

folgt die 2., höher schmelzende, krystallinisch-feste Phase in Prismen bis etwa 100° und bei weiterem Heizen bei 144° der unterkühlbare, klare, einachsige kr.-fl. Lack und schließlich die amorphe Flüssigkeit.

Jenes lack-artig unterkühlte Konglomerat sieht nicht aus, als ob es lediglich durch Spannung aus einer einachsigen Schicht hervorgegangen wäre, auch sieht es nicht aus, als bestände es aus einem Gemenge von festen Krystallkeimen und kr.-fl. Grundmasse, sondern es könnte vielleicht als ein stofflich einheitlicher, anisotroper krystallinisch-fester Lack oder als krystallinisch festes Glas anzusprechen sein. Ein solches krystallinisch-festes, optisch anisotropes Glas ist bisher nur am *symm.* Tetraphenyl-aceton beobachtet worden⁹⁾, während kr.-fl. Harze und Lacke von stofflich einheitlichen Substanzen in großer Zahl bekannt sind¹⁰⁾.

388. C. A. Rojahn und Heinz Fegeler: Über die *aci*-Form des 1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxy-pyrazols und seiner Amino- und Thio-Analoga¹⁾.

[Aus d. Pharmaz. Abteil. d. Chem. Univ.-Laborat. Freiburg i. Br. u. d. Chem. u. Pharmaz. Institut d. Univ. Halle-Wittenberg.]

(Eingegangen am 19. August 1930.)

Im 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol ist das Halogen, wie Michaelis und Rojahn²⁾ feststellen konnten, außerordentlich fest verankert. Es entspricht seine Haftfestigkeit etwa der des „aromatisch gebundenen Halogens“ im Chlor-benzol. Selbst 12-stdg. Erhitzen mit alkohol. Ammoniak im Rohr auf 150 – 160° vermag nur einen unwesentlichen Teil des Cl gegen die NH_2 -Gruppe auszutauschen. Es gelingt aber, das Halogen im Pyrazol-Kern, wie es bei Benzol-Derivaten bekannt ist, durch benachbarte Gruppen zu labilisieren. So konnten z. B. Michaelis und Rojahn zeigen, daß eine in 4-Stellung, also in Kern-Nachbarschaft, stehende Keton-Gruppe das Cl der 5-Stellung bedeutend beweglicher macht, diese Beweglichkeit aber wieder nachläßt, wenn die Keton-Gruppe mit Phenyl-hydrazin blockiert wird.

Bei der Untersuchung eines im Benzol-Kern der 1-Stellung doppelt nitrierten 5-Chlor-pyrazols zeigte sich nun die bemerkenswerte Erscheinung, daß auch jene entfernter stehenden Nitrogruppen, in ganz besonders verstärktem Maße sogar, eine Auflockerung des Chlors im Pyrazol-Kern bewirken, so daß dieses bereits in der Kälte nach Art des aliphatisch locker gebundenen Halogens durch die verschiedensten basischen Agenzien herausgenommen werden kann.

Da sich die in *ortho*-Stellung zum Anheftungspunkte des Benzol-Kerns am Pyrazol stehende Nitrogruppe an den Umsetzungen beteiligte, ergab sich eine interessante Verbindungsreihe, die uns wert erschien, näher betrachtet

⁹⁾ Vorländer, B. **56**, 1127 [1923]. Das reine Eis hat mitunter gleichfalls den Charakter eines anisotropen krystallinen Glases.

¹⁰⁾ Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. **105**, 246 [1923]; Ztschr. angew. Chem. **43**, 13 [1930].

¹⁾ Auszug aus der Doktor-Dissertation des Hrn. Fegeler, Braunschweig 1929.

²⁾ B. **50**, 738 [1917]; C. **1917**, II 17.

zu werden. Untersucht wurden die Reaktionsprodukte aus dem 1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (im folgenden nur Nitro-chlor-pyrazol genannt) mit methyl-, äthyl-, butylalkohol. Kali, Natriumalkoholaten, Ammoniak, Anilin, *p*-Toluidin, Phenyl-hydrazin, Formamid, Pyridin, alkohol. Kaliumsulfhydrat, Cyankalium und toluol-sulfinsauerm Natrium.

Durch Einwirkung von methylalkohol. KOH (und analog bei äthyl- und butylalkohol. KOH) auf das von Michaelis und Behn³⁾ beschriebene Nitro-chlor-pyrazol gelangt man zu drei chlor-freien Körpern, einem farblosen, einem rot- und einem gelbgefärbten. Die farblose und die gelbe Verbindung ließen sich rein isolieren, während die rote sehr empfindlich ist und sich bald in die gelbe umwandelt. Die weiße Verbindung stellt den Alkyläther des 5-Oxy-pyrazols vor, dessen Bildung nach Formel Ia → b verläuft, wobei sich die NO₂-Gruppen nicht selbst an der Reaktion beteiligen, sondern nur ihren labilisierenden Einfluß geltend machen. Die alkohol. Kalilauge reagiert hier also z. T. wie Kaliumäthylat, mit dem wir übrigens dieselben Verbindungen erhalten konnten.

Daß es sich bei der weißen Verbindung nicht etwa um das isomere Antipyrin-Derivat mit der Methyl-Gruppe am N der 2-Stellung handelte, konnte durch die Alkoxy-Bestimmung nach Zeisel erkannt werden. Die Methylimid-Gruppe des entsprechenden Antipyrins wurde bedeutend schwerer beim Kochen mit HJ abgespalten, was durch Gegenversuch noch besonders festgestellt wurde.

Die gelben und roten Verbindungen, die neben und auch aus den weißen entstehen, sind K-Salze. Sie lösen sich in Wasser; diese Lösung gibt mit Schwermetallen Fällungen und liefert beim Ansäuern einen farblosen Körper, der ausgeprägten Säure-Charakter besitzt.

Die nächstliegende Annahme, daß das Cl einfach gegen OH ausgetauscht sei, ließ sich nicht mit der stark sauren Eigenschaft, der gelben und roten Färbung der Alkaliverbindungen und den Analysen-Werten vereinbaren. Es mußten sich also die Nitrogruppen an der Reaktion beteiligt haben, da aber mittels Säure aus den gefärbten Alkalisalzen Verbindungen entstanden, die noch die 2 ursprünglich vorhandenen NO₂-Gruppen im Benzolkern enthielten, konnte diese Beteiligung nur eine konstitutionelle, eine indirekte sein.

Wir glauben aus Gründen, die ausführlich in der Dissertation des Hrn. Fegeler diskutiert sind, annehmen zu dürfen, daß unsere gelben und roten Alkalisalze die Konstitution IIc (oder umgekehrt) besitzen.

Wie bereits erwähnt, gelang es nicht, das rote Salz rein zu fassen. Schon durch geringe Mengen Feuchtigkeit, beispielsweise durch Zusatz eines Tropfens Wasser zur alkohol. Lösung, tritt sofort Farbumschlag von rot nach gelb ein. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich aber auch spontan bei der Aufbewahrung im Exsiccator. Durch verd. Säuren wird sowohl aus dem roten als auch aus dem gelben Salz dieselbe Pseudosäure II d oder e vom Schmp. 126° erhalten.

Die wahrscheinliche Reaktionsfolge ist unter II angegeben. Hierzu sind zwei Atome K erforderlich, was auch den experimentellen Verhältnissen entspricht. Eine weitere Stütze unserer Annahme der *aci*-Form erblicken

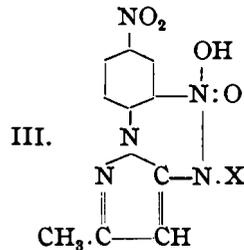
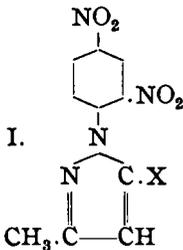
³⁾ B. 36, 525 [1903]; C. 1903, I, 641.

wir darin, daß unser Körper II d mit salpetriger Säure keine grüne Nitrosoverbindung liefert, daß durch POCl_3 kein 5-Chlor-pyrazol entsteht, und daß die entsprechenden Ammoniak-, Anilin-, Phenyl-hydrazin-Derivate ebenfalls Alkalisalze zu bilden vermögen und beim Behandeln mit heißem Alkali stets die Pseudosäure II d liefern.

Die bei der Einwirkung von NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{.NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2$ und H.CO.NH_2 auf Nitro-chlor-pyrazol entstehenden Verbindungen sind durch die Formel III a—e wiedergegeben. Diese Körper bilden bei gelindem Behandeln mit Laugen zunächst die entsprechenden Alkalisalze und erst beim Erhitzen mit stärkerem Kali daraus II c. Das Auftreten zweier Stereoisomeren konnte auch beim Anilin-Derivat beobachtet werden.

Nimmt man statt alkohol. Kalilauge Kaliumsulfhydrat in alkohol. Lösung, worin es zum Teil als $\text{C}_2\text{H}_5\text{.SK}$, zum Teil als KSH reagiert, so ergibt sich eine ganz analoge Reaktionsfolge. Auch hier beobachteten wir, neben der fast farblosen Verbindung II f, ein rotes und ein gelbes Alkalisalz IV c, von denen das rote das instabile ist.

Bei der Einwirkung von Cyankalium und von *p*-toluol-sulfin-säurem Natrium auf Nitro-chlor-pyrazol entstehen die Verbindungen II d und e, die in kaltem Alkali natürlich unlöslich sind, beim Erwärmen mit Lauge aber die Verbindung II c geben.

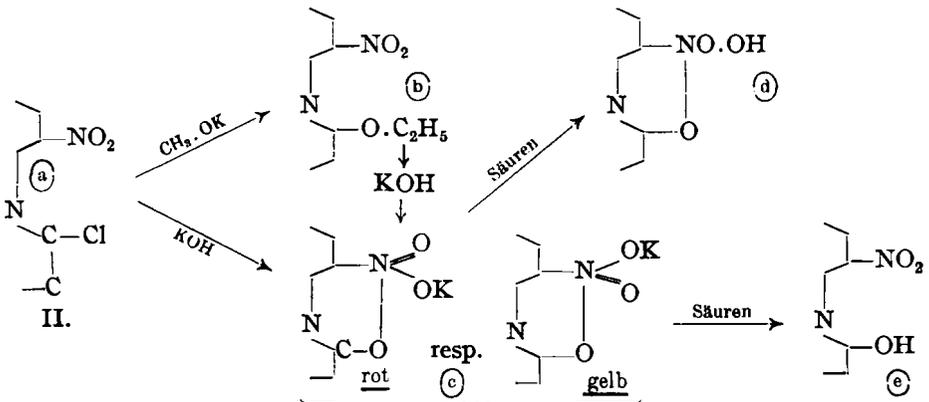


X = a: [Cl], b: [OR], c: [OH],

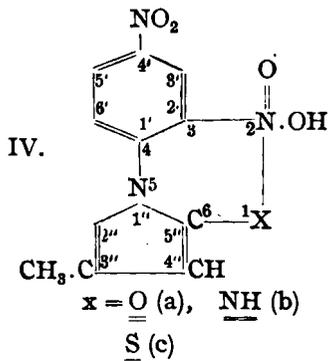
X = a: [H], b: [C_6H_5], c: [$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$],

d: [CN], e: [$\text{SO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3\text{-}p$], f: [$\text{S.C}_2\text{H}_5$], d: [$\text{NH.C}_6\text{H}_5$], e: [CHO].

R = CH_3 ; C_2H_5 ; C_4H_9 .



Die rationelle Bezeichnung und die Bezifferung der cyclischen *aci*-Form des Dinitrophenyl-oxy-pyrazols, sowie seiner Stickstoff- und Schwefel-Analoga ist nach Vorschlag der Beilstein-Redaktion in Formel IV und IV a—c angegeben.



IVa: (4'-Nitro-benzo)-(2', 1': 3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1'', 5'': 5.6)-(N²-oxy-N²-oxo-oxdiazin-1.2.5).

IVb: (4'-Nitro-benzo)-(2', 1': 3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1'', 5'': 5.6)-N²-oxy-N²-oxo-triazin-1.2.5).

IVc: (4'-Nitro-benzo)-(2', 1': 3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1'', 5'': 5.6)-(N²-oxy-N²-oxo-thiodiazin-1.2.5).

Beschreibung der Versuche.

1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol (I b, R = CH₃).

1.4 g ($\frac{5}{1000}$ Mol.) Dinitrophenyl-methyl-chlor-pyrazol wurden in 60 ccm Methylalkohol suspendiert und mit 5 ccm ($\frac{5}{1000}$ Mol.) methylalkohol. Kalilauge versetzt. Sogleich trat dunkelrote Färbung des Gemisches ein, das beim Sieden auf dem Wasserbade nach kurzer Zeit in eine dunkelrote Lösung überging. Alsbald schieden sich gelbe Flocken und daneben rote Krystalle ab, wobei die Färbung der Lösung über Orangerot nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen in Reingelb überging. Nach einer weiteren Viertelstunde wurde erkalten gelassen, wobei die Lösung zu einer gelben, schwämmigen Masse erstarrte.

Die vom gelben, festen Körper, der bisweilen mit roten Krystallen durchsetzt war, abgesaugte gelbe, methylalkohol. Lösung reagierte neutral und hinterließ beim Verdunsten 0.5 g eines gelbweißen Rückstandes, der, ebenso wie die oben erwähnten gelben Flocken, mit Benzol ausgezogen wurde, wobei ein Teil in Lösung ging. Aus beiden Benzol-Lösungen schieden sich beim Verdunsten 0.9 g weißer, verfilzter Nadeln vom Schmp. 179—180° aus, die chlor-frei waren und sich in Alkohol und Essigester ziemlich leicht, in Chloroform und Petroläther schwer und in Wasser fast nicht lösten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol oder aus verd. Alkohol liegt der Schmp. bei 182°. Die beim Ausziehen des Reaktionsproduktes erhaltene Benzol-Mutterlauge enthielt noch geringe Mengen unverändertes Ausgangsmaterial.

Der benzol-unlösliche, gelbe Körper löst sich in heißem Wasser und kann durch Umkrystallisieren daraus in Form gelber, verfilzter Nadeln erhalten werden, die in Alkohol sehr schwer, in anderen organischen Lösungsmitteln praktisch nicht löslich sind. Der Körper ist halogen-frei und verpufft beim Verbrennen auf dem Platinblech unter Hinterlassung von Kaliumcarbonat.

Die Darstellung der beiden vorstehend beschriebenen Körper gelingt in derselben Weise mittels molekularer Mengen von Natrium-methylat, wobei

natürlich das entsprechende Na-Salz erhalten wird. Weiteruntersuchung der Alkalisalze s. u. Analysen des Körpers vom Schmp. 182°:

4.155, 3.292 mg Sbst.: 7.170, 5.725 mg CO₂, 1.336, 1.145 mg H₂O. — 4.065 mg Sbst.: 0.7164 ccm N (20.9°, 751.9 mm). — 0.4627, 0.2593 g, 0.3840, 0.2126 g AgJ (Zeisel). — 0.6775, 0.7194 g Sbst. in 20.4225, 14.270 g Benzol: 0.345, 0.52° Siedep.-Erhöh. (Landsberger).

C₁₁H₁₀O₅N₄ (278.11).

Ber. C 47.46, H 3.62, N 20.15, OCH₃ 11.14, Mol.-Gew. 278.1.

Gef. „ 47.06, „ 3.60, „ 20.25, „ 10.97, 10.82, „ 256.7, 258.8.

1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol (Ib, R = C₂H₅).

In analoger Weise mittels äthylalkohol. Kalilauge. Aus 2.8 g des Chlor-pyrazols entstanden neben dem weiter unten zu besprechenden Alkalisalz 1.9 g Äthoxy-pyrazol. Dieses bildet, aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 112°. Auch bei der Einwirkung von Natriumäthylat in alkohol. Lösung wurde dieselbe Verbindung erhalten.

5.990 mg Sbst.: 10.945 mg CO₂, 2.294 mg H₂O. — 4.381 mg Sbst.: 0.735 ccm N (24.8°, 757 mm). — 5.142 mg Sbst.: 4.052 mg AgJ.

C₁₂H₁₂O₅N₄ (292.13). Ber. C 49.79, H 4.17, N 19.18, OC₂H₅ 15.41.

Gef. „ 49.83, „ 4.28, „ 19.15, „ 15.14.

Bei der Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel wurde das Äthyl völlig bis 170° abgespalten. Bei höherem Erhitzen trat keine Mehrausscheidung an AgJ ein, so daß nur eine Äthoxyl- und keine Äthylimid-Gruppe vorhanden sein kann.

1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-butyloxy-pyrazol
(Ib, R = CH₂.CH₂.CH₂.CH₃).

Analog mittels butylalkohol. Kalilauge. Aus Benzol krystallisiert farblose Nadelchen vom Schmp. 99°. Beim öfteren Umkrystallisieren aus heißem Äthylalkohol trat Umätherung zur Äthylverbindung ein, wobei der Schmp. auf 112° stieg.

4.079, 4.494 mg Sbst.: 7.894, 8.684 mg CO₂, 1.919, 2.103 mg H₂O. — 6.630 mg Sbst.: 1.019 ccm N (21.9°, 758.7 mm).

C₁₄H₁₆O₅N₄ (320.16). Ber. C 52.47, H 5.04, N 17.51.

Gef. „ 52.78, 52.70, „ 5.26, 5.23, „ 17.73.

Kaliumsalz der Mono-*aci*-Form des *1-m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxy-pyrazols [K-Verbindung des (4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6)-(N²-oxy-N²-oxo-oxdiazins-1.2.5)] (vergl. IIc und IVa).

Dieses Salz wurde, wie schon angegeben, bei der Beschreibung der drei Pyrazol-äther, die bei der Einwirkung von Kaliumalkoholat bzw. alkohol. Kalilauge auf das *1-m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol entstehen, als ständiges Nebenprodukt in größerer Menge erhalten. Es entstand auch aus allen Substitutionsprodukten des Ausgangsmaterials, in denen das Chloratom durch andere Gruppen ersetzt war, durch Verseifung mittels Kalilauge. Die Ausbeute an diesem Salz kann fast quantitativ, d. h. unter Zurückdrängung der Bildung des Alkoxy-pyrazols, gestaltet werden, wenn man 2 Mol. alkohol. Kalilauge zur Reaktion nimmt.

Das Salz ist etwas löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, aus dem es umkrystallisiert und so in Form gelber verfilzter Nadeln erhalten werden kann. Die Nadeln sind umschmelzbar bis 350°, bei höherem Erhitzen verpuffen sie unter Hinterlassung von Kaliumcarbonat. Die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Mineralsäuren einen weißen voluminösen Körper vom Schmp. 126° aus. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen.

Das zunächst, oder nebenher entstehende rote K-Salz konnte nicht rein isoliert werden, da es sich bald in das gelbe verwandelte.

Kalium-Bestimmungen im Salz des Versuchs a) mit methylalkohol. Lauge: 0.1906 g Subst.: 0.0532 g K_2SO_4 ; b) mit äthylalkohol. Lauge: 0.5052 g Subst.: 0.1389 g K_2SO_4 ; c) mit butylalkohol. Lauge: 0.2272 g Subst.: 0.0634 g K_2SO_4 .

$C_{10}H_7O_5N_4K$ (292.19). Ber. K 12.83. Gef. K a) 12.53, b) 12.34, c) 12.52.

Mono-*aci*-Form des 1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxy-pyrazols [(4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6)-(N²-oxy-N²-oxo-oxdiazin-1.2.5)] (IVa).

Aus der wäßrigen Lösung des vorstehend beschriebenen Kaliumsalzes durch Fällung mit verd. Mineralsäuren. Gelblichweißer voluminöser Körper, der schwer löslich ist in Wasser und Petroläther, besser in Benzol und leicht in Alkohol und Essigester. Krystallisiert aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin in gelblichweißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 126°. Beim Erhitzen in der Vakuum-Trockenpistole tritt bereits unter 100° Zersetzung unter Abspaltung von Stickoxyd ein. Das braune Zersetzungsprodukt zeigt deutlichen Geruch nach Nitro-benzol. Die Aufspaltung geht also sehr weit.

0.1396 g Subst.: 0.2332 g CO_2 , 0.0393 g H_2O . — 4.604 mg Subst.: 0.855 ccm N (26°, 762.2 mm).

$C_{10}H_8O_5N_4$ (264.1). Ber. C 45.46, H 3.05, N 21.21. Gef. C 45.56, H 3.15, N 21.25.

1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-phenylamino-pyrazol resp. dessen *aci*-Form [(4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6)((N¹-phenyl-N²-oxy-N²-oxo-triazin-1.2.5)] (IIIb).

Einige Gramm Dinitrophenyl-methyl-chlor-pyrazol werden in Xylol-Lösung mit der doppelt äquivalenten Menge Anilin auf dem Sandbade am Steigrohr einige Stunden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich allmählich tiefbraun, während sich im Steigrohr ein Sublimat von Anilin-Chlorhydrat absetzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Wasserdampf-Destillation vom Xylol und durch Ausziehen mit verd. Salzsäure vom überschüssigen Anilin befreit. Der braune klebrige Rückstand kann aus verd. Essigsäure nach Entfärbung mit Tierkohle umkrystallisiert werden. Gelbe Blättchen aus Eisessig-Alkohol vom Schmp. 190°.

Bei einem in gleicher Weise ausgeführten Versuch wurde ein ebenfalls gelber Körper vom scharfen Schmp. 156° erhalten, der dieselben Analysenzahlen gab. Nach einiger Zeit jedoch schmolz die Verbindung bei ca. 190°. Es handelt sich vielleicht um die stereoisomere Form. Bei späteren Versuchen konnte sie nicht wieder gefaßt werden.

Der Körper vom Schmp. 190° löst sich beim gelindem Erwärmen mit roter Farbe in alkohol. Kalilauge und scheidet sich beim Ansäuern wieder

unverändert aus. Wird jedoch einige Zeit mit alkohol. oder auch wäßriger Lauge erhitzt, dann erfolgt Ersatz der Phenylamino-Gruppe durch Hydroxyl, wobei zunächst das bereits beschriebene Kaliumsalz entsteht, aus dem durch Ansäuern die *aci*-Verbindung vom Schmp. 126° erhalten wird.

Körper vom Schmp. 190°: 0.1351 g Sbst.: 0.2842 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 763.8 mm).

C₁₆H₁₃O₄N₅ (339.14). Ber. C 56.61, H 3.86, N 20.66. Gef. C 57.05, H 3.86, N 20.63.

1-*m*-Diaminophenyl-3-methyl-5-phenylamino-pyrazol.

1.7 g des vorstehend beschriebenen Körpers vom Schmp. 190° wurden in stark salzsaurer Suspension mit geraspelttem Zinn bis zur völligen Lösung und Entfärbung reduziert. Nach 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde filtriert und vorsichtig mit Kalilauge bis zur Lösung des zunächst ausgeschiedenen Zinnhydroxyds versetzt. Es verblieb ein weißer, flockiger Rückstand, der abgesaugt und mit Äther ausgezogen wurde. Die Mutterlauge wurde einen Tag lang mit Äther perforiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterließen beim Verdunsten etwa 0.8 g eines krystallinen Körpers, der wenig in Wasser, leichter in Aceton, Chloroform, Alkohol und verd. Säuren löslich war. Aus verd. Alkohol krystallisiert, zeigt er den Schmp. 184°.

2.670 mg Sbst.: 0.578 ccm N (20°, 760 mm). — 2.233 mg Sbst.: 0.480 ccm N (20°, 760 mm).

C₁₆H₁₇N₅ (279.17). Ber. N 25.09. Gef. N 25.22, 25.04.

Dichlorhydrat der vorigen Verbindung: Durch Einleiten von trockenem Salzsäure-Gas in die absolut-alkohol. Lösung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther farblose Blättchen, die bei etwa 200° anfangen zu sublimieren und bei 242° schmelzen.

0.1030 g Sbst.: 0.0884 g AgCl.

C₁₆H₁₉N₅Cl₂ (352.11). Ber. Cl 20.14. Gef. Cl 20.50.

1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol resp. dessen *aci*-Form [(4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6)-(N²-oxy-N²-oxo-triazin-1.2.5)] (IIIa).

1.4 g Dinitrophenyl-methyl-chlor-pyrazol wurden im Einschmelzrohr mit konz. alkohol. Ammoniak 8 Stdn. auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer gelbroten Lösung und wenig eines gelben und roten Körpers. Die filtrierte ammoniakalische Lösung wurde auf dem Wasserbade konzentriert, wobei sich gelbe Flocken ausscheiden, die sich beim Abkühlen noch vermehrten und nach dem Trocknen auf Ton 0.8 g wogen. Schmilzt unscharf bei 190—196°. Enthält noch geringe Mengen Ausgangsmaterial, die durch Ausziehen mit Benzol entfernt wurden, wodurch der Schmp. auf 200° stieg. Die oben erwähnten gelben und roten Körper waren über Nacht merklich heller geworden und nach 2 Tagen rein gelb. Schmp. 197—200°. Eine Trennung des roten von dem gelben Körper gelang nicht, da ersterer sich beim Umkrystallisieren und beim Aufbewahren in den gelben Körper umwandelte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Amino-pyrazol bei 204° und bildete citronengelbe Krystallblättchen. Der Körper verhält sich gegenüber Lauge wie das Phenylamino-Derivat.

Das Amino-pyrazol bildet weder ein Pikrat, noch ein Chlorhydrat, noch läßt es sich acetylieren oder benzoylieren, ein Beweis dafür, daß es in der Imino- oder *aci*-Form vorliegt.

0.1416, 0.1479 g Sbst.: 0.2378, 0.2484 g CO₂, 0.0455, 0.0468 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 32.3 ccm N (16°, 766 mm). — 0.1348 g Sbst.: 31.5 ccm N (19.5°, 756.5 mm).

C₁₀H₉O₄N₅ (263.11). Ber. C 45.7, H 3.43, N 26.8.
Gef. „ 45.8, 45.80, „ 3.59, 3.54, „ 26.64, 26.77.

1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-*p*-toluidino-pyrazol und dessen *aci*-Form [(4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6) (N¹-*p*-tolyl-N²-oxy-N²-oxo-triazin-1.2.5)] (IIIc).

Analog dem Phenylamino-Derivat aus 5.56 g Dinitrophenyl-methylchlor-pyrazol und 4.3 g *p*-Toluidin in 100 ccm Xylol. 15 Stdn. Sandbad. Aus verd. Essigsäure gelbe Krystallblättchen vom Schmp. 166°. Verhält sich gegen Lauge wie die Phenylamino-Verbindung.

0.1078 g Sbst.: 0.2306 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.0773 g Sbst.: 13.2 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₇H₁₅O₄N₅ (353.16). Ber. C 57.93, H 4.28, N 19.89. Gef. C 58.34, H 4.57, N 19.85.

1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-formamido-pyrazol und dessen *aci*-Form [(4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6)-(N¹-formyl-N²-oxy-N²-oxo-triazin-1.2.5)] (IIIe).

1.5 g Dinitrophenyl-methylchlor-pyrazol wurden in Xylol gelöst und 10 Stdn. mit der berechneten Menge Formamid im Ölbad am Steigrohr unter öfterem Umschütteln erhitzt. Das in Xylol nicht lösliche Formamid bedeckte den Boden des Gefäßes und färbte sich allmählich gelb. Nach dem Erkalten war die gelbe Boden-Flüssigkeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Die Xylol-Lösung hatte außerdem weißgelbe Nadeln (Ausgangsmaterial) ausgeschieden, die durch schwaches Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurden. Der Krystallkuchen (1.1 g) wurde abgesaugt, mit warmem Benzol gewaschen und nach dem Abpressen auf Ton aus heißem Wasser umkrystallisiert. Regelmäßige, rechteckige, eigelbe Krystalle vom Schmp. 286°, löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Xylol. Verhalten gegenüber Laugen analog dem des Phenylamino-Derivates.

6.126, 5.676 mg Sbst.: 10.223, 9.502 mg CO₂, 1.658, 1.521 mg H₂O. — 6.339 mg Sbst.: 1.326 ccm N (21°, 746 mm). — 5.437 mg Sbst.: 1.176 ccm N (21°, 748 mm).

C₁₁H₉O₅N₅ (291.11). Ber. C 45.50, H 2.78, N 24.06.
Gef. „ 45.51, 45.62, „ 3.03, 3.00, „ 23.84, 24.15.

1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-phenylhydrazino-pyrazol resp. dessen *aci*-Form [(4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6)-(N¹-phenylamino-N²-oxy-N²-oxo-triazin-1.2.5)] (III d).

0.28 g Dinitrophenyl-methylchlor-pyrazol wurden in Toluol gelöst und mit der doppelt äquivalenten Menge Phenylhydrazin 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich bald intensiver gelb unter Abscheidung eines hellgelben, flockigen Körpers. Dieser chlor-freie Körper wurde mit kaltem Alkohol und Wasser gewaschen und aus heißem Wasser krystallisiert. Citronengelbes Krystallpulver vom Schmp. 216° (unt. Zers.),

bei 210° Braunfärbung. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Verhalten gegenüber Lauge analog dem der bisher beschriebenen Verbindungen.

Dieselbe Verbindung bildet sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser-Austritt bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf das 5-Oxy-pyrazol vom Schmp. 126°.

3.675 mg Subst.: 7.331 mg CO₂, 1.448 mg H₂O. — 4.535 mg Subst.: 0.931 ccm N (18.5°, 752.8 mm).

C₁₆H₁₄O₄N₆ (354.16). Ber. C 54.21, H 3.82, N 23.73. Gef. C 54.36, H 4.41, N 23.82.

Pyridin-Verbindung des 1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxy-pyrazols bzw. dessen *aci*-Form.

Bei dem Versuch, das Oxy-pyrazol in Pyridin-Lösung zu benzoilieren, wurde zwar kein Benzoat, aber eine in allen organischen Lösungsmitteln schwer, in Wasser unlösliche Substanz vom Schmp. 226° (unt. Zers.) erhalten. Verfilzte gelbe Nadeln aus Eisessig. Beim Erhitzen mit Lauge spaltet sich das Pyridin wieder ab, und es entsteht das Kaliumsalz des Oxy-pyrazols.

4.562 mg Subst.: 8.764 mg CO₂, 1.637 mg H₂O. — 4.202 mg Subst.: 0.749 ccm N (20°, 750.1 mm).

C₁₈H₁₃O₅N₅ (343.14). Ber. C 52.46, H 3.82, N 20.39. Gef. C 52.21, H 4.005, N 20.50.

1-*m*-Dinitrophenyl-3-methyl-5-cyan-pyrazol (Id).

Zu einer alkohol. Lösung von 2.86 g Dinitrophenyl-methyl-chlor-pyrazol wurden 1.55 g Cyankalium, gelöst in 40-proz. Alkohol, zugegeben. Die Lösung färbte sich beim 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade bald rot, dann orange und unter Abscheidung eines gelben schwammigen Körpers gelb. Die Abscheidung löste sich zum größten Teil in heißem Wasser und bestand aus dem Kaliumsalz des Oxy-pyrazols, während ein kleiner Teil (etwa 0.3 g) wasser-unlöslich war und, aus heißem Alkohol krystallisiert, farblose lange Nadeln vom Schmp. 169° bildete. Dieses Cyan-pyrazol löst sich nicht in verd. Alkali; durch siedende Lauge jedoch wird die Cyangruppe durch Hydroxyl ersetzt, wobei das Alkalisalz des Oxy-pyrazols vom Schmp. 126° resultiert.

4.052 mg Subst.: 7.190 mg CO₂, 0.990 mg H₂O. — 5.033 mg Subst.: 1.111 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₁H₇O₄N₅ (273.1). Ber. C 48.34, H 2.58, N 25.65. Gef. C 48.35, H 2.73, N 25.57.

p-Tolyl-[1-*m*-dinitrophenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-sulfon (Ie).

2.82 g (1 Mol.) Dinitrophenyl-methyl-chlor-pyrazol wurden in 90 ccm Alkohol gelöst, mit 2.7 g (1½ Mol.) *p*-toluol-sulfinsaurem Natrium, gelöst in verd. Alkohol, versetzt und 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich farblose Nadeln aus (3.5 g), die, aus Xylol umkrystallisiert, bei 219° schmolzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Beim Erwärmen mit methylalkohol. Kalilauge vollziehen sich dieselben Reaktionen, wie sie beim Erhitzen des Nitrophenyl-chlor-pyrazols mit Lauge festgestellt wurden.

0.1346 g Subst.: 0.2516 g CO₂, 0.040 g H₂O. — 0.1016 g Subst.: 12.5 ccm N (22°, 760.5 mm). — 0.2022 g Subst.: 0.1164 g BaSO₄.

C₁₇H₁₄O₆N₄S (402.21). Ber. C 50.72, H 3.51, N 14.23, S 7.97.

Gef. „ 50.98, „ 3.32, „ 14.25, „ 7.91.

1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-äthylmercapto-pyrazol (If).

2.8 g Dinitrophenyl-methyl-chlor-pyrazol wurden, in Alkohol gelöst, mit der doppelt-äquivalenten Menge einer alkohol. Lösung von Kalium-sulfhydrat 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Die zunächst tiefrote Lösung schied nach einigen Minuten eine orangegefärbte schwammige Verbindung ab, deren Menge sich beim weiteren Erhitzen noch vermehrte. Nach dem Absaugen und Trocknen 2.5 g. Ein Teil löste sich in heißem Wasser mit dunkelroter Farbe und krystallisierte beim Abkühlen in Form roter, zu Strahlenbüscheln angeordneter Nadeln. (Untersuchung dieses Kaliumsalzes weiter unten.) Der in Wasser unlösliche Anteil war citronengelb und löslich in Alkohol, Essigester und Benzol. Aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin krystallisierte er in gelben, regelmäßigen Blättchen von Schmp. 259°. Erhitzt man ihn mit Kalilauge, so gelangt man zu dem im folgenden Versuch beschriebenen Kaliumsalz.

5.580 mg Sbst.: 9.605 mg CO₂, 2.001 mg H₂O. — 4.180 mg Sbst.: 0.637 ccm N (16°, 760 mm). — 5.283 mg Sbst.: 3.901 mg BaSO₄.

C₁₂H₁₂O₄N₄S (308.2). Ber. C 46.72, H 3.925, N 18.18, S 10.40.
Gef. „ 46.91, „ 4.014, „ 18.00, „ 10.13.

Kaliumsalz der Mono-*aci*-Form des 1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-sulphydryl-pyrazols [K-Verbindung des (4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6)-(N²-oxy-N²-oxo-thiodiazins-1.2.5)] (vergl. IVc).

Das beim vorigen Versuch als tiefrote Nadeln erhaltene Produkt ist löslich in Wasser, aus dem es wieder rot auskrystallisiert, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. Bei der Berührung mit Alkohol, auch mit dessen Dämpfen, färbt es sich orangegelb, löst sich aber wieder rot in Wasser. Die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von verd. Säuren einen weißgelben, flockigen Niederschlag aus (s. nächsten Versuch!).

0.2187 g Sbst.: 0.0573 g K₂SO₄. — 0.2215, 0.2040 g Sbst.: 0.1656, 0.1472 g BaSO₄.
C₁₀H₈O₄N₄SK (318.26). Ber. K 12.28, S 10.07. Gef. K 12.03, S 9.913, 10.27.

Mono-*aci*-Form des Dinitrophenyl-3-methyl-5-sulphydryl-pyrazols [(4'-Nitro-benzo)-(2'.1':3.4)-(3''-methyl-pyrazolo)-(1''.5'':5.6)-(N²-oxy-N²-oxo-thiodiazin-1.2.5)] (IVc).

Der beim vorigen Versuch aus dem Kaliumsalz mit verd. Säuren gefällte Körper war schwer löslich in Wasser und Benzin, leichter in Alkohol, Benzol und Essigester. Aus Essigester regelmäßige, gelbliche Krystalle vom Schmp. 179°.

3.290 mg Sbst.: 0.5635 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1106 g Sbst.: 0.0917 g BaSO₄.
C₁₀H₈O₄N₄S (280.16). Ber. N 20.02, S 11.45. Gef. N 19.85, S 11.38.