

347. Walter Hückel und Horst Bretschneider: *N*-Tripyrazolyl-methan.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität und Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 21. August 1937.)

N-Tripyrazolyl-methan bildet sich leicht aus Pyrazolkalium und Chloroform. Es ist eine thermisch recht beständige Verbindung vom Schmp. 106°, die sich durch Sublimation im Hochvakuum reinigen läßt. Durch Säuren wird sie rasch in 3 Mol. Pyrazol und 1 Mol. Ameisensäure gespalten. Diese Zerlegung darf als Beweis dafür angesehen werden, daß jeder der 3 Pyrazolreste mit einem Stickstoffatom am Methankohlenstoffatom haftet. Das Pyrazolkalium hat mithin so reagiert, als ob das Kalium am Stickstoff sitzt, und nicht in einer tautomeren *C*-Form, wie man es vielleicht in Analogie zum Pyrrolkalium hätte erwarten können, bei dem allerdings das primäre Reaktionsprodukt sich weiter in anomaler Reaktion zum β -Chlor-pyridin umlagert. Auch bei der Umsetzung von Pyrazolyl-magnesiumhalogeniden besteht keine Analogie zum Pyrrol, das dabei bekanntlich *C*-substituierte Verbindungen gibt; es entstehen vielmehr, sofern Reaktion eintritt, ausschließlich *N*-substituierte Pyrazole.

Dieser Unterschied im Verhalten des Pyrazols und Pyrrols machte es unmöglich, auf einfachem Wege das eigentliche Ziel der Arbeit zu erreichen: Es sollte untersucht werden, ob 3 Fünfringe von aromatischem Charakter an einem Kohlenstoffatom dieselbe Wirkung besitzen wie die 3 Phenylreste im Triphenylmethan; mit diesem Problem hat sich bisher nur Schlenk¹⁾ einmal vorübergehend an einem Beispiel aus der Thiophenreihe beschäftigt und dabei nur wenig befriedigende Ergebnisse erhalten. Das *N*-Tripyrazolyl-methan vermag wegen seiner Unbeständigkeit in saurer Lösung keinen Beitrag zu dieser Frage zu liefern. Zur Darstellung von Verbindungen, die 3 Pyrazolreste mit einem Kohlenstoffatom am Methankohlenstoffatom gebunden enthalten, wurden daher noch verschiedene andere synthetische Versuche unternommen; sie haben aber in keinem Falle zum gewünschten Ergebnis geführt²⁾. Einige von ihnen sind nachstehend mit beschrieben.

Beschreibung der Versuche.

Pyrazolkalium: 5 g Pyrazol werden in 70 ccm Benzol gelöst und allmählich mit 3 g Kalium versetzt. Unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung gerät die Lösung ins Sieden, während sich das Kaliumsalz des Pyrazols als weißes Pulver abscheidet; die Reaktion wird durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Pyrazolkalium bildet sich auch beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Pyrazol und Kaliumhydroxyd, doch ist die auf diesem letzteren Wege dargestellte Verbindung für die Umsetzung mit Chloroform nicht brauchbar, da sie schlecht benetzt wird.

N-Tripyrazolyl-methan: Zu der noch heißen Suspension des Pyrazolkaliums³⁾ in Benzol werden 6.5 g Chloroform hinzugegeben; dann wird bis zum Verschwinden des Pyrazolkaliums gekocht ($\frac{1}{2}$ —1 Stde.). Dabei bildet sich eine rotbraune, grün fluoreszierende Lösung, die, vom

¹⁾ W. Schlenk u. R. Ochs, B. 48, 679 [1915].

²⁾ Wegen Einzelheiten und der Leitgedanken bei den Synthesen s. die Dissertat. von Horst Bretschneider, Breslau 1937.

³⁾ Pyrazolnatrium reagiert nicht mit Chloroform.

Kaliumchlorid abfiltriert und im Vak. eingedampft, ein braunes Harz hinterläßt. Dieses wird mit Äther aufgenommen und mit Kohle einigermaßen entfärbt; das so gereinigte, noch gelbbraune Öl erstarrt teilweise. Beim Auskochen mit Wasser löst sich der größte Teil; er wird nochmals mit Kohle entfärbt und kristallisiert dann, immer noch ziemlich unrein, beim Abkühlen aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser und Ligroin wird die letzte Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum erreicht. Dabei wird eine angenehm riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Verunreinigung vollends entfernt. Ausb. 1.8 g vom Schmp. 106° (34% d. Th.).

4.138 mg Sbst.: 8.513 mg CO₂, 1.609 mg H₂O. — 4.793 mg Sbst.: 0.640 ccm N₂ (24.5°, 750 mm).

C₁₀H₁₀N₆. Ber. C 56.15, H 4.68, N 39.25. Gef. C 56.11, H 4.35, N 38.75.

Eine Zerewitinoff-Bestimmung ergab die Abwesenheit von aktivem Wasserstoff.

Mol.-Gew.: 0.0610 g und 0.0762 g in 16.5748 g Benzol: Δ = 0.0855° und 0.111°.

Mol.-Gew. Gef. 219, 210. Ber. 214.5.

0.0565 g in 16.2094 g Eisessig: Δ = 0.0615, Mol.-Gew. 215, nach 1 Stde. unverändert.

Nach Erwärmen auf 100° während 10 Min: Δ = 0.151, Mol.-Gew. 88, während 20 Min: Δ = 0.184, Mol.-Gew. 72, während 30 Min.: Δ = 0.186, Mol.-Gew. 71.

Aus der starken Abnahme des Molekulargewichts kann man auf eine Zersetzung des *N*-Tripyrazolyl-methans in warmem Eisessig schließen. Da der Endwert $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes beträgt, ist anzunehmen, daß schließlich drei Bruchstücke vorliegen. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden 2 Mol. Pyrazol und 1 Mol. Formylpyrazol entstanden sein. Destilliert man den Eisessig ab, so läßt sich in ihm Ameisensäure, die sich durch ihre reduzierende Wirkung zu erkennen gibt, nachweisen; sie wird ihre Entstehung einer Zersetzung des Formylpyrazols bei der Destillation mit dem überschüssigen Eisessig verdanken. Beim Eintragen des *N*-Tripyrazolyl-methans in konz. Schwefelsäure wird an Stelle der Ameisensäure Kohlenoxyd gebildet, was sich in einer lebhaften Gasentwicklung zu erkennen gibt.

N-Benzoyl-pyrazol ist am besten durch Umsetzung von Pyrazol mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid zu erhalten. Die bisher nur als Öl beschriebene⁴⁾ Verbindung wurde in Krystallen vom Schmp. 46°, Sdp.₁₁ 140° erhalten. Destillation unter gewöhnlichem Druck läßt sie unverändert; längeres Kochen mit Alkohol zerlegt sie in Pyrazol und Benzoesäure.

4.615 mg Sbst.: 10.683 mg CO₂, 1.955 mg H₂O. — 10.204 mg Sbst.: 1.465 ccm N₂ (23.5°, 747 mm).

C₁₀H₈ON₂. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28. Gef. C 69.93, H 5.25, N 16.16.

Die Umsetzung von Pyrazol-magnesiumbromid und Benzoylchlorid, die in Anlehnung an eine Vorschrift von Q. Mingoia⁵⁾ durchgeführt wurde, gab in schlechter Ausbeute ebenfalls das *N*-Benzoyl-pyrazol, das auch hierbei krystallin erhalten wurde.

Pyrazol-*N*-carbonsäure-methylester wurde sowohl aus Pyrazol und Chlorkohlensäure-methylester, wie über das Pyrazolyl-magnesiumbromid erhalten: Schmp. 35°, Sdp.₁₁ 92°. Bei der Verseifung wurde unter Abspaltung von Kohlendioxyd Pyrazol gebildet⁶⁾.

3.708 mg Sbst.: 6.488 mg CO₂, 1.525 mg H₂O. — 6.614 mg Sbst.: 1.281 ccm N₂ (21°, 749 mm).

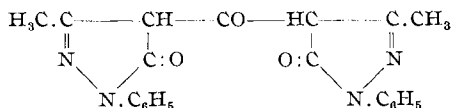
C₆H₆O₂N₂. Ber. C 47.62, H 4.76, N 22.22. Gef. C 47.72, H 4.60, N 22.18.

⁴⁾ L. Knorr, B. 28, 716 [1895].

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 61, 449 [1931].

⁶⁾ Die Angaben Mingoias über den entspr. Äthylester und die freie Säure dürfen füglich bezweifelt werden.

Bis-[1-phenyl-3-methyl-
pyrazolonyl-(4)]-keton:



Dieses Keton entsteht in sehr schlechter Ausbeute bei der Oxydation von Methenyl-bis-[phenyl-methyl-pyrazolon] oder Methylen-bis-[phenyl-methyl-pyrazolon] mit Wasserstoffperoxyd. Die zweite Verbindung vom Schmp. 160°, Sulfat Schmp. 231°, wurde anders als auf dem von Pellizzari⁷⁾ angegebenen Wege, nämlich durch katalytische Hydrierung der ersten mit Platinoxid in alkoholischer Lösung erhalten.

10 g von einer dieser Verbindungen wurden in 10-proz. Kalilauge gelöst und mit 13 ccm Perhydrol versetzt. Unter Verfärbung geriet die Lösung ins Sieden, wobei sich ein an Furfurol erinnernder Geruch bemerkbar machte. Der Träger des Geruchs ist mit Wasserdampf flüchtig; er gibt keine Aldehydreaktionen und wurde durch sein Semicarbazon, Schmp. 202°, als Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolonyl-(4)]-keton charakterisiert, das aus ihm durch Oxalsäure als farbloses Öl in Freiheit gesetzt wird.

5.170 mg Sbst.: 11.605 mg CO₂, 2.390 mg H₂O. — 7.850 mg Sbst.: 1.570 ccm N₂ (20.5°, 760 mm).

C₂₂H₂₁O₃N₇. Ber. C 61.30, H 4.87, N 22.71. Gef. C 61.22, H 5.21, N 22.75.

Zu weiteren Umsetzungen, die zu Derivaten eines *C*-Tripyrazolonyl-methans hätten führen können, war die erhaltene Menge zu gering. Aus den nicht mit Wasserdampf flüchtigen Anteilen wurde das gelbe Phenylhydrazon der Brenztraubensäure, Schmp. 180°, herausgearbeitet und u. a. durch seinen mittels Diazomethans hergestellten Methylester, Schmp. 98°, charakterisiert.

30.570 mg Sbst.: 70.04 mg CO₂, 15.85 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂N. Ber. C 62.50, H 6.25. Gef. C 62.48, H 5.80.

Methenyl-bis-[phenyl-methyl-pyrazolon], das im übrigen nach L. Knorr⁸⁾ dargestellt wurde, entsteht auch bei der Kondensation von Phenyl-methyl-pyrazolon-(4)-aldehyd mit Phenyl-methyl-pyrazolon. Eine Verbindung mit drei Resten am Methankohlenstoffatom entsteht hier nicht wie bei der Kondensation mit Benzaldehyd und anderen Aldehyden⁹⁾.

Für die Kondensation mit Benzaldehyd wurde die Vorschrift von Lachowicz so verbessert, daß die Ausbeute fast quantitativ wird:

10 g Phenyl-methyl-pyrazolon werden in etwas mehr als der ber. Menge 2-n. Natronlauge gelöst; das überschüss. Alkali wird mit Salzsäure (Phenolphthalein als Indicator) neutralisiert; nach Zugabe von 5.5 g Benzaldehyd wird unter Rühren erwärmt. Aus der gelbroten Flüssigkeit wird das gewünschte Reaktionsprodukt durch Kohlendioxyd als weißes Pulver gefällt, Schmp. mit Krystallalkohol 154°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. Chlorid, Schmp. 243°.

Drei Pyrazolreste mit Hilfe Grignardscher Reaktionen von 4-Halogen-Abkömmlingen substituierter Pyrazole, u. a. dem 1-Phenyl-4-brom-pyrazol, an ein Kohlenstoffatom zu ketten, gelang nicht wegen der bekannten Reaktionsträgheit des Halogens in diesen Verbindungen, das auch mit Lithium nicht reagierte. Auch der Friedel-Craftsschen Reaktion gegenüber versagten sich diese Halogenverbindungen.

⁷⁾ A. **255**, 234 [1889].

⁸⁾ A. **238**, 184 [1887].

⁹⁾ Lachowicz, Monatsh. Chem. **17**, 357 [1896]; Tambor, B. **33**, 866 [1900]; Betti u. Mundici, Gazz. chim. Ital. **36** I, 186 [1906].