

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

Rostock, 10. August 1900.

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

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

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

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

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

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

0.4284 g Sbst.: 0.3171 g Ag Br.

$C_{10}H_9N_2O$ Br. Ber. Br 31.62. Gef. Br 31.48.

Es condensirt sich leicht mit Aldehyden zu gefärbten, meistens schwer löslichen Verbindungen.

Die Benzaldehydverbindung,
$$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
, bildet dunkelrothe Nadelchen, die bei 142° schmelzen und aus Eisessig umkrystallisirt werden.

0.1810 g Sbst.: 0.0994 g Ag Br.

$C_{17}H_{13}N_2O$ Br. Ber. Br 23.46. Gef. Br 23.31.

Das Condensationsproduct mit Anisaldehyd schmilzt bei 147° und krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, orangerothen Krystallen; das mit Salicylaldehyd, welches der Benzylidenverbindung ganz ähnlich ist, schmilzt bei 196° .

Zur Darstellung des Chlorpyrazols,
$$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{C} \cdot \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{CH} \end{array}$$
, wurden je 10 g des Pyrazolons mit 9.7 g Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr 6–8 Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt und das rothbraun gefärbte, dickflüssige Reactionsproduct, mit wenig Aether verdünnt, in kaltes Wasser gegossen. Das abgeschiedene, nach dem Erkalten erstarrende Oel wurde abgewaschen, in Aether gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether verdunstet. Da das krystallinisch zurückbleibende Chlorpyrazol in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und daher nur unter Verlust umkrystallisiren ist, so wird es am besten durch Destillation im Vacuum gereinigt. Auch bei der Destillation mit Wasserdampf wird es ganz rein erhalten, geht aber nur sehr langsam über. Die Ausbeute ist eine befriedigende; sie beträgt im günstigsten Fall etwa 86 pCt. des angewandten Pyrazolons.

0.2570 g Sbst.: 0.3154 g Chlor- + Brom-Silber.

$C_{10}H_9N_2Cl$ Br. Ber. Br 29.46, Cl 13.07.

Gef. » 28.91, » 13.50.

Das 1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol bildet lange, weisse Nadeln, schmilzt bei 82° und siedet unter 11 mm Druck bei 165° . In Wasser ist es fast unlöslich, löslich in concentrirter Salzsäure. Durch Platinchlorid wird aus dieser Lösung ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N_2BrCl \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$, in gelbbraunen Krystallen gefällt.

Jodmethyl vereinigt sich mit dem Chlorpyrazol leicht, wenn beide zusammen im Einschmelzrohr auf 120—130° erhitzt werden. Das Jodmethylat, $C_{10}H_8N_2BrCl, CH_3.J$, bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln, die bei 254° unter Zersetzung schmelzen.

0.2650 g Sbst.: 0.1492 g AgJ.

$C_{11}H_{11}N_2ClBrJ$. Ber. J 30.71. Gef. J 30.41.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit heisser Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat, $C_{11}H_{11}N_2ClBr, C_6H_2(NO_2)_3OII$, in langen, gelben Nadeln aus, die bei 170° schmelzen.

Das Brommethylat, $C_{10}H_8N_2BrCl, CH_3.Br$, wird in der entsprechenden Weise durch Erhitzen des Chlorpyrazols mit Brommethyl auf 150° erhalten und ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es schmilzt bei 260° und zerfällt beim Erhitzen völlig in seine Componenten. In Wasser ist es viel leichter löslich als das Jodmethylat.

0.3347 g Sbst.: 0.1710 g AgBr.

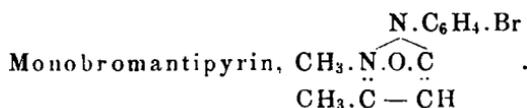
$C_{11}H_{11}N_2ClBr_2$. Ber. Br 21.81. Gef. Br 21.72.

Das Chlormethylat, $C_{10}H_8N_2BrCl, CH_3.Cl$, wird durch Umsetzung des Jodmethylats mit Chlorsilber erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird am besten krystallisirt dargestellt, indem man das beim Eindampfen der wässrigen Lösung möglichst trocken erhaltene Salz in wenig absolutem Alkohol löst und dann mit Aether versetzt. Es schmilzt bei 228° und zerfällt bei höherer Temperatur ganz glatt in seine Componenten.

0.2860 g Sbst.: 0.4198 g Chlor- + Brom-Silber.

$C_{11}H_{11}N_2Cl_2Br$. Ber. Br 24.84, Cl 22.05.

Gef. » 24.40, » 22.09.



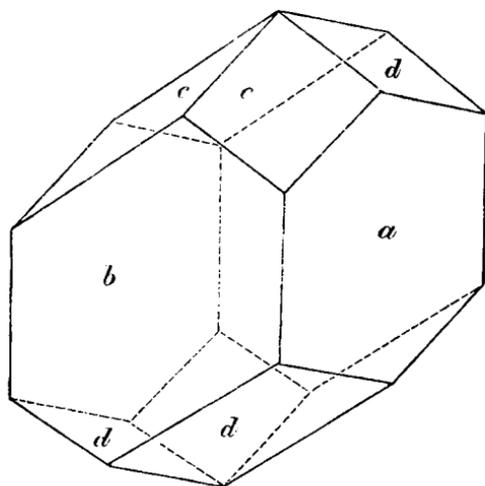
Wenn man eines der beschriebenen Halogenmethylate in alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt, so wird es leicht in das entsprechende Antipyrin übergeführt. Man entfernt das überschüssige Alkali durch Einleiten von Kohlensäure, verdampft das Filtrat und zieht den Rückstand mit heissem Toluol aus. Aus diesem krystallisirt das Monobromantipyrin leicht aus und wird noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1473 g Sbst.: 0.1048 g AgBr. — 0.1863 g Sbst.: 17.5 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{11}H_{11}N_2OBr$. Ber. Br 29.96, N 10.98.

Gef. » 30.21, » 10.70.

Das *p*-Monobromantipyryn bildet sehr gut ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems. Hr. Dr. v. Arend, der die Freundlichkeit hatte, dieselben zu messen, gab uns über dieselbe Folgendes an:

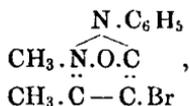


Die monoklinen Krystalle zeigen Combinationen eines Klinopinakoïds $\infty P \infty$ (= *a* in der Abbildung), Orthopinakoïds (*b*) eines Klinodomas $P \infty$ (*c*) und einer Pyramide *P* (*d*). Sämmtliche Flächen mit Ausnahme von *b* spiegeln gut. Die Flächenpaare *c* sind besonders gut ausgebildet, während die Flächenpaare *d* nur sehr klein auftreten. Die beobachteten Winkelwerthe sind:

$a:b = 89^{\circ}58'$; $c:c = 116^{\circ}49'$;
 $c:a = 121^{\circ}10'$; $d:d = 127^{\circ}35'$;
 $d:a = 117^{\circ}3'$; $d:b = 110^{\circ}24'$;
 $c:d = 121^{\circ}41'$; $c:b = 104^{\circ}24'$;

Das Monobromantipyryn schmilzt bei 122° und siedet unter 9 mm Druck gegen 300° fast völlig unzersetzt. Es ist in Alkohol, Chloroform, heissem Toluol, heissem Wasser, heissem Aether löslich und zeigt neutrale Reaction. Auch stark verdünnte Lösungen geben die gewöhnlichen Antipyrynreactionen: Eisenchloridlösung ruft eine tief rothe Färbung hervor, rauchende Salpetersäure giebt zuerst eine grüne Färbung, die nach Zusatz von mehr Säure beim Erhitzen in Roth übergeht. Natriumnitrit erzeugt in verdünnter Lösung beim Ansäuern mit Essigsäure grüne Färbung, in concentrirter Lösung einen grünen Niederschlag von Nitrosobromantipyryn.

Das *p*-Monobromantipyryn ist isomer mit dem von Knorr¹⁾ beschriebenen Bromantipyryn vom Schmp. 117° ,



welches also das Bromatom in dem Pyrazolring enthält und deshalb gegen salpetrige Säure indifferent ist.

Das *p*-Monobromantipyryn lässt sich auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf *p*-Bromphenylmethylpyrazolon ganz entsprechend dem Antipyryn aus Phenylmethylpyrazolon erhalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 216.

Salzsaures Monobromantipyryn, $C_{11}H_{11}ON_2Br, HCl$, bildet sich leicht beim Verdampfen einer Lösung des Monobromantipyryns in Salzsäure als weisse, krystallinische Masse, die bei 213° unter Abgabe von Salzsäure schmilzt.

0.1049 g Sbst.: 0.0507 g AgCl.

$C_{11}H_{12}ON_2BrCl$. Ber. Cl 11.69. Gef. Cl 11.92.

Versetzt man die Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so entsteht ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes, $(C_{11}H_{12}ON_2Br)_2PtCl_6$, das bei $208-210^{\circ}$ unscharf unter Zersetzung schmilzt.

Das Salz enthält kein Krystallwasser.

$C_{22}H_{24}O_2N_4Br_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 20.70. Gef. Pt 20.84.

Ferrocyanwasserstoffsäures Monobromantipyryn,

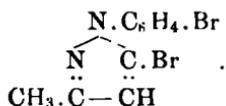
$(C_{11}H_{11}BrN_2O)_2H_4Fe(CN)_6$. Löst man das Bromantipyryn in wenig concentrirter Salzsäure und setzt die berechnete Menge Ferrocyanalkalium in wässriger Lösung hinzu, so fällt alsbald ein rein weisser, krystallinischer Niederschlag des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes aus. Dasselbe wurde auf dem Filter wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.2310 g Sbst.: 0.0154 g Fe_2O_3 .

$C_{28}H_{26}Br_2N_{10}O_4Fe$. Ber. Fe 7.46. Gef. Fe 7.14.

Das Salz färbt sich an der Luft leicht blau.

1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-5-brompyrazol,



Man erhält diese Verbindung entsprechend dem Phenylmethylbrompyrazol (siehe die vorhergehende Mittheilung), indem man das Chlorpyrazol mit der zehnfachen Menge Bromäthyl 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf $180-200^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet das Brompyrazol weisse Nadelchen und schmilzt bei $87-88^{\circ}$.

0.2890 g Sbst.: 0.3417 g AgBr.

$C_{10}H_8N_2Br_2$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.31.

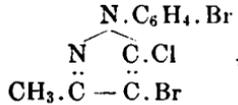
Das Jodmethylat, $C_{10}H_8H_2Br_2, CH_3J$, bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 259° .

0.1962 g Sbst.: 0.0998 g AgJ.

$C_{11}H_{11}N_2Br_2J$. Ber. J 27.73. Gef. J 27.47.

Halogenderivate des Bromphenylmethyl-Chlor-
und -Brom-Pyrazols.

Versetzt man eine Lösung des Chlorpyrazols in Petroläther mit Brom¹⁾ und schüttelt nach einiger Zeit mit Natronlauge bis zur Entfärbung, so hinterbleibt beim Verdunsten des Petroläthers das 1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol,



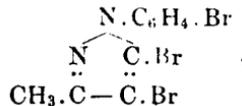
als krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

0.4352 g Sbst.: 0.6422 g Chlor- + Brom-Silber. — Gewichtsverlust beim Erhitzen im Chlorstrom 0.1099 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{ClBr}_2$. Ber. Br 45.65, Cl 10.10.
Gef. » 45.35, » 10.13.

Die Verbindung bildet feine, weisse Nadeln, die bei 143° schmelzen.

In ganz entsprechender Weise erhält man aus dem Bromphenylmethylbrompyrazol das Bromphenylmethyldibrompyrazol,

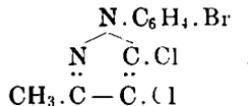


das bei 150–151° schmilzt.

0.1142 g Sbst.: 0.1635 Ag Br.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}_3$. Ber. Br 60.76. Gef. Br 60.85.

Erhitzt man das Bromphenylmethylchlorpyrazol mit Phosphor-pentachlorid, so entsteht das Bromphenylmethyldichlorpyrazol,



welches aus heissem Alkohol in seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 134.5° krystallisirt.

0.2370 g Sbst.: 0.3653 Chlor- + Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0340 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$. Ber. Br 26.11, Cl 23.20.
Gef. » 25.73, » 23.12.

Die Verbindung vereinigt sich noch mit Jodmethyl beim Erhitzen auf 140° im Einschmelzrohr. Das Jodmethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, ist schwer löslich auch in heissem Wasser, aus dem man es umkrystallisirt, und schmilzt unter Zersetzung bei 236°.

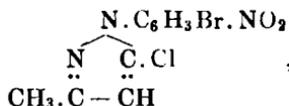
0.1635 g Sbst.: 0.0851 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{BrJ}$. Ber. J 28.34. Gef. J 28.07.

¹⁾ Es entsteht dabei zunächst ein leicht zersetzliches Perbromid.

Nitro- und Amido-Derivate
des Bromphenylmethylchlorpyrazols.

Behandelt man das Bromphenylmethylchlorpyrazol mit rauchender Salpetersäure, so wird immer nur die Dinitroverbindung gebildet. Zur Darstellung der Mononitroverbindung,

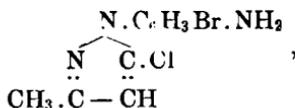


verfährt man wie oben bei dem Mononitrophenylmethylchlorpyrazol angegeben, indem man die berechnete Menge Salpetersäure in concentrirter Schwefelsäure löst und eine Lösung des Chlorpyrazols in concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Nach 24 Stunden giesst man die Mischung in kaltes Wasser und krystallisirt die als weisse, flockige Masse abgeschiedene Nitroverbindung aus verdünntem Alkohol um.

0.1985 g Sbst.: 22.75 ccm N (13.5°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{ClBr}$. Ber. N 13.27. Gef. N 13.42.

Die Verbindung bildet feine, weisse Nadelchen, die bei 115° schmelzen. Durch Reduction in salzsaurer Lösung mit Zinn und Ausschütteln der mit Alkali versetzten Flüssigkeit mit Aether, erhält man die entsprechende Amidoverbindung,



als weisse, krystallinische Masse, die aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

0.1261 g Sbst.: 16.2 ccm N (16°, 762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{ClBr}$. Ber. N 14.66. Gef. N 14.85.

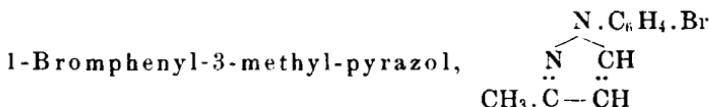
Das Amidobromphenylmethylchlorpyrazol bildet weisse Nadeln, die bei 99—100° schmelzen und auch in heissem Wasser nur wenig, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten Säuren leicht löslich sind.

Die Dinitroverbindung wird, wie oben angegeben, durch Auflösen des Chlorpyrazols in der 6—8-fachen Menge rauchender Salpetersäure und Erwärmen während kurzer Zeit oder noch besser durch Lösen in überschüssiger Salpeterschwefelsäure erhalten und durch Eingiessen in Wasser abgeschieden. Die erhaltene, gelbliche, zähe Masse wird nach einiger Zeit hart und dann aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.1758 g Sbst.: 25 ccm N (15°, 735 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{ClBr}$. Ber. N 15.49. Gef. N 15.92.

Die Dinitroverbindung schmilzt bei 158° und löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, nicht in concentrirter Salzsäure.



Diese Verbindung wird am leichtesten durch Reduction des oben beschriebenen Bromphenyl-3-methyl-5-brom-pyrazols erhalten, indem man dies in concentrirter Salzsäure löst und allmählich und unter Erwärmen auf dem Wasserbade die 5–7-fache Menge Zinkstaub einträgt. Alsdann wird Alkalilauge im Ueberschuss hinzugefügt und das Pyrazol mit Wasserdämpfen überdestillirt. Man kann dasselbe dann noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren

0.1964 g Sbst.: 0.1573 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$. Ber. Br 33.75. Gef. Br 34.06.

Das Pyrazol bildet weisse Krystalle, die bei 94° schmelzen und sich wesentlich leichter in Salzsäure lösen, als das Chlor- oder Brom-Pyrazol. Es verbindet sich leicht mit Jodmethyl, wenn beide auf 110–120° erhitzt werden. Das Jodmethylat schmilzt bei 224° und ist schwer löslich in Wasser. Durch Brom geht das Pyrazol in das 1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-pyrazol über, das bei 98° schmilzt, während der Schmelzpunkt des isomeren 5-Brompyrazols bei 87–88° lag.

0.1737 g Sbst.: 0.2055 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.31.

Durch weiteres Bromiren entsteht dasselbe Dibrompyrazol, das aus dem 5-Monobrompyrazol erhalten wurde.

Durch Reduction des Bromphenylmethylchlorpyrazols in alkoholischer Lösung durch Natrium wurde auch das Bromatom im Benzolkern ersetzt, indem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin entstand, welches bereits durch die Untersuchungen von L. Knorr¹⁾ und Fr. Ach²⁾ bekannt ist.

Rostock, 10. August 1900.

¹⁾ Diese Berichte 26, 107. ²⁾ Ann. d. Chem. 253, 56.