

34. C. A. Rojahn: Über einige Ketone der Pyrazol-Reihe.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. November 1921.)

Gelegentlich einer früheren<sup>1)</sup> Arbeit wurde gefunden, daß bei der Übertragung der Friedel-Craftsschen Keton-Synthese auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol bei der Variation des Säurechlorids trotz Anwendung von Aluminiumchlorid desselben Alters und gleicher Fabrikation die Ausbeuten an Keton mit dem Acylrest in 4-Stellung außerordentlich stark, und zwar zwischen 1 und 90%, schwankten.

Mit aliphatischen Säurechloriden und aromatischen Sulfochloriden trat die Reaktion überhaupt nicht ein. Ebenfalls versagte die Synthese bei den in 1-Stellung nicht substituierten Chlor-pyrazolen. Derartige in 1- und 3-Stellung unalkylierte Pyrazol-Ketone hätten durch Kondensation mit Hydrazinhydrat zur Grundsubstanz der »Bipyrazole« von nebenstehender Formel, dem Pyrazol-Analogen des Naphthalins, führen können.

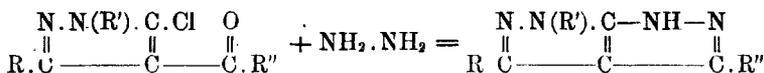
Es erschien mir in Verfolgung dieses Zieles nicht uninteressant, den Einfluß der übrigen Substituenten des Pyrazol-Kerns auf die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoff-Atoms der 4-Stellung gegenüber Benzoylchlorid bei der Keton-Synthese zu studieren.

Hierbei zeigte sich, daß nur die in 1-Stellung aromatisch substituierten Chlor-pyrazole Ketone geben, und zwar stieg beim 1-Tolyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol die Ausbeute an 4-Phenyl keton auf etwa 90%, während, wie schon angedeutet, die 1-Methyl- und 1-Äthylchlor-pyrazole keine Ketone gaben. Ob die 3-Stellung aliphatisch oder aromatisch besetzt ist, scheint keinen größeren Einfluß auszuüben. Aus dem 1.3 Diphenyl-5-chlor-pyrazol entstand in fast quantitativer Ausbeute das entsprechende Keton. (Aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol lassen sich, wie früher gezeigt, 60—75% 4-Phenyl-keton gewinnen<sup>2)</sup>.)

<sup>1)</sup> A. Michaelis und C. A. Rojahn, B. 50, 737 [1917].    <sup>2)</sup> loc. cit.

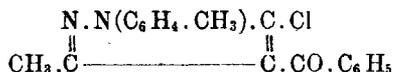
Vollkommen versagte die Synthese bei den 5-Pyrazolonen. Aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhält man die 5-O-Benzoylverbindung und aus dem 3-Methyl-5-pyrazolon das  $N^1, O^5$ -Dibenzoat, deren Säurereste durch Alkali leicht abspaltbar sind, während sich die 4-Phenyl-ketone gegen kochendes Alkali sehr widerstandsfähig zeigen. Dieselben  $N$ - und  $O$ -Benzoate kann man auch durch alkalische Benzoylierung nach Schotten und Baumann erhalten, was ein weiterer Beweis dafür ist, daß keine Ketone vorlagen. Auch geben diese Verbindungen, wie alle Pyrazole mit unbesetzter 4-Stellung, sehr leicht die 4-Brom-Derivate.

Die dargestellten 4-Keto-chlor-pyrazole lassen sich ebenso wie die früher<sup>1)</sup> beschriebenen durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr zu den entsprechenden Bipyrazolen kondensieren:



### Versuche.

1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazol,



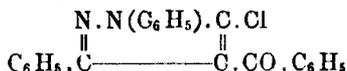
17 g 1-*p*-Tolyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol vom Schmp. 30° (dargestellt nach der Vorschrift von A. Michaelis und Sudendorf<sup>2)</sup>), 20 g Benzoylchlorid, 75 ccm Schwefelkohlenstoff und 25 g gepulvertes Aluminiumchlorid werden wie früher beim 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazol angegeben<sup>1)</sup> in Reaktion gebracht und diese durch 6-stündiges Erwärmen auf 60—65° zu Ende geführt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in dem angeführten Beispiel.

Aus verd. Alkohol große, sechseckige, farblose, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 70°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

0.1355 g Subst.: 11.6 ccm N (29°, 755.5 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OCl}$  (310.6). Ber. N 9.51. G.f. N 9.27.

1.3-Diphenyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazol,



Aus 20 g Diphenyl-chlor-pyrazol<sup>3)</sup> vom Schmp. 56° (nicht wie in der Literatur angegeben 49°), 17.5 g Benzoylchlorid, 75 ccm Schwefel-

<sup>1)</sup> loc. cit.      <sup>2)</sup> B. 33, 2615 [1900].

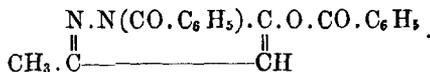
<sup>3)</sup> A. Michaelis und Willert, A. 358, 171.

kohlenstoff und 25 g Aluminiumchlorid wie oben. Aus verd. Alkohol Nadeln vom Schmp. 127°, Sdp.<sub>75</sub> 340—345°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Eisessig.

0.1445 g Sbst.: 9.6 ccm N (20.5°, 775.5 mm).

$C_{22}H_{15}N_2OCl$  (358.6). Ber. N 7.81. Gef. N 7.78.

1-Benzoyl-3-methyl-5-[benzoyl-oxy]-pyrazol,



1. Kondensation mittels Aluminiumchlorids: Aus 10 g 3-Methyl-5-pyrazolon<sup>1)</sup>, 30 g Benzoylchlorid, 75 ccm Schwefelkohlenstoff und 30 g Aluminiumchlorid wie üblich. Der Rückstand der Äther-Ausschüttelung des neutralisierten Reaktionsgemisches erstarrte nach dem Verreiben mit Sodalösung. Aus verd. Essigsäure kristallisiert der Körper in langen Nadeln vom Schmp. 128°. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

0.2718 g Sbst.: 22.6 ccm N (21°, 755 mm).

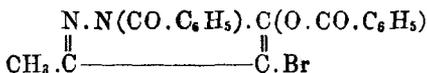
$C_{18}H_{15}N_2O_3$  (307.14). Ber. N 9.12. Gef. N 9.45.

2. Nach Schotten und Baumann: Wie üblich durch Schütteln der Komponenten in 15-proz. Natronlauge. Aus Alkohol kristallisiert. Schmp. 128°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem nach 1. dargestellten Körper zeigte keine Depression.

Der Versuch, den Körper durch mehrstündiges Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 230° in 4-Stellung zu benzoylieren, schlug fehl.

Beständigkeitsprüfung: Nach einstündigem Erhitzen mit 10-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade war der größte Teil noch unverändert, nach 3 Stdn. war jedoch vollständige Verseifung eingetreten. Es wurde das 3-Methyl-5-pyrazolon zurückerhalten.

1-Benzoyl-3-methyl-4-brom-5-[benzoyl-oxy]-pyrazol,



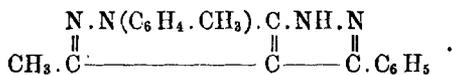
1-Benzoyl-3-methyl-5-[benzoyl-oxy]-pyrazol vom Schmp. 128° gab, in Eisessig-Lösung mit der berechneten Menge Brom in Eisessig und dann mit Wasser versetzt, lange Nadeln vom Schmp. 167°.

0.1420 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1204 g Sbst.: 0.5729 g AgBr.

$C_{18}H_{13}N_2O_3\text{Br}$  (385.04). Ber. N 7.28, Br 20.76.

Gef. » 7.34, » 20.72.

<sup>1)</sup> A. Michaelis und Lachwitz, B. 43, 2106 [1910].

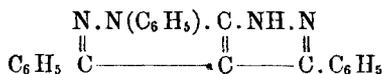
1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-phenyl-bipyrazol,

Aus dem 1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazol durch 12-stündiges Erhitzen mit 50-proz. Hydrazinhydrat im Rohre auf 160—175°. Aus Eisessig weiße, verfilzte, halogenfreie Nadeln vom Schmp 244°. Ausbeute quantitativ.

0.1052 g Sbst.: 18.0 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (288.17). Ber. N 19.45. Gef. N 19.42.

## 1.3.4-Triphenyl-bipyrazol,



Wie oben aus dem 1.3-Diphenyl-4 benzoyl 5-chlor-pyrazol. Aus Eisessig verfilzte, chlorfreie Nadeln vom Schmp. 233°.

0.1330 g Sbst.: 20.0 ccm N (24°, 762 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (336.17). Ber. N 16.68. Gef. N 16.82.

### 35. Elisabeth Rona: Über den Ionium-Gehalt in Radium-Rückständen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1921.)

Über das Abzweignungsverhältnis des Aktiniums aus der Uran-Reihe liegen mehrere Arbeiten vor. Boltwood<sup>1)</sup>, der als erster die Annahme eines genetischen Zusammenhanges zwischen Aktinium und Uran machte, schloß aus seinen Versuchen, daß rund 8 % der Uran-Atome in Aktinium übergehen. Die Entdeckung des Protaktiniums bot O. Hahn und L. Meitner<sup>2)</sup> einen neuen einwandfreieren Weg zur Bestimmung dieses Abzweignungsverhältnisses und führte zu dem viel kleineren Wert von 3 % ± 0.3. In letzterer Zeit hat St. Meyer<sup>3)</sup> aus Protaktinium-Bestimmungen den Wert zu 4 % berechnet. In bemerkenswerter Übereinstimmung damit steht der von G. Kirsch<sup>4)</sup> angegebene Wert von 4.2 %, der aus dem experimentell bestimmten Verhältnis von Uran Y zu Uran X erschlossen wurde. Da der von Hahn und Meitner gefundene Prozentsatz um 30 % von den im Wiener Radium-Institut bestimmten Werten abweicht und eine ge-

<sup>1)</sup> Sill. Journ. **22**, 209 [1906].

<sup>2)</sup> B. **52**, 1812 [1919].

<sup>3)</sup> Mitt. aus d. Inst. f. Radium-Forschung Nr. 130 [1920].

<sup>4)</sup> Sitzungsber. d. Akad. Wien **129**, 309 [1920].