÜLICHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2167 [1922].

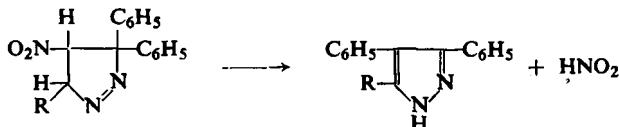
<sup>3)</sup> T. M. M. DORMAAR, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 23, 394 [1904].

<sup>4)</sup> H. PLEININGER und G. KEILICH, Chem. Ber. 91, 1891 [1958].

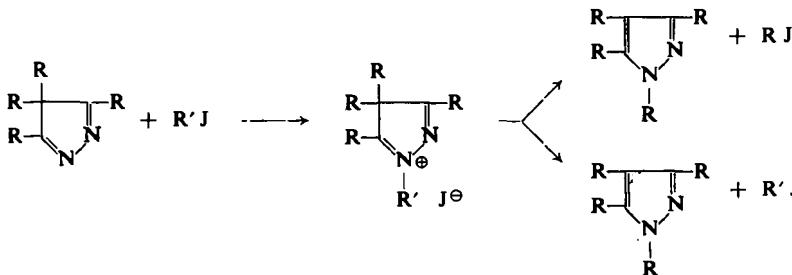
Ganz entsprechend geht das 1-Phenyl-5-hydroxy-3,4,4-trimethyl-pyrazolin mit Säuren in 1-Phenyl-3,4,5-trimethyl-pyrazol über<sup>5)</sup>:



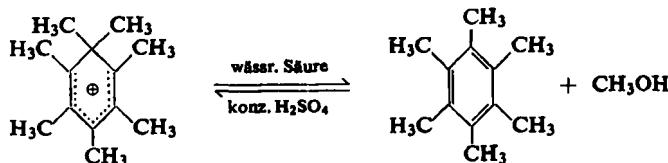
Analog verläuft eine kürzlich an Nitropyrazolinen entdeckte Umlagerung<sup>6)</sup>:



Sind in einem zur Umlagerung bereiten System alle zur Aufnahme des wandernden Substituenten in Frage kommenden Stellen besetzt, so kann Aromatisierung nur eintreten, wenn einer der Substituenten entweder als Radikal oder als Ion entfernt werden kann. Dazu sind natürlich besondere Bedingungen nötig, wie z. B. bei der von L. KNÖRR entdeckten Umlagerung von 3,4,4,5-Tetramethyl-pyrazolenin, die K. VON AUWERS und F. BERGMANN<sup>7)</sup> näher untersucht haben. Sie gelingt nur über das *N*-Alkyl-pyrazoleninium Salz, bei dessen thermischer Zersetzung nicht nur der am C-Atom 4 überzählige Substituent austritt, sondern zu einem Teil meistens auch der am Stickstoff befindliche Alkylrest, wobei Alkylwanderung von C-Atom 4 an den Stickstoff eintritt:



Als eine isocyclische Parallele für die Beweglichkeit der Alkylreste in einem Kation muß das unlängst beschriebene 1,1,2,3,4,5,6-Heptamethyl-benzolonium-Ion genannt werden<sup>8)</sup>:



5) L. KNÖRR und E. JOCHHEIM, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1275 [1903].

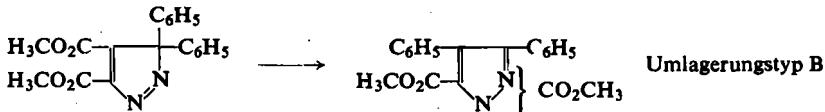
6) W. E. PARHAM und W. R. HASEK, J. Amer. chem. Soc. 76, 799 [1954]; W. E. PARHAM, C. SERRES JR. und P. R. O'CONNOR, J. Amer. chem. Soc. 80, 588 [1958].

7) Liebigs Ann. Chem. 472, 287 [1929].

8) W. VON E. DOERING, M. SAUNDERS, H. G. BOYTON, H. W. EARHART, E. F. WADLEY, W. R. EDWARDS und G. LABER, Tetrahedron 4, 178 [1958].

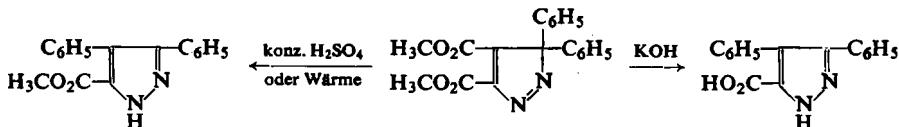
Der mit A bezeichnete Umlagerungstyp erfolgt sehr leicht. Voraussetzung für ihn ist, daß die 4-Stellung, also jenes C-Atom, das den wandernden Rest aufnimmt, nur durch H substituiert ist. Schon einfaches Erwärmen, auch in Lösung, oder Behandeln mit Säuren bei gewöhnlicher Temperatur, kann die glatt verlaufende Reaktion auslösen.

Befindet sich jedoch in 4-Stellung ein weiterer Substituent, der vor oder während der eigentlichen Umlagerungsreaktion entfernt werden muß (Umlagerungstyp B), so bedarf es stärkerer Mittel, z. B. muß 3,3-Diphenyl-pyrazolenin-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester mit Eisessig oder Maleinsäureanhydrid auf 100° erhitzt werden<sup>1)</sup>. Der verdrängte Substituent findet sich nach der Umlagerung am N wieder:

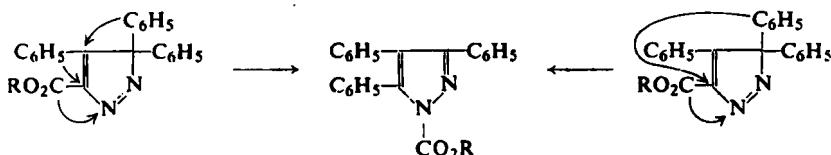


Auch mit konz. Schwefelsäure in der Kälte oder durch bloßes Erhitzen auf über 100° kann eine Umlagerung herbeigeführt werden; das Reaktionsprodukt besteht dann aber ganz oder überwiegend aus 3,4-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester; der 4-ständige Substituent wird in diesen Fällen vollständig eliminiert und durch H ersetzt.

Dieser Umlagerungstyp tritt auch beim Kochen des Pyrazoleninderivats mit methanolischer Kalilauge ein:



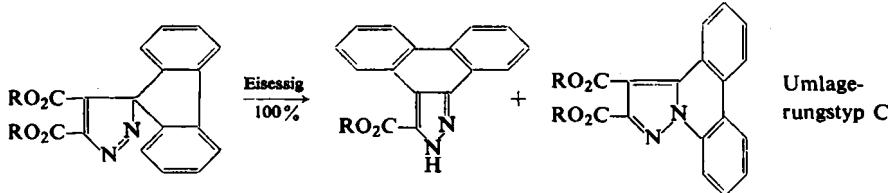
Die Deutung der Umlagerung des aus Phenylpropionsäureester und Diphenyl-diazomethan entstandenen Pyrazoleninderivats, dem J. VAN ALPHEN die Konstitution des 3,3,4-Triphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(5)-esters zugeschrieben hatte, war bisher äußerst unbefriedigend. Die Umlagerung dieser Verbindung zu 3,4,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-ester hätte entweder die Kombination einer 1,3-Wanderung mit einer 1,2-Umlagerung oder drei aufeinanderfolgende (oder auch gleichzeitige) 1,2-Wanderungen erfordert:



Diese Schwierigkeiten verschwinden jedoch, wenn die Addition von Phenylpropionsäureester und Diphenyl-diazomethan in umgekehrter Richtung erfolgt. Wir haben nachgewiesen, daß dem Kondensationsprodukt die Struktur des 3,3,5-Triphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-esters zukommt<sup>9)</sup>, womit sich die Umlagerung dieser Verbindung ohne weiteres dem Typ B zuordnen läßt.

<sup>9)</sup> Vgl. vorstehende Mitteil.: R. HÜTTEL, J. RIEDL, H. MARTIN und K. FRANKE, Chem. Ber. 93, 1425 [1960].

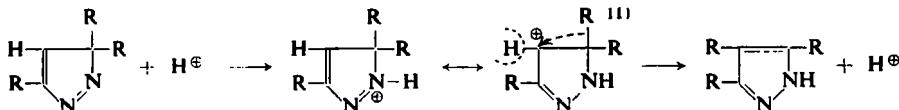
J. VAN ALPHEN<sup>10)</sup> hat noch einen dritten Umlagerungstyp (C) aufgefunden, der neben dem Typ B bei der Umlagerung eines tetrasubstituierten Biphenylen-pyrazolenins mit Eisessig auftritt:



Statt den Substituenten aus der 4-Stellung zu verdrängen, besetzt hier der wandernde Rest das benachbarte N-Atom, wodurch ebenfalls eine Aromatisierung des Heteroringes möglich wird.

Das Bild, das sich aus diesen Versuchsergebnissen VAN ALPHENS darbietet, ist also recht vielfältig, und zwar sowohl hinsichtlich der Auslösung als auch des Ablaufs der Reaktion. Die im folgenden beschriebenen Versuche lassen aber dennoch eine Deutung wenigstens der Umlagerungstypen A und B unter einheitlichen Gesichtspunkten zu.

Viele der Cyclodien-Aromaten-Umwandlungen werden als säurekatalysierte, über Kationen verlaufende Sextettumlagerungen beschrieben. Ein solcher Mechanismus scheint uns auch für die säurekatalysierte Pyrazolenin-Umlagerung die wahrscheinlichste Annahme. Der übliche Weg, das Vorliegen eines solchen Schemas, das etwa wie folgt zu formulieren wäre,



zu bestätigen, ist der, das Geschwindigkeitsverhältnis zweier verschiedener Substituenten am C-Atom 3 bei der Wanderung zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden die Pyrazolene I—V<sup>9)</sup> herangezogen:

	R	R'	R''
I:	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
II:	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·Br(p)	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III:	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (p)	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
IV:	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
V:	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>3</sub> (p)

Für die in diesen Verbindungen enthaltenen wanderungsfähigen Substituenten gilt bezüglich ihrer Wanderungsgeschwindigkeit bei Sextettumlagerungen die folgende Reihe<sup>12)</sup>:



Die untersuchten fünf Pyrazolene verhalten sich sowohl bei der säurekatalysierten als auch der thermischen Umlagerung, wie es die Theorie der Sextettumlagerung

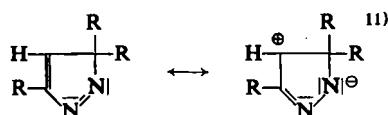
10) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 491 [1943].

11) Die Ausbildung der Elektronenlücke am C-Atom 4 wird begünstigt durch die negativen Feldeffekte der Substituenten R.

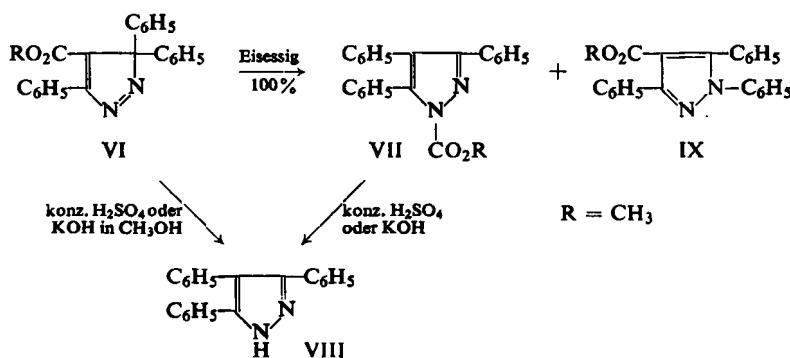
12) C. W. WHELAND, Advanced Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 515, New York 1951.

erfordert. Verbindung III mit der Dimethylaminophenylgruppe ist so instabil, daß sie sich offenbar sofort nach ihrer Bildung umlagert. Das einzige faßbare Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Propiolsäureester und *p*-Dimethylamino-diphenyl-diazomethan ist 3-Phenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester; Anzeichen für eine Phenylwanderung wurden nicht gefunden. Bei den Pyrazoleninen I, IV und V, bei denen die Konkurrenz Methyl/Phenyl untersucht wurde, wandert nur der aromatische Rest. Das Wanderungsverhältnis *p*-Bromphenyl/Phenyl beträgt z. B. bei der Umlagerung symmetrischer Pinakoline 0.7<sup>12)</sup>. Wir haben nach der Umlagerung von II 25% 3-Phenyl-4-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester und 42% des Isomeren isolieren können, woraus sich ein Wanderungsverhältnis von etwa 0.6 ergibt.

Für die thermische Umlagerung nach Typ A wird man, da sie die gleichen Ergebnisse liefert wie die säurekatalysierte, einen ähnlichen ionischen Mechanismus annehmen dürfen, etwa aus einer polaren Grenzformel heraus:



Den Umlagerungstyp B haben wir zunächst vorzugsweise am 3,3,5-Triphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-ester (VI)<sup>1)</sup> untersucht. Dabei stellte sich bald heraus, daß die Reaktion nicht einheitlich verläuft, sondern daß stets neben 3,4,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-ester (VII) bzw. 3,4,5-Triphenyl-pyrazol (VIII) wechselnde Mengen 1,3,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-ester (IX) entstehen, daß also auch der Umlagerungstyp C stets mit abläuft:



Die Konstitution von IX wurde gesichert durch Verseifung zur bekannten 1,3,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)<sup>13)</sup> und deren Decarboxylierung zum 1,3,5-Triphenyl-pyrazol.

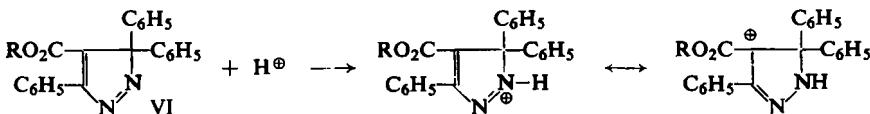
Die Tab. I macht deutlich, daß die Umlagerung C bei höherer Temperatur immer stärker bevorzugt wird; sie dürfte eine unkatalysierte thermische Reaktion darstellen.

<sup>13)</sup> O. SEIDEL, J. prakt. Chem. [2] 58, 129 [1898].

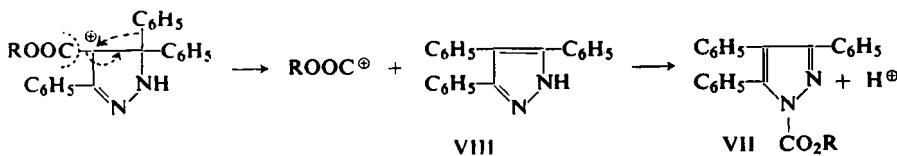
Tab. 1. Ausbeuten bei der Umlagerung von 3.3.5-Triphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-methylester (VI) unter verschiedenen Bedingungen

umgelagert durch	Temp. °C	Zeit Stdn.	Gesamtausb. an Umlager.- Prodd. %	Anteile an d. Gesamtausb.		
				VII %	VIII %	IX %
Eisessig	100	3	64	52	0	48
Eisessig	65	7.5	5.7	67	0	33
konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(40)	—	94	0	94	6
konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Eis	—	93	0	97	3
Maleinsäureanhydrid	100	10	64	76	0	24
Phthalsäureanhydrid	135	4	83	40	0	60
Wärme	105	20	94	28	0	72
Wärme	160	15	84	0	14	86
Wärme	190	1	75	0	9	91
KOH in Methanol	65	4	70	0	85 <sup>14)</sup>	0

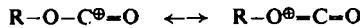
Man wird kaum fehlgehen mit der Annahme, daß auch für die säurekatalysierte Umlagerung B ein ähnlicher Mechanismus wie bei A zutrifft, die Reaktion also mit der Ausbildung einer Elektronenlücke am C-Atom 4 beginnt:



Den weiteren Verlauf kann man sich dann so vorstellen, daß durch die wandernde Phenylgruppe die Carbalkoxylgruppe als Kation von ihrem Platz verdrängt wird:



Das Auftreten eines Kations ROOC<sup>⊕</sup> mit nicht allzu kleiner Lebensdauer scheint uns wegen der Mesomeriemöglichkeit



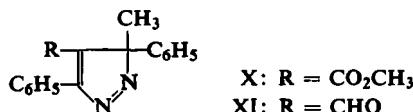
nicht ganz ausgeschlossen. Unter milden Bedingungen (mit Essigsäure) vereinigt es sich wieder mit dem inzwischen entstandenen Triphenylpyrazol zur Verbindung VII.

Beim Zutreffen dieses Reaktionsschemas hätte es vielleicht gelingen können, das Ion ROOC<sup>⊕</sup> durch eine Abfangreaktion nachzuweisen. Jedoch waren alle unsere Versuche mit Piperidin, 3.4.5-Trimethyl-pyrazol und 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol als Abfangreagenzien, Eisessig oder Maleinsäureanhydrid als Katalysatoren, ohne Erfolg. Ebenso negativ verliefen auch Versuche, durch Erhitzen von VI mit Anilin oder 3.4.5-Trimethyl-pyrazol allein das ROOC<sup>⊕</sup> abzufangen. Wahrscheinlich ist das Ion nicht frei beweglich, sondern wird im Bereich der stark polaren Pyrazolmolekel festgehalten. Nur in konz. Schwefelsäure löst sich das Ion aus diesem Verband und zerfällt dann unter Entwicklung von CO<sub>2</sub>.

<sup>14)</sup> Der Rest ist eine Substanz C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, deren Konstitution nicht festgestellt worden ist.

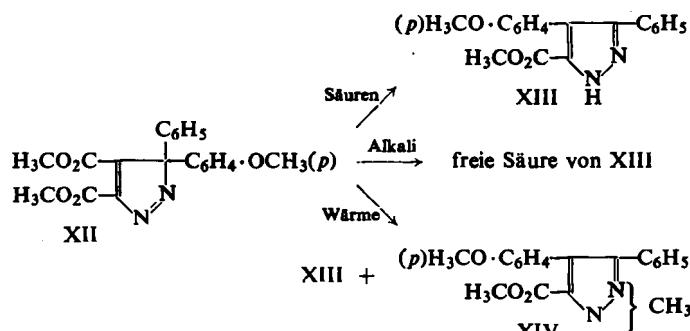
Der zweite Teil des für die Umlagerung nach Typ B in Betracht gezogenen Schemas muß also hypothetisch bleiben. Dagegen kann die Richtigkeit des ersten Teils bestätigt werden, und zwar wieder durch die Untersuchung der Wanderungskonkurrenz zweier verschiedener 3-ständiger Reste, diesmal der Paare *p*-Methoxyphenyl/Phenyl und Methyl/Phenyl. Zur Untersuchung des letztgenannten Substituentenpaars haben wir die Verbindungen X und XI hergestellt<sup>9)</sup>.

Behandelt man X mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich unter Selbsterwärmung und CO<sub>2</sub>-Entwicklung 3-Methyl-4,5-diphenyl-pyrazol. Die gleiche Verbindung ent-



steht auch, wenn man X mit alkoholischer Lauge bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und die entstandene 3-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4) im Vakuum auf 170° erhitzt. Das Pyrazolenin XI wird durch konz. Schwefelsäure unter Entbindung von CO ebenfalls in 3-Methyl-4,5-diphenyl-pyrazol übergeführt.

Die Untersuchung des Paars *p*-Methoxyphenyl/Phenyl, das uns vor allem auch im Hinblick auf den Umlagerungstyp C interessant erschien, haben wir nicht an dem dem



Pyrazolenin VI entsprechenden *p*-Methoxyderivat durchführen können. Beim Bearbeiter (K. F.) hatte sich inzwischen eine so starke Überempfindlichkeit gegen Phenyl-

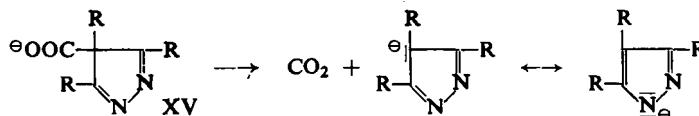
Tab. 2. Ausbeuten bei der Umlagerung von 3-Phenyl-3-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrazolenindicarbonsäure-(4,5)-dimethylester (XII) unter verschiedenen Bedingungen

umgelagert durch	Temp. °C	Zeit Std.	Gesamtausb. an Umlager.-Prodd. %	Anteile an der Gesamtausbeute % XIII % XIV
Eisessig	100	27	9.5	100 0
Eisessig	118	9	30	100 0
konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	—	71.5	100 0
Wärme	120	27	36	100 0
Wärme	150	14	90	44 56
Wärme	190	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	71	9 91
KOH in Methanol	65	3	73	100 <sup>15)</sup> 0

<sup>15)</sup> 3-Phenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5).

propiolsäureester entwickelt, daß die Verwendung dieses Ausgangsmaterials unmöglich war. Die Untersuchung wurde deshalb mit dem Additionsprodukt von *p*-Methoxy-diphenyldiazomethan und Acetylendicarbonsäureester, dem 3-Phenyl-3-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrazolenin-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (XII) fortgesetzt.

Die Umlagerung dieser Substanz durch Säuren oder Erwärmung auf 100° führt zu 3-Phenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester (XIII), die durch Alkali zur entsprechenden 5-Carbonsäure. Damit stehen auch beim Umlagerungstyp B alle Ergebnisse mit den Substituentenpaaren Methyl/Phenyl und *p*-Methoxyphenyl/Phenyl im Einklang mit den Forderungen einer Sextettumlagerung, und zwar nicht nur für die säurekatalysierte, sondern auch die thermische und die durch Alkali bewirkte Reaktion. Letztere verläuft rascher als die rein thermische Umlagerung. Dies beruht auf einer Erleichterung der Aromatisierung im Zwischenzustand XV; denn die durch Verseifung am C-Atom 4 entstandene Carboxylatgruppe kann das System rasch als CO<sub>2</sub> verlassen, weil das resultierende Anion sich durch Abgabe der Ladung an den Stickstoff zu stabilisieren vermag:



Leider zeigt XII die bei VI näher studierte Arylwanderung an den Stickstoff nicht, und damit entfällt die Möglichkeit, über den Mechanismus des Umlagerungstyps C eine experimentell fundierte Aussage zu machen. Wohl entsteht bei der thermischen Reaktion ein am N substituiertes Nebenprodukt (um so mehr, je höher die Temperatur ist), aber es handelt sich nicht um ein *N*-Aryl-pyrazol, wie wir erwartet hatten, sondern um einen *N*-Methyl-3-phenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester (XIV). An welchem N die CH<sub>3</sub>-Gruppe sich befindet, ist unklar, in diesem Zusammenhang aber auch unerheblich. Der Beweis für die Formel XIV gründet sich auf die Verseifung und Decarboxylierung, wobei ein *N*-Methyl-3-phenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrazol entsteht, das auch aus 3-Phenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrazol und Dimethylsulfat erhalten werden kann.

K. VON AUWERS und H. STUHLMANN<sup>16)</sup> haben beobachtet, daß beim Erhitzen von 5-Methyl-3-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-methylester auf 180–200° bei 200 Torr Decarboxylierung unter Zurücklassung einer *N*-Methylgruppe eintritt. Die Schwierigkeit, diese Beobachtung ohne weiteres zur Erklärung unseres Ergebnisses heranzuziehen, besteht darin, daß gerade bei der Umlagerung von XII auch unter schonendsten Bedingungen nicht der *N*-Carbonsäureester, sondern immer gleich das um eine Carbomethoxygruppe ärmere Pyrazolderivat entsteht, ganz im Gegensatz zur Verbindung VI oder zum sehr nahe verwandten 3,3-Diphenyl-pyrazolenin-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester<sup>1)</sup>. Wir müssen es daher offen lassen, ob die Substanz XIV ihre Entstehung einer Decarboxylierung des entsprechenden, intermedial entstandenen *N*-Carbonsäuremethylesters verdankt oder einer direkten Methylierung durch ein Methylkation, das aus dem hypothetischen Carbomethoxykation durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> entstanden sein könnte.

<sup>16)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1043 [1926].

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir auch an dieser Stelle für finanzielle Unterstützung durch einen Sachkredit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umlagerung von 3-Methyl-3-phenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(5)-methylester (I):* 100 mg I<sup>9)</sup> werden im Ölbad langsam erhitzt. Bei 82–83° schmilzt es unter geringer Gasentwicklung ( $N_2$ ) und Gelbfärbung. Beim weiteren Erwärmen erstarrt die Schmelze wieder und verflüssigt sich erneut bei 143–146°. Zur Reinigung wird aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Nadeln von 3-Methyl-4-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester, Schmp. 154°. Ausb. 60% d. Th.



Das Pyrazoleninderivat kann auch umgelagert werden durch kurzes Kochen in Wasser (Ausb. 90%), 12 stdg. Stehenlassen in kaltem Eisessig (83%) oder 6 stdg. Kochen in Methanol (80%).

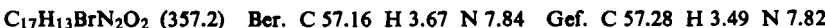
*3-Methyl-4-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5):* 300 mg des Umlagerungsproduktes lässt man in 30 ccm 10-proz. alkohol. Natronlauge über Nacht stehen, verdünnt dann mit Wasser und neutralisiert genau mit verd. Salzsäure. Nach dem Abfiltrieren der abgeschiedenen Kristalle wird die Mutterlauge zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wenig Alkohol gekocht. Aus dieser Lösung wird eine weitere Menge 3-Methyl-4-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) gewonnen. Schmp. 253–254° (Zers.) (aus Alkohol)<sup>17)</sup>. Ausb. 82% d. Th.

Die Decarboxylierung dieser Säure bei 255°/12 Torr liefert 3-Methyl-4-phenyl-pyrazol, Schmp. 140–141°<sup>17)</sup>.

*Umlagerung von 3-Phenyl-3-[p-brom-phenyl]-pyrazolenin-carbonsäure-(5)-methylester (II):* 3-Phenyl-4-[p-brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester und 4-Phenyl-3-[p-brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester

Eine kleine Menge II<sup>9)</sup> wird 1/2 Stde. in Methanol gekocht. Das beim Abkühlen auskristallisierende Umlagerungsprodukt schmilzt bei 176–210°. Sein IR-Spektrum besitzt bei 3.03  $\mu$  eine scharfe NH-Bande.

Analyse des Rohprodukts:



*Aufteilung des Isomerengemisches:* 4 g II werden durch 20 Min. langes Kochen in 100 ccm Alkohol umgelagert und durch Abkühlen, stufenweises Einengen und fraktioniertes Umkristallisieren in die folgenden Fraktionen aufgeteilt: a) 0.90 g, Schmp. 229–232°; b) 1.78 g, Schmp. 179–215°; c) 0.43 g, gelbliche Rückstände, die verworfen werden.

Die *Fraktion a)* besteht aus nahezu reinem 3-Phenyl-4-[p-brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester (Identifizierung siehe weiter unten!).

Die *Fraktion b)* wurde verseift und decarboxyliert und die Zusammensetzung des entstandenen Pyrazolgemisches durch Schmelzpunktsvergleich mit Gemischen aus den beiden synthetischen Isomeren bestimmt.

Synthet. 3-Phenyl-4-[p-brom-phenyl]-pyrazol schmilzt bei 155°, das Isomere bei 166.3°. Schmelzpunkte<sup>18)</sup> von Gemischen mit verschiedenen Gehalten an 3-Phenyl-4-[p-brom-phenyl]-pyrazol: 16.5% 158°; 29.7% 149.5°; 34.6% 145°.

17) W. E. PARHAM und J. L. BLEASDALE, J. Amer. chem. Soc. 72, 3843 [1950].

18) Bestimmung der Schmelzpunkte: Die Gemische werden in kleinen Reagenzgläsern gut durchgeschmolzen. Unter dem Monoskop wird dann die Temperatur bestimmt, bei der ein in der fast ganz geschmolzenen Substanz noch vorhandener Kristall zu wachsen beginnt.

Das durch Umlagerung und Abbau erhaltene Pyrazolgemisch schmilzt bei 164.5°. Die graphische Auswertung ergibt, daß es aus 5.7% 3-Phenyl-4-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol und 94.3% des Isomeren besteht. Dies stimmt mit dem IR-Spektrum des Gemisches überein, das dem des reinen 3-[*p*-Brom-phenyl]-4-phenyl-pyrazols sehr ähnelt.

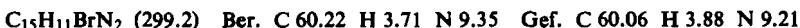
Insgesamt sind also im Umlagerungsprodukt 25% d. Th. 3-Phenyl-4-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester und 42% d. Th. des Isomeren isoliert bzw. nachgewiesen worden.

*Verseifung und Decarboxylierung der Fraktion a):* 0.9 g werden mit 10 ccm 5-proz. wäßrig-alkohol. Kalilauge gekocht, wobei man den Alkoholdampf entweichen läßt, so daß zum Schluß nur noch wäßrige Lauge vorhanden ist. Diese wird mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei die praktisch reine 3-Phenyl-4-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5) ausfällt. Schmp. 249—252°. Ausb. 93% d. Th.

Eine kleine Menge dieser Säure wird in ein kleines Reagenzglas gefüllt und dieses an der Stelle des Thermometers in einen auf 280° vorgeheizten Schmelzpunktsapparat gebracht. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird die gelbe, glasige Masse mit viel Ligroin ausgekocht. Beim Einengen dieser Lösung werden zuerst gelbliche Schmieren, dann Kristalle vom Schmp. 125—130° erhalten. Aus Ligroin werden Büschel farbloser Nadeln vom Schmp. 133—134°, die mit dem synthet. hergestellten 3-Phenyl-4-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol identisch sind, erhalten.



*Verseifung und Decarboxylierung der Fraktion b):* 9 g liefern 96.5% Carbonsäuregemisch vom Schmp. 248—254°. Brenzt man dieses Gemisch auf die eben beschriebene Weise, so erhält man neben Schmieren Kristalle vom Schmp. 138—160°. Nach Umkristallisieren aus Ligroin Schmp. 141—161°.



Dieses Gemisch diente zur vorstehend beschriebenen Schmelzdiagramm-Analyse und zur Aufnahme des IR-Spektrums.

### 3-Phenyl-4-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol

*Phenyl-*p*-brombenzyl-keton:* Zu 70 g *p*-Brom-phenacylchlorid<sup>19)</sup> in 300 ccm absol. Benzol fügt man allmählich 40 g AlCl<sub>3</sub>. Wegen der heftigen Reaktion muß anfänglich gekühlt werden, schließlich kocht man 1 Stde. und gießt nach dem Abkühlen auf eine Mischung von 800 g Eis und 32 ccm konz. Salzsäure. Die ausfallende bröckelige Masse wird mit Wasser gewaschen, kurz getrocknet und aus Methanol zweimal umkristallisiert. Silbrig glänzende, dünne Plättchen, Schmp. 146—147°. Ausb. 67% d. Th.



*p-Bromphenyl-benzoyl-acetaldehyd:* Zu einer gut gekühlten Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm absol. Alkohol gibt man 5 ccm trockenen Ameisensäure-äthylester. Nachdem diese Mischung 3 Stdn. im Eisbad gestanden hat, fügt man 12 g Phenyl-*p*-brombenzyl-keton zu und läßt einige Tage stehen, wobei sich das Gemisch braunrot färbt. Dann wird mit 200 ccm Eiswasser versetzt und die Lösung von 6.3 g nicht umgesetztem Ausgangsmaterial abfiltriert. Das orangefarbene Filtrat wird mit verd. Salzsäure gefällt, das gelbliche Pulver mit sehr verd. Salzsäure und zum Schluß mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wird, beträgt 68.5% d. Th. Eine kleine Probe, aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 130—132°. Violette FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

*3-Phenyl-4-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol:* 3.5 g *p*-Bromphenyl-benzoyl-acetaldehyd werden in 100 ccm Alkohol unter Rühren mit 0.81 ccm 80-proz. Hydrizinhydrat versetzt und kurz er-

<sup>19)</sup> G. S. MISRA und J. S. SHUKLA, J. Indian chem. Soc. **28**, 480 [1951]; zit. nach C. A. **46**, 11149a [1952]; L. R. CERECEO und C.P. SHERWIN, J. biol. Chemistry **62**, 217 [1925].

hitzt. Aus der eingeengten Lösung kristallisieren im Kühlschrank 2.55 g (74% d. Th.) zu Büscheln verwachsene Nadeln, die zunächst zwischen 80 und 85° schmelzen, dann erstarren und bei 151–153° wieder schmelzen. Aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 133–134°. Impft man die Schmelze mit der hochschmelzenden Form an, so erstarrt sie wieder und schmilzt dann bei 155°.

$C_{15}H_{11}BrN_2$  (299.2) Ber. C 60.22 H 3.71 N 9.35 Gef. C 60.08 H 3.98 N 9.13

#### 4-Phenyl-3-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol

*Phenyl-p-brombenzoyl-acetaldehyd*: 12 g *p*-Bromphenyl-benzyl-keton<sup>20)</sup> werden, wie eben für das Isomere beschrieben, mit *Ameisensäure-äthylester* umgesetzt. Es werden 6.9 g Ausgangsmaterial und 3.4 g hellgelber *Ketoaldehyd* (60.5% d. Th.) erhalten. Eine kleine Probe, aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 107–108°. Gelbe Nadeln mit purpurroter  $FeCl_3$ -Reaktion.

*4-Phenyl-3-[*p*-brom-phenyl]-pyrazol*: 3 g des eben erhaltenen *Ketoaldehyds* werden wie beschrieben mit 0.8 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* umgesetzt. Das Rohprodukt kristallisiert aus Ligroin in schönen, farblosen Nadeln, die sich kurz vor dem Schmp. in rechteckige Tafeln umwandeln und bei 164–165° schmelzen. Ausb. 57% d. Th.

$C_{15}H_{11}BrN_2$  (299.2) Ber. C 60.22 H 3.71 N 9.35 Gef. C 60.25 H 3.98 N 9.19

Über 3-Phenyl-3-[*p*-dimethylamino-phenyl]-pyrazolenin-carbonsäure-(5)-methylester (III) und die Identifizierung seines Umlagerungsproduktes vgl. I. c.<sup>9)</sup>.

*Umlagerung von 3-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazolenin (IV)*: 100 mg IV<sup>9)</sup> werden einige Min. auf 90° erwärmt und nach dem Erkalten mit Ligroin ausgekocht. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich farblose Kristalle von 3-Methyl-4,5-diphenyl-pyrazol aus, die nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Ligroin bei 175° schmelzen<sup>21)</sup>. Ausb. 85% d. Th.

Die Umlagerung kann auch durch kurzes Aufkochen mit Eisessig (Ausb. 90%), oder Stehenlassen mit kaltem Eisessig (92%), oder Versetzen mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (55%) bewirkt werden.

$C_{16}H_{14}N_2$  (234.2) Ber. N 11.96 Gef. N 11.66

*Umlagerung von 3-Methyl-3-phenyl-5-[*p*-tolyl]-pyrazolenin (V)*<sup>9)</sup>: Die Umlagerung kann durch Erhitzen auf 97° (Ausb. 80% d. Th.), kurzes Kochen in Eisessig (90%), Stehenlassen in kaltem Eisessig (90%) oder 6 stdg. Kochen in Methanol (85%) ausgelöst werden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Ligroin schmilzt das farblose 3-Methyl-4-phenyl-5-[*p*-tolyl]-pyrazol bei 170–171°.

$C_{17}H_{16}N_2$  (248.3) Ber. N 11.29 Gef. N 10.95

#### 3-Methyl-4-phenyl-5-[*p*-tolyl]-pyrazol

*1-Phenyl-1-[*p*-tolyl]-acetone*: 12 g *Phenylacetone* werden mit 8 g Natriumamid in 200 ccm absol. Äther am Rückflußkühler unter Röhren gekocht. Dabei wird Stickstoff durch ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr eingeleitet. Nach 4 Stdn. läßt man das überschüssige Amid sich absetzen und drückt die überstehende Lösung mit Stickstoff durch ein zweites Rohr in ein weiteres Reaktionsgefäß. Dort wird sie unter Röhren und Kühlung mit einer Lösung von 6 g *p*-Tolylsäurechlorid in Äther versetzt. Anschließend säuert man mit verd. Salzsäure an, wäscht den Ätherauszug mit Wasser und dampft ihn zur Trockne ein. Den Rückstand kristallisiert man aus wenig Alkohol um. Schmp. 83–84°. Ausb. 46% d. Th.

*3-Methyl-4-phenyl-5-[*p*-tolyl]-pyrazol*: 1.5 g des *Diketons* werden in einigen ccm Alkohol mit 0.5 g 78-proz. *Hydrazin* auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 1/2 Stde. scheidet sich beim

<sup>20)</sup> J. H. SPEER und A. J. HILL, J. org. Chemistry 2, 139 [1937].

<sup>21)</sup> W. E. PARHAM und W. R. HASEK, J. Amer. chem. Soc. 76, 799 [1954].

Erkalten feine farblose Nadeln ab, die aus Alkohol oder Ligroin umkristallisiert werden können. Schmp. 171°. Ausb. 74% d. Th.

*Umlagerung von 3.3.5-Triphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-methylester (VI)<sup>1)</sup>: 3.4.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-methylester (VII), 3.4.5-Triphenyl-pyrazol (VIII) und 1.3.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester (IX)*

a) *Mit Eisessig*: 1 g VI wird mit der zehnfachen Menge Eisessig 3 Stdn. auf 100° gehalten. Beim Eingießen in 40 ccm Wasser scheidet sich ein anfangs flockiger, später zusammenklebender, gelblicher Niederschlag aus, der nach dem Trocknen in warmem Methanol gelöst wird. Nach einem Stehenlassen scheiden sich grobe, farblose Nadeln ab, die bei 200–201° unter geringer Gasentwicklung schmelzen. Ausb. 33% d. Th. Es handelt sich um VII, wofür der Schmp. 191° angegeben ist<sup>1)</sup>.



Die Mutterlauge wird eingedampft, und nach längerem Stehenlassen erhält man daraus farblose strahlige Kristalle, die bei 140–141° schmelzen und die Substanz IX darstellen. Ausb. 31% d. Th.

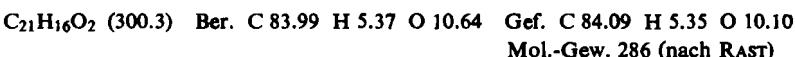


b) *Mit Maleinsäureanhydrid*: 1.18 g VI werden mit der fünffachen Menge Maleinsäureanhydrid 10 Stdn. auf 100° gehalten und das Reaktionsprodukt aus Methanol fraktioniert kristallisiert. Es werden 580 mg VII und 180 mg IX erhalten.

c) *Mit konz. Schwefelsäure*: Zu 500 mg VI gibt man 1 ccm konz. Schwefelsäure. Die Umlagerung vollzieht sich unter Aufschäumen und Erwärmung. Das Rohprodukt, das man durch Eingießen in Wasser erhält, wird aus Methanol fraktioniert kristallisiert. Man erhält 370 mg VIII vom Schmp. 265<sup>1)</sup> und 30 mg IX.

d) *In der Wärme*: 500 mg VI werden 1 Stde. auf 190° gehalten. Dann wird aus Methanol fraktioniert kristallisiert. Man erhält 340 mg IX und 30 mg VIII.

e) *Mit Kalilauge*: 500 mg VI kocht man 4 Stdn. mit 25 ccm methanol. KOH (500 mg KOH enthaltend), verdünnt mit Wasser und kristallisiert den farblosen, flockigen Niederschlag aus Methanol um. Man erhält 260 mg VIII und 40 mg einer unbekannten Substanz C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Schmp. 127–128°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser oder Lauge.



*Verseifung von IX*: 800 mg Substanz werden in 35 ccm methanol. KOH (4.5 g KOH) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann gießt man in 250 ccm Wasser und säuert mit verd. Salzsäure an. Der Niederschlag besteht aus 1.3.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) vom Schmp. 238° (Zers.)<sup>13)</sup>. Ausb. 97% d. Th.



Brenzt man diese Säure durch halbstdg. Erhitzen über den Schmp., so erhält man 79% d. Th. 1.3.5-Triphenyl-pyrazol vom Schmp. 139–140°<sup>13)</sup>.

*Verseifung von VII*: Kocht man VII 3 Stdn. mit methanol. KOH, so erhält man beim Eingießen in Wasser und Umkristallisiert aus Alkohol 86% d. Th. VIII vom Schmp. 265°.

*Umlagerung von 3-Methyl-3.5-diphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-methylester (X)<sup>9)</sup>*: Erwärmst man X 1/2 Stde. auf dem Wasserbad mit Eisessig, so tritt keine Umlagerung ein. Sie erfolgt aber schon in der Kälte augenblicklich mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das 3-Methyl-4.5-diphenyl-pyrazol kristallisiert ab. Schmp. 173–174° (aus Petroläther)<sup>21)</sup>. Ausb. 85% d. Th.

Wegen der großen Beständigkeit von X gelingt es, diese Substanz zu verseifen, ohne daß Umlagerung eintritt: 300 mg X werden in alkohol. Kalilauge über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wird verdünnt und mit Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert. Die ausfallende 3-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4) kann aus Methanol umkristallisiert werden. Nadeln vom Schmp. 162–164° (Zers.). Ausb. 58% d. Th.

Brenzt man 100 mg dieser Säure in einem Vakumsublimationsapparat bei 170° und 12 Torr, so erhält man nach Umkristallisieren des Brenzproduktes aus Petroläther 70% d. Th. 3-Methyl-4,5-diphenyl-pyrazol<sup>21)</sup>.

*Umlagerung von 3-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazolenin-aldehyd-(4) (XI)*<sup>9)</sup>: XI wird durch 1 stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 100° nicht umgelagert. Bei kurzem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auf 130° tritt nur teilweise Umlagerung ein. Leicht gelingt die Reaktion mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 1 Min. kann man das entstandene 3-Methyl-4,5-diphenyl-pyrazol<sup>21)</sup> durch Wasser ausschütteln. Schmp. 173° (aus Petroläther). Ausb. 51% d. Th.

XI läßt sich mit Silbernitrat und Natronlauge (3 Stdn. bei 60°) zur gleichen 3-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4) vom Schmp. 163–164° (Zers.) oxydieren, die man auch durch Verseifung von X erhalten hat. Ausb. 60% d. Th.



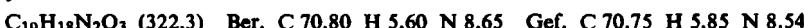
*Umlagerung von 3-Phenyl-3-[p-methoxy-phenyl]-pyrazolenin-dicarbonsäure-(4,5)-dimethyl-ester (XII)*<sup>9)</sup>: 3-Phenyl-4-[p-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester (XIII) und N-Methyl-3-phenyl-4-[p-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester (XIV)

a) *Mit Eisessig*: 1 g XII wird mit 10 ccm Eisessig 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man gießt in 50 ccm Wasser ein, die ausfallende zähe Masse wird aus Methanol fraktioniert kristallisiert. Man erhält 550 mg Ausgangsmaterial und 250 mg XIII vom Schmp. 238–239°.



b) *Bei 190°*: 712 mg XII werden 3 1/2 Stdn. auf 190° erhitzt. Die starke Gasentwicklung ist nach 2 1/2 Stdn. beendet. Das Reaktionsprodukt wird aus Methanol fraktioniert kristallisiert. Man erhält 403 mg XIV vom Schmp. 114–115° und 41 mg XIII.

Analyse von XIV:



c) *Mit konz. Schwefelsäure*: Zu 500 mg XII gibt man 2 ccm konz. Schwefelsäure. Es tritt sofort starkes Aufschäumen ein, welches nach 10–15 Min. abklingt. Das stark gefärbte Reaktionsgemisch wird in 200 ccm Wasser gegossen. Der gelbe, klebrige Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 71.5% XIII vom Schmp. 237.5–238.5°. Farblose Nadeln.

d) *Mit Lauge*: 500 mg XII werden mit 25 ccm methanol. Lauge, 600 mg KOH enthaltend, 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird verdünnt und angesäuert. Die 3-Phenyl-4-[p-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5) schmilzt bei 219–220° (Zers.). Ausb. 73% d. Th.

Die gleiche Substanz erhält man auch durch Verseifung von XIII mit methanol. KOH.



*Decarboxylierung*: Erhitzt man 400 mg der Carbonsäure im Metallbad 15 Min. auf 290°, so erhält man aus Methanol 76% d. Th. farblose, würfelförmige Kristalle vom Schmp. 130–131°. Die Substanz ist mit synthet. 3-Phenyl-4-[p-methoxy-phenyl]-pyrazol identisch.

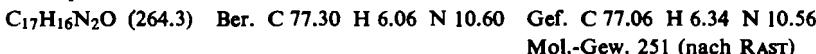


*Verseifung von XIV*: 540 mg XIV werden in 30 ccm Methanol mit 400 mg KOH 1/2 Stde. gekocht. Dann gießt man in 100 ccm Wasser, filtriert, wenn nötig, und säuert an. Es fallen

feine, verfilzte Nadeln aus, die bereits rein sind. Schmp. der *N*-Methyl-3-phenyl-4-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrazol-carbonsäure-(5) 224–225° (Zers.). Ausb. 81% d. Th.



*Decarboxylierung:* 340 mg dieser Säure werden  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 250–260° erhitzt. Nach einigen Min. ist die Gasentwicklung beendet. Beim Umkristallisieren aus Methanol erhält man 210 mg (73% d. Th.) würfelförmige Kristalle von *N*-Methyl-3-phenyl-4-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrazol vom Schmp. 132.5–133.5°.



### 3-Phenyl-4-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrazol

*[p-Methoxy-phenyl]-benzoyl-acetaldehyd:* Zu einer gut gekühlten Lösung von 0.5 g Natrium in 18 ccm absol. Alkohol gibt man 1.7 g getrockneten *Ameisensäure-äthylester* und läßt dieses Gemisch 3 Stdn. verschlossen im Eisbad stehen. Dann fügt man 3 g *Phenyl-[p-methoxy-benzyl]-keton*<sup>22)</sup> zu, verschließt wieder und läßt unter gelegentlichem Umschütteln eine Nacht bei Eiskühlung und, nach allmählichem Auftauen, 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Dann wird die rotbraune Lösung in 100 ccm Eiswasser gegossen, von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial abfiltriert und mit gekühlter verd. Schwefelsäure angesäuert. Das ausfallende Öl erstarrt bald kristallin und wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 114–115°. Fast farblose Kristalle mit violett-brauner  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Ausb. 2.6 g (79% d. Th.).



*3-Phenyl-4-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrazol:* 2.6 g des eben hergestellten *Ketoaldehyds* werden in Alkohol mit 0.6 ccm 78-proz. *Hydrazinhydrat* 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit Äther ausgeschüttelt und das Pyrazolderivat aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 131–132°. Ausb. 2 g (71% d. Th.).



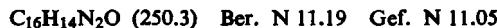
*N*-Methyl-3-phenyl-4-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrazol: 750 mg des vorstehenden *Pyrazolderivats* werden zusammen mit 20 ccm *n* NaOH und 1 g *Dimethylsulfat* unter Eiskühlung 4 Stdn. geschüttelt. Das anfangs fein suspendierte Ausgangsmaterial backt im Laufe der Zeit zu einer zähen, knetbaren Kugel zusammen. Das überschüssige Dimethylsulfat wird dann durch Erwärmen des Gemisches auf 60–70° hydrolysiert und anschließend das Reaktionsprodukt von der wäßrigen Phase abgetrennt. Umkristallisieren aus Methanol liefert als schwerer lösliche 1. Fraktion 540 mg (68% d. Th.) farblose Würfelchen, die bei 132–133° schmelzen und das gesuchte *N*-Methyl-pyrazolderivat darstellen, da der Misch-Schmp. mit der durch Abbau von XIV gewonnenen Substanz unverändert ist.



### 4-Phenyl-3-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrazol

*Phenyl-p-anisoyl-acetaldehyd:* Nach der oben für das Isomere angegebenen Vorschrift werden in einer Alkoholatlösung aus 0.5 g Natrium und 20 ccm absol. Alkohol 2.5 ccm *Ameisensäure-äthylester* mit 4.5 g *[p-Methoxy-phenyl]-benzyl-keton*<sup>22)</sup> umgesetzt. Der mit verd. Schwefelsäure ausgefällte *Ketoaldehyd* schmilzt bei 81–82°. Ausb. 4.2 g (82% d. Th.).

*4-Phenyl-3-(*p*-methoxy-phenyl)-pyrazol:* 2.5 g des vorstehenden *Ketoaldehyds* werden wie beschrieben mit *Hydrizin* umgesetzt. Farblose Nadeln vom Schmp. 127–127.5° (aus Ligroin). Ausb. 58% d. Th.



<sup>22)</sup> S. S. JENKINS, J. Amer. chem. Soc. 54, 1155 [1932].