

Antipyrin, durch Reduction mit Natrium und Alkohol das 1-Phenyl-3-methylpyrazolin gewonnen wurden.

Diese Umwandlungsproducte wurden mit grosser Sorgfalt identificirt.

4-Bis-1-phenyl-2-methyl-5-methoxy-pyrazol

entsteht in analoger Weise aus dem Bisphenylmethylpyrazolon durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl neben dem Bisantipyrin.

Die Verbindung schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt bei 186 bis 187°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_4O_2$ .

Procente: N 14.97.  
Gef. » • 14.76.

Sie lässt sich in gleicher Weise wie die oben beschriebenen Verbindungen umwandeln. Z. B. entsteht bei der Reduction mit Natrium und Alkohol ein Pyrazolin (wohl das 4-Bis-1-phenyl-3-methylpyrazolin), welches bei 100 mm Druck bei circa 300° destillirt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{22}N_4$ .

Procente: N 14.46.  
Gef. » » 14.39.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch eine schon vor sehr langer Zeit<sup>1)</sup> dargestellte Substanz (Schmp. 145°), nämlich das Condensationsproduct des Acetessigesters, mit dem technischen Pyrazolon nach einer inzwischen ausgeführten eingehenden Untersuchung diesen Abkömmlingen der »Phenolform« des genannten Pyrazolons zuzugehören scheint. Ich werde darauf an anderem Orte zurückkommen.

Bei diesen Untersuchungen erfreute ich mich der werthvollen Hülfe der Herren Dr. B. Reuter und Dr. P. Rabe. Ich spreche beiden Herren meinen besten Dank aus.

151. Ludwig Knorr: Ueber den aromatischen Charakter der Pyrazole.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. März.)

Buchner's<sup>2)</sup> und meine<sup>3)</sup> Arbeiten über das Pyrazol und seine Homologen zeigen die grosse Analogie im chemischen Verhalten des Pyrazols und Benzols. Ich habe in meiner ausführlichen Abhandlung (Ann. 279, 188) versucht, diese Erscheinung durch die gleichartige intramoleculare Atombewegung in beiden Ringsystemen zu erklären.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 182.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 273, 256.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 279, 188.

Seither habe ich meine theoretischen Anschauungen durch Feststellung einer Reihe weiterer Thatsachen, welche den »aromatischen Charakter« des Pyrazols deutlich hervortreten lassen, stützen können.

1. Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Pyrazol in eine Sulfosäure vom Schmp. 330—335°, die in ihren Umwandlungen mit den aromatischen Sulfosäuren gewisse Analogien zeigt.

2. Die Monohalogenderivate des Pyrazols, welche ich als 4-Derivate<sup>1)</sup> nachweisen konnte, halten das Halogen ähnlich den Halogen-allylen<sup>2)</sup> äusserst fest gebunden.

3. Die 4-Nitropyrazole endlich lassen sich ähnlich den aromatischen Nitroverbindungen leicht zu Basen reduciren, welche Chloralkalireaktionen ähnlich dem Anilin zeigen und in saurer Lösung mit Natriumnitrit sehr beständige Diazoverbindungen liefern, die mit Phenolen zu Azofarbstoffen kuppeln, beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen sich nicht zersetzen<sup>3)</sup>, aber unter gewissen Bedingungen die verschiedenen als »Diazoreactionen« bekannten Umwandlungen erleiden.

Das Pyrazol zeigt somit die meisten jener charakteristischen Reactionen, welche den »aromatischen Charakter« des Benzols ausmachen und steht letzterem ohne Zweifel in seinem chemischen Verhalten noch näher als das Thiophen.

Es ist dies um so merkwürdiger, als das Pyrazol nebenher bekanntlich den Charakter einer schwachen secundären Base zeigt.

Dies erhellt aus der Existenz folgender 1-Derivate des Pyrazols:

1. 1-Methylpyrazol von Buchner durch Erhitzen gleicher Moleküle Pyrazolsilber und Jodmethyl erhalten und in Form des

---

<sup>1)</sup> Die Pyrazol-3,5-dicarbonensäure lässt sich leicht durch Einleiten von Chlorgas in ihre wässrige Lösung in die 4-Chlorpyrazol-3,5-dicarbonensäure überführen, welche aus kochendem Wasser mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt und bei 285—286° unter Kohlensäureabgabe das 4-Chlorpyrazol vom Schmp. 69—71°, vom Siedep. 220° (F. g. i. D.) liefert.

Identisch damit ist das Monochlorpyrazol, welches durch Einwirkung von Chlorwasser auf Pyrazol leicht erhalten werden kann.

In gleicher Weise liefert die 4-Brompyrazol-3,5-dicarbonensäure, welche lufttrocken 3 Mol. Krystallwasser enthält, bei der Destillation ein bei 95—97° schmelzendes, zwischen 250—260° fast ohne Zersetzung siedendes Monobrompyrazol, welches mit Buchner's Brompyrazol (Schmp. 97°) identisch ist.

Da in diesen Halogenpyrazolen die 1-Stelle unbesetzt ist (sie geben mit ammoniakalischer Silberlösung Silbersalze), so müssen die Halogenatome die Stellung 4 einnehmen.

Die analytischen Belege und detaillirten Angaben über die soeben erwähnten Halogenderivate werde ich bei anderer Gelegenheit publiciren.

<sup>2)</sup> Nach Bamberger's Vorschlag, diese Berichte 27, 2583 Anmerk.

<sup>3)</sup> Aehnlich verhält sich auch das Diazoantipyrin, über welches Hr. Dr. Stolz und ich demnächst in den Ann. d. Chem. ausführlich berichten werden.

Platindoppelsalzes analysirt. Siedepunkt der reinen <sup>1)</sup> Base 126 bis 127°.

2. Pyrazolsilber  $C_3H_3N_2Ag$  und

3. Quecksilberverbindung des Pyrazols  $C_3H_3N_2HgCl^2)$ , beide von Buchner bereits beschrieben.

4. 1-Benzoylpyrazol von Buchner nicht in reinem Zustande erhalten; kann durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf die absolut-ätherische Lösung von 2 Mol. Pyrazol leicht rein erhalten werden. Siedep. 281° (F. g. i. D.) bei 747 mm Druck.

5. 1-Acethylpyrazol nach derselben Methode gewonnen. Siedep. 155—156° (F. g. i. D.) bei 744 mm Druck.

6. 1-Urethan des Pyrazols  $C_3H_3N_2 \cdot CO_2C_2H_5$  nach derselben Methode gewonnen. Siedep. 213° (F. g. i. D.) bei 741 mm Druck.

7. 1-Harnstoff des Pyrazols  $C_3H_3N_2 \cdot CONH_2$  durch Umsetzung von salzsaurem Pyrazol mit cyansaurem Kali erhalten. Schmp. der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung 136,5°.

Alle diese Verbindungen werde ich an anderem Orte ausführlicher beschreiben.

Auch von den verschiedenen Amido- und Diazoverbindungen der Pyrazolreihe, deren Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist und deren Studium eine wesentliche Bereicherung unserer Kenntnisse in der Pyrazolreihe verspricht, möchte ich hier nur als Beispiel das 4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazol und das 4-Diazo-1,3,5-trimethylpyrazol beschreiben, um meinen Schülern und mir dadurch die ungestörte Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes zu sichern.

Das 1,3,5-Trimethylpyrazol wurde früher <sup>3)</sup> bereits beschrieben.

Den früheren Angaben ist Folgendes hinzuzufügen:

Man bereitet die Base am besten aus ihrem Jodmethylate, welches durch Erhitzen des 3,5-Dimethylpyrazols mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 120° in quantitativer Ausbeute dargestellt werden kann. Dieses Jodmethylat krystallisirt, wie früher angegeben, aus seiner Chloroformlösung mit einem Mol. Krystallchloroform.

<sup>1)</sup> Diese Base lässt sich in reinem Zustande leicht aus ihrem Jodmethylate durch Destillation gewinnen, wenn man das übergehende Gemenge von Methylpyrazol und Jodmethyl in Salzsäure auffängt, wodurch die Rückbildung von Jodmethylat vermieden wird.

Diese Destillation der Jodmethylate stellt ganz allgemein die beste Methode dar, um *n*-substituirt Pyrazole in reinem Zustande zu gewinnen.

<sup>2)</sup> Unter anderen Bedingungen erhält man ein Salz, welches unscharf bei 175° schmilzt und die Zusammensetzung 2 Mol. Base + 3 Mol.  $HgCl_2$  zu besitzen scheint.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 279, 232.

Unterwirft man es der trockenen Destillation, so entweicht zuerst Chloroform, dann destillirt Jodmethyl und das 1,3,5-Trimethylpyrazol über. Das Destillat wird in Salzsäure aufgefangen und die Base aus der sauren Lösung durch Natronlauge in Freiheit gesetzt.

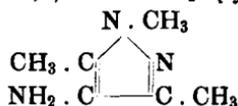
Erbitzt man das chloroformfreie Jodmethylat im geschlossenen Robre längere Zeit auf 260°, so tritt Methyl in die Stellung 4 ein. Durch Natronlauge wird aus der Reactionsmasse das 1,3,4,5-Tetramethylpyrazol (Siedep. 190—193°) in Freiheit gesetzt.

#### 4-Nitro-1,3,5-trimethylpyrazol.

Die Darstellung ist früher<sup>1)</sup> bereits beschrieben worden.

Die Nitroverbindung siedet bei 202 mm Druck bei 245—247° (F. g. i. D.). Schmp. 56—57°.

#### 4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazol<sup>2)</sup>.



Die Reduction des Nitrotrimethylpyrazols lässt sich nach den gebräuchlichen Methoden zur Reduction aromatischer Nitroverbindungen bewerkstelligen.

Es werden z. B. 3 Th. des Nitrokörpers in 4 Th. Wassers und 12 Th. rauchender Salzsäure gelöst und unter Kühlung 4.5 Th. Zinn zugefügt. Nachdem die erst heftige Reaction sich gemässigt hat, erhitzt man noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Das Ende des Reductionsprocesses wird daran erkannt, dass durch Wasserzusatz keine Fällung mehr erzeugt wird.

Das Amidotrimethylpyrazol kann aus der salzsauren Lösung durch Uebersättigen mit Natronlauge und mehrmals wiederholte Extraction mit Aether direct isolirt werden.

Oder man entfernt das Zinn in bekannter Weise durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff und isolirt durch Eindampfen der zinnfreien Lösung zunächst das Hydrochlorat der Base.

Die Base besitzt, aus Ligroin und Toluol umkrystallisirt, den Schmp. 102—104°. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroin. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nur aus stark alkalischer Lösung. Ihre wässrige Lösung erzeugt in Chlorkalklösung eine rothbraune, sehr unbeständige Färbung. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Base in der Wärme reducirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 234.

<sup>2)</sup> Ein 3,5-Diamidopyrazol will v. Rothenburg (diese Berichte 27, 690) aus Hydrazinhydrat und Malonitril erhalten haben. Durch das beigebrachte dürrtliche experimentelle Material wird die Existenz dieser Verbindung indessen nicht erwiesen, ja nicht einmal wahrscheinlich gemacht.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_3$ .

Procente: C 57.6, H 8.8, N 33.6.

Gef. » » 57.37, » 9.16, » 33.58.

Das Hydrochlorat des 4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazols besitzt die Zusammensetzung  $C_6H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ .

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ .

Procente: HCl 36.8.

Gef. » » 36.6.

Diazotirung des 4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazols.

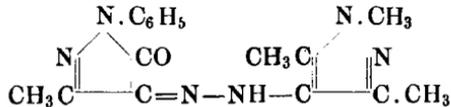
8 Th. des salzsauren Salzes werden in 50 ccm halbnormaler Salzsäure gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 3.5 Th. Natriumnitrit ohne besondere Vorsichtsmaassregel versetzt. Das Ende der Diazotirung wird leicht mit Jodkaliumstärkepapier erkannt.

Das in der Lösung befindliche salzsaure Diazotrimethylpyrazol koppelt mit Phenolen ganz wie eine aromatische Diazoverbindung.

Mit dem G-Salz entsteht ein orangefarbener Azofarbstoff, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol sowie mit dem B-Salz entstehen rothe Farbstoffe.

Durch starke Natronlauge scheint das Diazotrimethylpyrazol zu einem Isodiazokörper isomerisirt zu werden, denn die alkalische Lösung koppelt namentlich bei Gegenwart von Alkohol sehr langsam, nach dem Ausäuern dagegen sofort wieder in der alten Weise.

Gleich dem Diazobenzol reagirt das Diazotrimethylpyrazol mit dem technischen Pyrazolon in essigsaurer Lösung unter Bildung eines Hydrazones vom 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon:



Diese Verbindung stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, orangefarbene, glänzende Nadeln vom Schmp.  $156^\circ$  dar.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_6O$ .

Procente: N 27.1.

Gef. » » 27.2.

Von den meisten aromatischen Diazoverbindungen unterscheiden sich das Diazotrimethylpyrazol und auch die übrigen bis jetzt von mir dargestellten Diazopyrazole durch die grosse Beständigkeit ihrer Salze in wässriger Lösung.

Beim Kochen dieser Lösungen ist eine Stickstoffentwicklung nicht bemerkbar. Sie tritt erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf ca.  $120^\circ$  allmählich ein.

Eine Lösung des salzsauren Diazotrimethylpyrazols wurde 4 Stunden auf  $120^\circ$  erhitzt. Das Rohr öffnete sich mit mässigem Drucke und die Lösung enthielt noch viel unveränderte Diazoverbindung, was durch Farbstoffbildung leicht festzustellen war.

Umwandlung des Diazotrimethylpyrazols in  
4-Jod-1, 3, 5-trimethylpyrazol.

Trägt man die Lösung des salzsauren Diazotrimethylpyrazols, welche man vorher durch Auskochen völlig von salpetriger Säure befreit hat, in kochende Jodkaliumlösung ein, so entwickelt sich lebhaft Stickstoff, und es scheidet sich das Trimethyljodpyrazol als ein äusserst leicht flüchtiges Oel ab, das zweckmässig nach Zusatz von Natronlauge durch Wasserdampfdestillation isolirt wird.

Das abdestillirte Oel erstarrt sofort zu weissen Krystallen, welche den Schmp. 75° besitzen. Der Geruch des Jodkörpers ist süsslich und sehr charakteristisch.

Analyse: Ber. für  $C_6H_9N_2J$ .

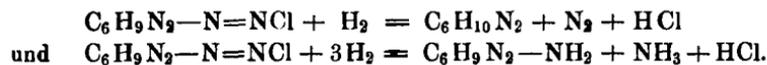
Procente: N 11.86, J 53.8.

Gef. » » 11.7, » 53.1.

Ebenso wurde das Diazotrimethylpyrazol unter Stickstoffentwicklung verändert, als ich es nach Sandmeyer mit Kupfercyanürcyanalkaliumlösung erwärmte.

Es scheint bei diesem Versuche das 1, 3, 5-Trimethyl-4-cyanpyrazol entstanden zu sein, ich konnte dasselbe einstweilen aber noch nicht in reinem Zustande fassen.

Als ich das Amidotrimethylpyrazol in stark salzsaurer Lösung diazotirte und die Diazolösung in Zinnchlorürlösung einfliessen liess, war sofort lebhaft Stickstoffentwicklung zu bemerken. Die Reaction scheint in doppeltem Sinne verlaufen zu sein, entsprechend den Gleichungen:



Es konnten in der Lösung 1, 3, 5-Trimethylpyrazol, Ammoniak und 4-Amidotrimethylpyrazol nachgewiesen werden.

Bei Ausführung dieser Untersuchungen erfreute ich mich der werthvollen Hülfe der HHrn. Dr. Herbert Meister und Dr. Robert Pschorr. Ich sage denselben meinen herzlichsten Dank.