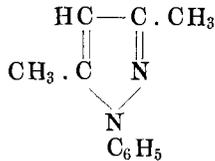


216. L. Balbiano: Ueber einige Derivate des 1-Phenylpyrazols.

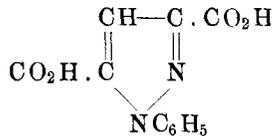
(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der Mittheilung ¹⁾ über bromirte Derivate des 1-Phenylpyrazols sprach ich die Absicht aus, Versuche anzustellen, um die Stellung der Bromatome in jenen Körpern zu ermitteln, und habe daher meine Arbeit in der angedeuteten Richtung weitergeführt, besonders weil ich auf Grund bestimmter Thatsachen annehmen durfte, dass die zweifach substituirtten Hydrazine mit Epichlorhydrin N- und C-substituirtte Pyrazole gaben. Um die Stellung der für Methinwasserstoff im Pyrazolkern eingetretenen Gruppe zu ermitteln, brauchte ich einige weitere Abkömmlinge bekannter Constitution, und unter diesen sind von besonderer Wichtigkeit die Phenylpyrazolcarbonsäuren (welche aus den Alkylpyrazolen durch Oxydation entstehen) und zum Vergleich die Bromderivate.

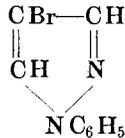
Zur Darstellung von 1-Phenylpyrazolcarbonsäuren bekannter Constitution kann man zweckmässig ausgehen von Diketonen und zwar am besten von Acetylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (Combes), welches sich mit Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-(3, 5)-dimethylpyrazol



vereinigt, über dessen Constitution kein Zweifel obwaltet. Durch Oxydation geht dieses Pyrazol in 1-Phenyl-pyrazol-(3, 5)-dicarbonsäure



über, und diese wird durch Brom übergeführt in 1-Phenyl-4-brompyrazol-(3, 5)-dicarbonsäure, welche durch Ueberhitzen in Kohlensäure und 1-Phenyl-4-brompyrazol

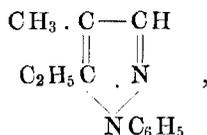


zerfällt.

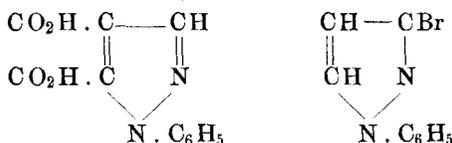
¹⁾ Ann. chim. pharmacol. IX (6), 1889. — Gazz. chim. Ital. 19, 128. — Diese Berichte XXII, Ref. 554.

Zum Gegenversuch kann man 1-Phenyl-(3, 5)-dimethylpyrazol direct bromiren; das Product giebt bei der Oxydation dieselbe Brompyrazoldicarbonsäure, welche unter Austritt von Kohlensäure in 1-Phenyl-4-brompyrazol übergeht.

Arbeitet man in derselben Weise mit dem aus Formyldiäthylketon $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COH$ (= α -Propionylpropionaldehyd von Claisen und Meyerowitz¹⁾) entstehenden 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol



so sollte man zur 1-Phenylpyrazol-4, 5-dicarbonsäure und zum 1-Phenyl-3-brompyrazol



gelangen.

Bis jetzt habe ich mich mit dem ersten Theil dieser Aufgaben beschäftigt, d. h. mit den Abkömmlingen des Acetylacetons und zwar Dank der Freigiebigkeit der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning zu Höchst und der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. E. von Gerichten, welche mir Acetylaceton, das Ausgangsmaterial für diese Versuche zur Verfügung gestellt haben. Ich spreche diesen Herren hiermit meinen lebhaften Dank aus.

1-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonsäure.

20 g 1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrazol werden im Wasserbade unter häufigem Umrühren mit einer Lösung von 74 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser und 20 ccm einer 50 procentigen Kalilauge erwärmt. Die Oxydation vollzieht sich langsam; wenn die Flüssigkeit entfärbt ist, destillirt man sie im Dampfstrom, um die geringe Menge des unangegriffenen Pyrazols zurück zu gewinnen, und filtrirt von den Manganoxyden ab. Das alkalische Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die sich abscheidende Säure war zunächst harzig, erschien aber nach dem Reiben krystallinisch; sie wurde wiederholt mit Aether ausgezogen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt. Die Ausbeute an roher Säure betrug 15 g.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3276.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	56.98	56.89 pCt.
H	3.57	3.44 »
N	11.92	12.06 »

Die 1-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonssäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, kugelig angeordneten Blättchen; sie ist sehr wenig in kaltem, wenig in warmem Wasser löslich, aus welchem sie in mikroskopischen, langen, fächerförmig gruppirten Blättchen anschießt.

Sie löst sich sehr wenig in Chloroform, Benzol und warmem Ligroïn, etwas besser in Aether und wird von siedendem Eisessig und von Alkohol aufgenommen. Unter Zerfall und Gasentwicklung schmilzt sie bei 255—256°.

Ammoniumsalz. Man löst die Säure in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, dampft auf dem Wasserbade zum Syrup ein und fügt dann absoluten Alkohol hinzu, worauf sich beim Stehen das Salz in kuglig gruppirten Blättchen abscheidet. Der Analyse zufolge liegt das neutrale Salz vor:

	Gefunden	Ber. f. $C_3H(CO_2NH_4)_2N_2C_6H_5$
N	20.98	21.05 pCt.

Es ist sehr leicht in Wasser löslich und schmilzt im Capillarrohr unter Gasentwicklung bei 210—212°.

Das Bleisalz, aus dem Ammoniumsalz und Bleiacetat erhalten, ist eine flockige, beim Kochen krystallinisch werdende Fällung und nahezu unlöslich in heissem Wasser. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_3H(CO_2)_2PbN_2C_6H_5$
Pb	47.22	47.29 pCt.

Das Silbersalz wird ähnlich dem Bleisalz bereitet, bildet einen schleimigen, durchsichtigen Niederschlag, wird beim Kochen krystallinisch und ist nahezu unlöslich in siedendem Wasser und am Lichte sehr beständig.

	Gefunden	Ber. für $C_3H(CO_2Ag)_2PbN_2C_6H_5$
Ag	48.43	48.43 pCt.

Das Baryumsalz. Die Säure wird mit überschüssigem Barytwasser gelöst, der Ueberschuss der Base durch Kohlensäure entfernt. Das Salz ist äusserst löslich in Wasser und zerfliesslich. Die concentrirte wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Alkohol weisse Flocken, welche zu einem Gummi eintrocknen.

1-Phenyl-4-brompyrazol-3, 5-dicarbonssäure.

Zu einer Lösung von 1 Theil der Phenylpyrazoldicarbonssäure in 5—6 Theile warmer Essigsäure giebt man mit einem Male die

1 Molekül entsprechende Menge Brom im gleichen Gewichte Eisessig gelöst. Darauf schüttelt man wiederholt das Ganze durch und lässt 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, indem man dann und wann umrührt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in Krystallen ab. Darnach fügt man das gleiche Volumen Wasser von gewöhnlicher Temperatur hinzu und lässt das Ganze über Nacht stehen. Am nächsten Tage erwärmt man, um die abgeschiedene Säure wieder aufzulösen, lässt dann langsam erkalten, filtrirt mit der Pumpe die entstandenen Krystalle ab, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser, presst sie zwischen Papier und trocknet sie im Ofen oder über Schwefelsäure. Die Ausbeute ist theoretisch.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_3Br(CO_2H)_2N_2C_6H_5$
C	42.29	42.44 pCt.
H	2.34	2.25 »
N	25.44	25.72 »

Die Phenylbrompyrazoldicarbonsäure krystallisirt in kleinen, farblosen Warzen, löst sich wenig in warmem Wasser, besser in warmem Alkohol und Eisessig, und schmilzt unter Zerfall und Gasentwicklung bei 244° .

Ammoniumsalz. Die Säure wird in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak gelöst, dann zum Syrup eingedampft und mit absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das neutrale Salz in kleinen weissen Nadeln, welche unter Zersetzung und Gasentwicklung bei $190-192^{\circ}$ schmelzen.

	Berechnet	Gef. für $C_3Br(CO_2NH_4)_2N_2C_6H_5$
N	16.37	16.23 pCt.

Das Bleisalz fällt als weisser, staubartiger Niederschlag aus, wenn man das Baryumsalz mit Bleinitrat oder -acetat versetzt. Es ist so gut wie unlöslich in kochendem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_3Br(CO_2)PbN_2C_6H_5$
Pb	40.36	40.24 pCt.

Das Silbersalz ist eine weisse, gelatinöse Fällung, wird beim Kochen krystallinisch und schwärzt sich leicht am Lichte.

Das Baryumsalz entsteht beim Absättigen der freien Säure mit Baryumhydrat in geringem Ueberschuss und Entfernen der überschüssigen Base mit Kohlensäure (in der Wärme). Die stark eingeeengte Lösung giebt keine Krystalle, sondern erstarrt zu einer durchsichtigen, leimartigen Masse, welche allmählich verhärtet.

Aus der wässrigen Lösung wird das Salz durch Alkohol in Flocken abgeschieden; es ist zerfliesslich.

1-Phenyl-4-brompyrazol.

Die Phenylbrompyrazoldicarbonsäure wird im Oelbade auf 240 bis 250° erhitzt, wobei sie schmilzt und lebhaft Kohlensäure entwickelt. Den braunen Rückstand behandelt man mit warmem Alkohol, dem man etwas Ammoniumcarbonat zugesetzt hat, fällt aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz das Brompyrazol aus und reinigt es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_3BrH_2N_2C_6H_5$
Br	35.70	35.87 pCt.

Das Phenylbrompyrazol krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln, löst sich in Benzol, Aether und Chloroform, besonders in der Wärme, nicht in Wasser. Es schmilzt bei 81° (corr.) und zerfällt unter theilweiser Zersetzung bei 293—295°. Kleintheils erleidet es die nämliche Zersetzung, wenn man es durch Ueberhitzen der Dicarbonsäure darstellt, weshalb kleine Mengen von Bromwasserstoff auftreten.

Das Chloroplatinat des Phenylbrompyrazols erhält man als orangefarbenen, schweren Niederschlag beim Vermischen salzsaurer Lösungen von der Base und von Platinchlorid. Das Salz wird durch Wasser sofort zersetzt; es zerfällt, ohne zu schmelzen, bei 160—170° und scheint unter Austritt von Chlorwasserstoff ein neues Platinsalz der bromirten Base zu geben.

Das Chloroplatinat enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welche es bei 130—140° verliert:

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_2BrN_2C_6H_5)_2H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	3.22	3.05 pCt.
Pt im trocknen Salz	23.04	22.73 »

1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-brompyrazol.

20 g 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol, in 20 g Eisessig gelöst, werden allmählich unter Umrühren und ohne die geringe, durch die Reaction verursachte Erwärmung zu vermeiden, mit 18.6 g Brom in 20 g Essigsäure versetzt. Darnach bleibt das Ganze 15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird alsdann mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich ein rothgelbes Oel ab, welches nicht krystallisirt und mit Aether ausgezogen wird. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Sodalösung wiederholt gewaschen, bis die Waschwässer deutlich alkalisch reagiren, dann wäscht man dreimal mit destillirtem Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt schliesslich den Aether ab. Der hellgelbe, ölige Rückstand wiegt 28.5 g, während die Theorie 29.1 g verlangt, so dass also nahezu die theoretische Ausbeute erreicht ist.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_3Br(CH_3)_2N_2C_6H_5$
Br	32.00	31.86 pCt.

Das 1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-brompyrazol ist eine hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch, ist unter Luftdruck nicht ohne Zersetzung destillirbar, löst sich in Alkohol, nicht in Wasser und ist schwerer als letzteres. Bei -15° wird es dickflüssig ohne Anzeichen einer Krystallisation.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung giebt die Base 1-Phenyl-4-brompyrazol-3.4-dicarbonensäure. Die Oxydation verläuft langsam und der grösste Theil des Brompyrazols bleibt unangegriffen. Als man nämlich 26 g des Brompyrazols auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge Chamäleon (66 g) in 500 ccm Wasser und 25 ccm 50 procentiger Kalilauge 24 Stunden lang bis zur Entfärbung erwärmt hatte, gingen bei der Destillation mit Dampf 14 g des Brompyrazols über und waren nur 4 g der bromirten Säure entstanden.

Letztere zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die Eigenschaften der durch Bromirung der 1-Phenylpyrazol-3.5-dicarbonensäure erhaltenen Säure; sie schmilzt nämlich unter Zerfall und Gasentwicklung bei 244° und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_3Br(CO_2H)_2N_2C_6H_5$
Br	25.59	25.72 pCt.
N	9.13	9.00 »

Ihr Bleisalz ist eine weisse Fällung und löst sich nicht in heissem Wasser. Im Oelbade bei $240-250^{\circ}$ liefert sie 1-Phenyl-4-brompyrazol vom Schmp. 81° .

Aus vorstehenden Versuchen geht demnach deutlich hervor, dass Bromphenylpyrazol aus Brom und 1-Phenylpyrazol identisch ist mit dem 1-Phenyl-4-brompyrazol; in der That schmelzen beide bei 81° , krystallisiren beide in glänzenden, weissen Nadeln und liefern beide das gleiche, durch Wasser zersetzbare Chloroplatinat mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Es verdient bemerkt zu werden, dass also Brom bei der Einwirkung auf 1-Phenylpyrazol in Metastellung zum Stickstoff tritt, d. h. in dieselbe Stellung, die es beim directen Bromiren des Pyridins nach der Methode von Hofmann und von F. Blau¹⁾ einnimmt.

Chemisches Laboratorium der Universität Messina, im April 1890.

¹⁾ Diese Berichte XII, 988; XVIII, 721, und Ref. 633. Monatsh. für Chemie 10, 372; diese Berichte XX, Ref. 1349.