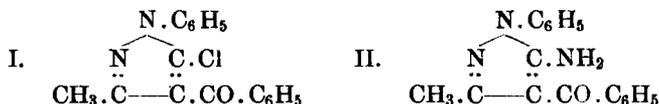


99. A. Michaelis und Fr. Bender: Ueber das 4-Phenylketon des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols und über ein Bipyrazol.

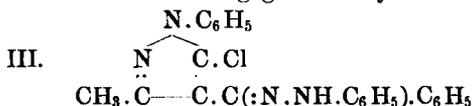
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Januar 1903.)

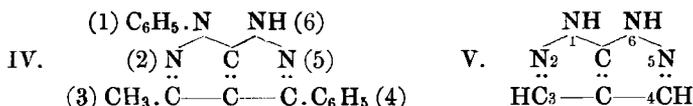
Unter den zahlreichen Derivaten des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols erschien uns ein solches von besonderem Interesse, das einen Benzoylrest in 4-Stellung enthält, also der Formel I entspricht, da es



zugleich ein Keton ist. Wir haben diese Verbindung in der That leicht aus dem von Nef¹⁾ dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid als einen sehr wohl charakterisirten Körper erhalten. Das Chloratom ist in demselben nicht mehr so fest gebunden wie in den übrigen 5-Chlorpyrazolen. Erhitzt man es mit Ammoniak im Einschmelzrohr, so erhält man das Amid, und ebenso lässt sich ein Anilid und ein Dipropylamid erhalten. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird das Chlorpyrazol glatt in das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon zurückgeführt, das darnach als ein 5-Hydroxypyrazol erscheint und auch ein wohl charakterisirtes Natriumsalz bildet. Phenylhydrazin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Keton ein; beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr entsteht dagegen ein Hydrazon (III):



Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat wird dagegen auch das Chloratom herausgenommen, und es entsteht ein Doppelring von der Constitution IV.



Diese Verbindung ist ein Derivat eines noch nicht bekannten Naphtalins der Pyrazolreihe (V), als dessen 1.4-Phenyl-3-methyl-derivat es erscheint.

In der Thiophenreihe ist das Analogon hierzu das von Biedermann und Jacobson²⁾ erhaltene Thiophthen oder Bithiophen, dem analog wir diesen Körper als Bipyrazol bezeichnen wollen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 127.

²⁾ Diese Berichte 29, 2444 [1896].

Das 1.4-Phenyl-3-methyl-bipyrazol ist ein sehr wohl charakterisierter Körper, der schwach saure Eigenschaften besitzt und leicht ein Acetyl-, Benzoyl- und ein Methyl-Derivat liefert.

Den Ausgangspunkt für diese Körperreihe bildet das

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol (F. I).

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das von Nef beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon, das durch Abspaltung von Benzoyl aus der Dibenzoylverbindung vermittelt Natronlauge erhalten war¹⁾, mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid fünf Stunden im Einschmelzrohr auf 125° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und das Chlorpyrazol mit Aether aufgenommen. Es krystallisirt aus der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung in grossen, farblosen Tafeln, aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 88°.

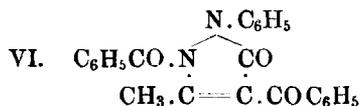
0.3030 g Sbst.: 0.7610 g CO₂, 0.1255 g H₂O. — 0.2600 g Sbst.: 22 ccm N (16°, 754 mm). — 0.3082 g Sbst.: 0.1496 g AgCl.

C₁₇H₁₃N₂OCl. Ber. C 68.80, H 4.38, N 9.45, Cl 11.97.

Gef. » 68.49, » 4.60, » 9.68, » 12.00.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol siedet unter 15 mm Druck bei 245°, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, aber nicht in Wasser oder wässrigem Alkali, dagegen in concentrirter Salzsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser wieder gefällt wird.

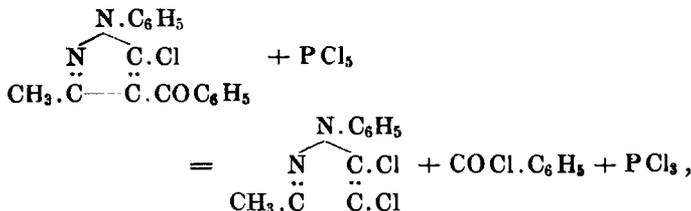
Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dibenzoyl-pyrazolon mit Phosphoroxychlorid erhitzt, indem, wie bei der Monobenzoylverbindung Salzsäure, so hier Benzoylchlorid entsteht. Da auch beim Schütteln der alkalischen Lösung des Monobenzoylpyrazolons mit Benzoylchlorid glatt die Dibenzoylverbindung gebildet wird, so ist die Nef'sche Formel (VI) für Letztere sehr unwahrscheinlich.



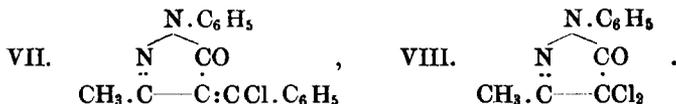
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorpyrazol entsteht Benzoylchlorid und das bei 56° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dichlorpyrazol²⁾:

¹⁾ Den Schmelzpunkt dieser Verbindung fanden wir nach wiederholtem Umkrystallisiren immer zu 102°, während Nef (Ann. d. Chem. 266, 127) ihn zu 86°, Knorr (diese Berichte 28, 705, Anmerk.) zu 116—117° angiebt.

²⁾ Michaelis und Pasternack, diese Berichte 32, 2410 [1899].



ein Beweis, dass nicht etwa die isomere Verbindung VII vorliegt, die bei dieser Einwirkung das Knorr'sche 1-Phenyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon (VIII) liefern müsste.



1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amidopyrazol (F. II).

Man erhält diese Verbindung, indem man das Chlorpyrazol fünf Stunden lang mit concentrirtem wässrigem Ammoniak im Rohr auf 150—160° erhitzt. Das feste Reactionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht und völlig chlorfrei erhalten.

0.2146 g Sbst.: 0.5802 g CO₂, 0.1028 g H₂O. — 0.2650 g Sbst.: 34.5 ccm N (18°, 759 mm).

C₁₇H₁₅N₃O. Ber. C 73.64, H 5.42, N 15.16.

Gef. » 73.73, » 5.32, » 14.83.

Das 5-Amidopyrazol (zu dem noch kein Analogon bekannt ist) krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 153°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in warmer verdünnter Salzsäure. Aus der letzteren Lösung krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz, C₆H₅·C₃N₂(CH₃)(COC₆H₅).NH₂, HCl, in weissen Nadeln vom Schmp. 190°.

0.1208 g Sbst.: 0.0472 g AgCl.

C₁₇H₁₆N₃OCl. Ber. Cl 11.32. Gef. Cl 11.35.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-anilidopyrazol.

Das Anilidopyrazol wird leicht durch Erhitzen des Chlorpyrazols mit überschüssigem, frisch destillirtem Anilin im Einschmelzrohr auf 200° erhalten. Die entstandene feste Masse wurde mit verdünnter Essigsäure zur Entfernung von freiem Anilin und salzsaurem Anilin ausgezogen und der Rückstand mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.1004 g Sbst.: 11 ccm N (22°, 756 mm).

C₂₃H₁₅N₃O. Ber. N 11.89. Gef. N 12.14.

Das Anilidopyrazol bildet feine, grünlichgelbe Nadeln, schmilzt bei 171° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und in concentrirter

Salzsäure. Aus letzterer Lösung wird es durch Wasser wieder unverändert gefällt.

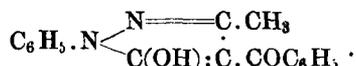
In ähnlicher Weise lässt sich auch unter Anwendung von Dipropylamin ein entsprechend zusammengesetztes Dipropylamidopyrazol erhalten, das jedoch nur in geringer Ausbeute entsteht, da gleichzeitig viel harzartige Substanzen gebildet werden.

0.0926 g Sbst.: 9.7 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{23}H_{27}N_3O$. Ber. N 11.35. Gef. N 11.65.

Es bildet farblose Nadelchen.

Erhitzt man das Chlorpyrazol in gleicher Weise mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr, so wird ebenfalls das Chloratom glatt ersetzt, indem eine Verbindung entsteht, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften (Schmp. 102°) genau mit dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon von Nef übereinstimmt. Man kann dasselbe daher auch als ein Hydroxylpyrazol betrachten:



Jedenfalls reagiert es häufig in dieser Form.

Mit Natronlauge bildet es leicht ein Natriumsalz, das aus der stark alkalischen Lösung in Form langer Nadeln auskristallisiert, die abgesogen und auf Thonplatten getrocknet werden.

0.2982 g Sbst.: 0.0712 g Na_2SO_4 .

$C_{17}H_{13}N_3O_2Na$. Ber. Na 7.66. Gef. Na 7.73.

Das Salz ist sowohl in Wasser, wie in Alkohol sehr leicht löslich.

Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazols (F. III).

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das entsprechende Chlorpyrazol mit einem Ueberschuss von frisch destillirtem Phenylhydrazin im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt, das Reactionsproduct mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und der Rückstand aus heissem Alkohol umkristallisiert.

0.1120 g Sbst.: 0.2939 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.2078 g Sbst.: 0.0768 g AgCl. — 0.0945 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 767 mm).

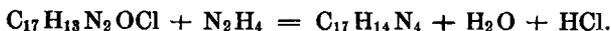
$C_{23}H_{19}N_4Cl$. Ber. C 71.41, H 4.92, N 14.49, Cl 9.18.
Gef. » 71.56, » 5.45, » 14.71, » 9.09.

Das Hydrazon bildet schwach gelb gefärbte Würfel, schmilzt bei 176° und ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Das Chlor ist in demselben sehr fest gebunden und wird auch durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Kali nicht ersetzt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das Chlorpyrazol zurückerhalten.

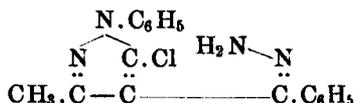
1.4-Diphenyl-3-methyl-bipyrazol (F. IV).

Das Bipyrazol bildet sich leicht bei 12-stündigem Erhitzen des Chlorpyrazols mit 50-procentigem Hydrazinhydrat im Einschmelzrohr auf 180—200°. Das ausgeschiedene feste Reactionsproduct wurde mit Wasser abgewaschen, auf Thonplatten getrocknet und mehrere Male aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Es entsteht nach der Gleichung:



Man kann sich denken, dass zuerst das Hydrazon



gebildet wird und dann unter Abspaltung von Salzsäure Ringschluss erfolgt.

0.1798 g Sbst.: 0.4901 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1361 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 770 mm).

C₁₇H₁₄N₄. Ber. C 74.45, H 5.11, N 20.44.

Gef. » 74.34, » 5.42, » 20.51.

Das 1.4-Diphenyl-3-methyl-bipyrazol krystallisirt aus Alkohol in farblosen, verfilzten Nadelchen und schmilzt bei 232°. Die Ausbeute an der Verbindung ist fast quantitativ. Das Bipyrazol ist schwer löslich in Alkohol und in Eisessig, unlöslich in Wasser und zeigt schwach saure Eigenschaften, indem es sich in Natronlauge klar löst und ein Silbersalz bildet. Es ist auch löslich in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt.

Das Silbersalz, C₁₇H₁₃N₄Ag, erhielt man durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat in alkoholischer Lösung zu der gleichfalls alkoholischen Lösung des Bipyrazols als weissen, flockigen Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und unter Abschluss des Lichtes getrocknet wurde.

0.0754 g Sbst.: 0.0214 g Ag.

C₁₇H₁₃N₄Ag. Ber. Ag 28.34. Gef. Ag 28.38.

Die Acetylverbindung, (CH₃)(C₆H₅)₂C₄N₄.COCH₃, wird leicht durch Erhitzen des Bipyrazols mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Behandeln der Lösung mit Wasser erhalten. Es scheidet sich dann in weissen Krystallen am Boden des Gefässes aus und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1806 g Sbst.: 28.5 ccm N (21°, 769 mm).

C₁₉H₁₆N₄O. Ber. N 17.72. Gef. N 17.91.

Die Acetylverbindung krystallisirt in feinen Nadelchen und schmilzt bei 174°.

In entsprechender Weise lässt sich auch die Benzoylverbindung, $C_{17}H_{13}N_4(CO C_6H_5)$, erhalten, indem man das Bipyrazolon mit Benzoylchlorid am Rückflusskühler erhitzt und die Lösung mit Natronlauge schüttelt. Die abgeschiedene feste Substanz wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1571 g Sbst.: 20 ccm N (14°, 765 mm).

$C_{24}H_{26}N_4O$. Ber. N 14.81. Gef. N 14.94.

Die Benzoylverbindung krystallisirt sehr leicht und schön in farblosen Nadeln und schmilzt bei 166°.

Das 2-Jodmethylat, $(CH_3)(C_6H_5)_2C_4HN_4, CH_3, J$, erhält man durch Erhitzen des Bipyrazols mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100°. Es krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, verfilzten Nadelchen und schmilzt bei 221°.

0.2430 g Sbst.: 0.1364 g AgJ.

$C_{18}H_{17}N_4J$. Ber. J 30.52. Gef. J 30.33.

1-Phenyl-4-nitrophenyl-3-methyl-bipyrazol.

Eine Nitrierung des Bipyrazols gelingt leicht durch Auflösen desselben in rauchender Salpetersäure und Eingiessen der Lösung in Wasser. Die ausgeschiedenen gelben Flocken werden aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1774 g Sbst.: 32.6 ccm N (16°, 779 mm).

$C_{17}H_{13}N_5O_2$. Ber. N 21.99. Gef. N 21.68.

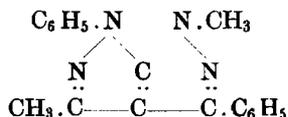
Die Nitroverbindung bildet intensiv gelb gefärbte Krystalle und schmilzt über 300°. Die Stellung der Nitrogruppe ist nicht ganz sicher festgestellt.

Eine entsprechende Bromverbindung, $C_{17}H_{13}N_4Br$, bildet sich leicht durch Zusatz der entsprechenden Menge von Brom zu der Eisessiglösung des Bipyrazols, wird durch Wasser abgeschieden und aus Eisessig umkrystallisirt.

0.1152 g Sbst.: 0.0622 g AgBr.

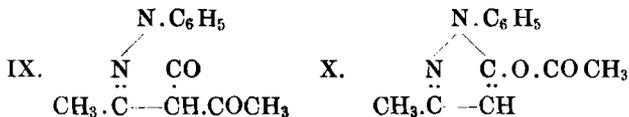
$C_{17}H_{13}N_4Br$. Ber. Br 22.66. Gef. Br. 22.96.

1.4-Diphenyl-3.6-dimethyl-bipyrazol,



1 Molekulargewicht des Bipyrazols wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1 Atomgewicht Natrium und einem Molekulargewicht Jodmethyl 12 Stdn. sich selbst überlassen. Nach

zustellen. Die Versuche, die 4-Acetylverbindung IX, welche von Stolz¹⁾ beschrieben worden ist (Schmp. 58°), durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in ein Acetylchlorpyrazol überzuführen, ergaben nur harzartige Substanzen, und das isomere, von Himmelbauer²⁾ dargestellte Phenyl-methyl-acetyl-pyrazolon, lieferte nur das bekannte Phenyl-methyl-chlor-pyrazol und Acetylchlorid. Es verhielt sich also wie ein 5-Acetoxy-pyrazol X, während es von Himmelbauer als 1-Phenyl-3-methyl-2-acetyl-5-pyrazolon betrachtet wird.



Wir stellten auch noch durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf eine alkalische Lösung des Phenyl-methyl-pyrazolons ein Butyryl-derivat dar, in der Hoffnung, so ein 4-Butyrylpyrazolon zu erhalten. Dasselbe ergab aber beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid ebenfalls Phenylmethylchlorpyrazol und Butyrylchlorid, verhielt sich also wie ein 5-Butyroxy-pyrazol. Die Verbindung ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, das unter 8 mm Druck bei 172° siedet.

0.2 g Sbst.: 20 ccm N (19°, 770 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.49.

Wir führen noch an, dass auch das von Nef beschriebene 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Phosphoroxychlorid Phenyl-methylchlorpyrazol und Benzoylchlorid liefert, sich also ebenfalls wie ein 5-Benzoyloxy-pyrazol verhält.

Rostock, Januar 1903.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 55, 154. ²⁾ das. [2], 54, 207.

Berichtigungen.

Jahrg. 36, Heft 1, S. 109, 124 mm v. o. lies: »und« statt »auch«.

» 36, » 1, » 114, 24 » v. o. lies: »S« statt »N«.

» 36, » 1, » 222, 157 » v. o. lies: »sauer« statt »alkalisch«.