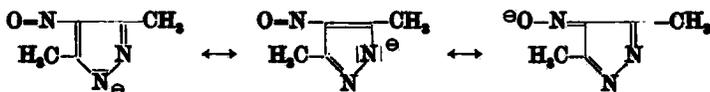


223. Rudolf Hüttel, Friedrich Büchele und Peter Jochum: Über Nitro-, Nitroso- und Azopyrazole

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität München]
(Eingegangen am 14. Juli 1955)

Ausgehend vom verschiedenen Verhalten des 4-Nitro-pyrazols und des 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazols bei der Stannitreduktion, werden einige Versuche zum Verlauf der alkalischen Reduktion der Nitrogruppe in der Pyrazolreihe mitgeteilt. – Azopyrazole sind auf diese Weise nicht zu erhalten, können aber durch Kondensation von Amino- und Nitrosopyrazolen zugänglich gemacht werden.

Im Laufe von Versuchen, Azopyrazole durch alkalische Reduktion von 4-Nitro-pyrazolen darzustellen, mußten wir feststellen, daß 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol, mit dem wir wegen seiner leichten Zugänglichkeit unsere Untersuchung begonnen hatten, mit Natriumstannitlösung in 4-Amino-3.5-dimethyl-pyrazol übergeht, mit einem Unterschub des Reduktionsmittels aber überraschenderweise die schön grüne 4-Nitrosoverbindung liefert, deren Bildung sich schon in der alkalischen Lösung durch die tiefrote Färbung des Alkalisalzes verrät. Diese auffällige Bildung der Nitrosoverbindung glaubten wir zunächst auf die Resonanzstabilisierung des Anions



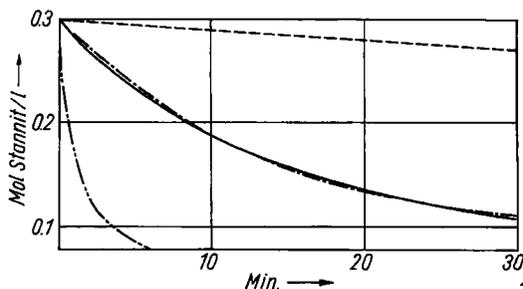
zurückführen zu können. Dafür schien zu sprechen, daß 1.3.5-Trimethyl-4-nitro-pyrazol bei der Umsetzung mit 1 Mol. Stannit $\frac{1}{3}$ Mol. des Aminoderivats neben $\frac{2}{3}$ Mol. Ausgangsmaterial ergab. Doch belehrten uns die analogen Versuche am 4-Nitro-3-methyl-pyrazol und am 4-Nitro-pyrazol¹⁾ selbst bald eines anderen. Im ersten Fall entstehen nur Spuren einer Nitrosoverbindung, die sich durch ihre grüne Farbe erkennen, aber nicht isolieren lassen; im zweiten Fall bleibt die Bildung des Nitrosoderivats völlig aus. Damit ist erwiesen, daß die Stabilisierung der Nitrosoverbindung als Anion zwar notwendig, aber nicht hinreichend ist, um ihre Bildung verstehen zu können.

Eine kinetische Messung zeigt, daß 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol wesentlich langsamer mit Stannit reagiert als 4-Nitro-pyrazol (Abbild. 1 s. S. 1578).

Die Bildung und Anreicherung des Natriumsalzes des 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazols gibt sich durch eine zunehmende Rotfärbung der Reaktionslösung zu erkennen, die etwa nach 9 Min. in Erscheinung tritt, sehr intensiv wird und nach 30 Min. wieder zu verblassen beginnt. Das 4-Nitro-pyrazol zeigt bei 80° höchstens eine äußerst rasch vorübergehende, schwache Rotfärbung. Aber

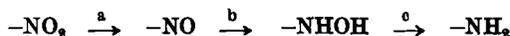
¹⁾ Für die Synthese des Pyrazols haben wir ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, ausgehend von Propargylaldehyd und Hydrazinsulfat, dessen Ausbeute (70%) einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den älteren und auch neueren Methoden (z. B. D. W. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. [London] 1935, 286; Ch. D. Hurd u. S. C. Lui, J. Amer. chem. Soc. 57, 2656 [1935]; J. Marx u. L. Marx-Moll, Chem. Ber. 87, 1499 [1954]) darstellt.

selbst, wenn man die Reaktion ziemlich genau gleich schnell ablaufen läßt wie die des dimethylierten Nitro-pyrazols (bei 35°), beobachtet man nur eine in der zweiten Minute einsetzende, schwache Rotfärbung, die schon nach einer weiteren Minute in ein uncharakteristisches helles Braun übergeht, das zusehends schwächer wird und nach 15 Min. nur mehr gelb erscheint.



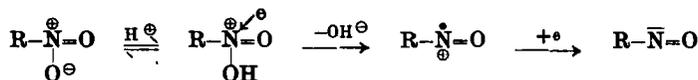
Abbild. 1. Reduktionsgeschwindigkeit von 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol bei 80° (—) und von 4-Nitro-pyrazol bei 0° (---), 35° (-·-·-) und 80° (-·-·-·-) durch 3 Moll. Natriumstannit in 2*n* NaOH. Anfangskonzentration der Nitroverbindung 0.1 Mol/l

Diese Beobachtungen zeigen, daß bei der in 3 Stufen ablaufenden Reduktion der Nitrogruppe



die durch den Eintritt von Methylgruppen in den Pyrazolring verursachte Reaktionshemmung sich überwiegend in der Stufe b auswirkt. Ohne Berücksichtigung dieser Tatsache könnte man zunächst an eine sterische Behinderung der NO_2 -Reduktion durch die CH_3 -Gruppen denken. Da es jedoch schwer erklärbar wäre, daß sich dieser sterische Einfluß vorwiegend bei der NO -Gruppe auswirken sollte und nicht bei der viel größeren und sperrigeren NO_2 -Gruppe, wird eine solche Arbeitshypothese von vorneherein sehr unwahrscheinlich.

S. A. Newton, jun., F. J. Stubbs und C. Hinshelwood²⁾ haben vor einiger Zeit bei der sauren Reduktion des Nitrobenzols festgestellt, daß mesomere und induktive Substituenteneinflüsse die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen bzw. erniedrigen können, je nachdem am N-Atom der Nitrogruppe Verarmung oder Anreicherung von Elektronen bewirkt wird. Die Elektronen des Reduktionsmittels können vom Nitro-Stickstoff umso leichter aufgenommen werden, je stärker dieser positiviert ist:



Ohne daß eine ähnliche Formelreihe für die alkalische Reduktion aufgestellt werden soll, ist die Annahme sicher gerechtfertigt, daß auch hier der entscheidende Schritt in der Übertragung von Einzelelektronen vom Reduk-

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 3384.

tionsmittel besteht und deshalb den gleichen Substituenteneinflüssen unterliegen wird. Das gleiche gilt auch vom zweiten Schritt der Reaktion, dem Übergang der NO-Gruppe in die Stufe des Hydroxylamins, für den auch die englischen Autoren kein besonderes Formelschema entwickelt haben. Daß dieser Schritt b empfindlicher auf Substituenteneinflüsse anspricht als die einleitende, an der NO₂-Gruppe angreifende Teilreaktion a, ist zwanglos aus der größeren Mesomeriefähigkeit der Nitrosogruppe gegenüber der der Nitrogruppe erklärbar. Von den Kriterien hierzu sei nur erwähnt, daß sich das Dipolmoment des Nitrosobenzols durch den Eintritt einer *p*-Dimethylaminogruppe stärker erhöht als das des Nitrobenzols³⁾:

| | $\mu \cdot 10^{18}$ | | $\mu \cdot 10^{18}$ |
|---------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Nitrosobenzol | 3.3 | <i>p</i> -Nitroso-dimethylanilin .. | 6.8 |
| Nitrobenzol | 3.8 | <i>p</i> -Nitro-dimethylanilin ... | 6.2 |

Die Leistungsfähigkeit dieser Vorstellung über die Beeinflussung der Nitro-Reduktion durch Methylgruppen wird am besten dadurch geprüft, daß man die Reduktion anderer *o,o'*-disubstituierter 4-Nitro-pyrazole untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf die Bildung der Nitroso-pyrazole zu richten ist.

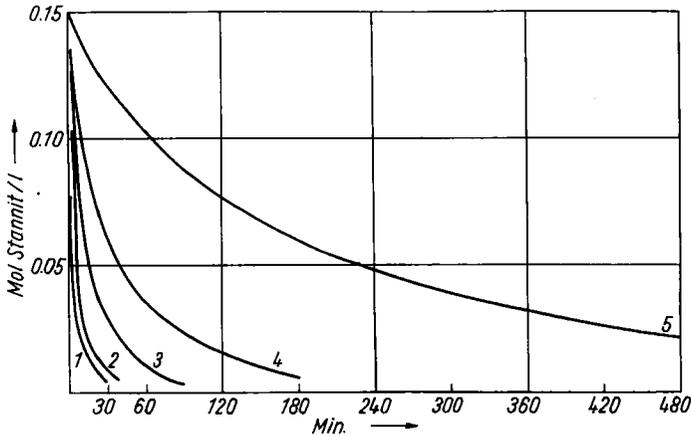
Von den Verbindungen

| | |
|---|-----|
| 4-Nitro-3.5-diäthyl-pyrazol | I |
| 4-Nitro-3-methyl-5-phenyl-pyrazol | II |
| 4-Nitro-3.5-diphenyl-pyrazol | III |
| 4-Nitro-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazol ... | IV |
| 4-Nitro-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-pyrazol | V |
| 4-Nitro-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) | VI |

liefern die ersten beiden bei kurzem Erwärmen mit 1 Mol. Natriumstannit tiefrot gefärbte Lösungen, die beim Ansäuern nach Grün umschlagen und aus denen – wenn auch schwierig – die Nitrosoderivate zu gewinnen sind. Auch Substanz III bildet eine Nitrosoverbindung, doch ist hier schon die alkalische Lösung grün, entsprechend dem verminderten Salzbildungsvermögen des 4-Nitroso-3.5-diphenyl-pyrazols. Befinden sich mehrere NO₂-Gruppen in der Molekel (IV und V), so greift das im Unterschluß zugegebene Reduktionsmittel die nicht gehemmten NO₂-Gruppen der Phenylkerne bevorzugt an. Es entstehen keine Nitrosokörper, sondern – in Analogie zur Stannitreduktion des Nitrobenzols⁴⁾ – gelbe Substanzen mit gepaartem Stickstoff. Die Nitropyrazol-dicarbonsäure VI verbraucht das Reduktionsmittel sehr rasch, doch entsteht keine Nitrosoverbindung; mit einem Unterschluß an Stannit wird die Aminopyrazol-dicarbonsäure neben unverändertem Ausgangsmaterial nachgewiesen. Von einigen der genannten Verbindungen haben wir die Reduktionsgeschwindigkeiten noch einmal gemessen und bestätigt gefunden, daß nur bei gehemmter Reduktion eine Isolierung der Nitrosoverbindung möglich ist.

³⁾ E. Hertel u. E. Dumont, Z. physik. Chem., Abt. B **30**, 139 [1935].

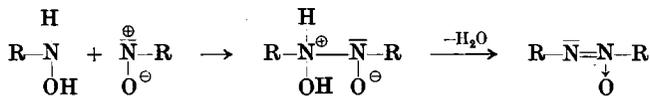
⁴⁾ G. Lock u. E. Bayer, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2666 [1936].



Abbild. 2. Reduktion von Nitropyrazolen durch die dreifach molare Menge von Natriumstannit bei 50° in 1*n*NaOH. Anfangskonzentration der Nitroverbindung 0.05 Mol/l

| | gemessene Halbwertszeit |
|--|----------------------------|
| 1 4-Nitro-pyrazol | 1.7 Min. |
| 2 4-Nitro-pyrazol-dicarboxylat-(3.5) | 3.7 Min. |
| 3 4-Nitro-3-methyl-pyrazol | 7.9 Min. |
| 4 4-Nitro-3-methyl-5-phenyl-pyrazol | 20.6 Min. |
| 5 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol | 124 Min. |

Die Bildung von Verbindungen mit gepaartem Stickstoff haben wir bei allen unseren Reduktionsversuchen, soweit sie die am Pyrazolring haftende Nitrogruppe betrafen, niemals auch nur spurenweise beobachten können. Unsere Überlegungen über die Ursache dieser Tatsache gingen von der üblichen Auffassung über den Verlauf der Azoxykörperbildung aus, die gewöhnlich als eine Einlagerung der Hydroxylaminogruppe in die aufgerichtete Nitroso-Gruppe formuliert wird:



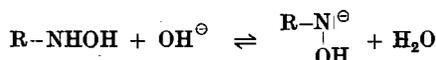
Ist R ein Elektronendonator, so wird die Additionsfähigkeit der NO-Gruppe vermindert, das Additionsbestreben der NHOH-Gruppe vergrößert, d. h. Substituenteneinflüsse müssen sich nach dieser Auffassung mehr oder weniger aufheben. Es sind aber zahlreiche Beispiele bekannt, aus denen hervorgeht, daß der Verlauf der alkalischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen stark substituentenabhängig ist. So liefern *m*-Nitrophenol und *m*-Nitrilanilin mit Natriumstannit in „normaler“ Reaktion Azoxy- und Azoverbindungen, die *o*- und *p*-Derivate dagegen führen zu Aminen⁵⁾.

K. Brand und J. Mahr⁶⁾ haben angegeben, daß die Azoxykörperbildung eine durch OH-Ionen katalysierte Reaktion sei. Nimmt man an, daß die Rolle

⁵⁾ H. Goldschmidt u. M. Eckardt, Z. physik. Chem. 56, 385 [1906].

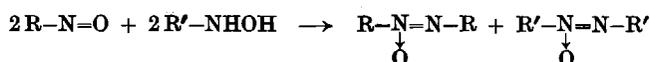
⁶⁾ J. prakt. Chem. 142, 153 [1935].

des Katalysators in der Überführung der Hydroxylaminkomponente ins Anion besteht:

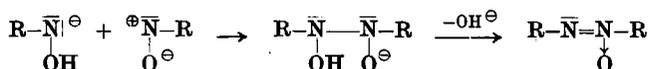


so wird nun diese Reaktion durch einen Substituenten im gleichen Sinne beeinflusst wie die Aufrichtung der NO-Gruppe, also beispielsweise durch den Elektronendonator R gehemmt.

Die Richtigkeit dieser Auffassung könnte man am besten dadurch nachprüfen, daß man die Azoxykörperbildung aus verschiedenen substituierten Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen untersucht. Leider haben die schon lange zurückliegenden Versuche E. Bambergers gezeigt, daß solche Umsetzungen (mit einer Ausnahme) nicht zu „gemischten“ Azoxyverbindungen führen, sondern – unter häufigem Austausch der Oxydationsstufen – zu einem Gemisch von je zwei symmetrischen Azoxykörpern:



Diese Schwierigkeit entfällt jedoch bei der nahe verwandten Reaktion der Nitronbildung, und tatsächlich haben schon E. Bamberger und A. Rising⁷⁾ festgestellt, daß sich das Nitron aus Benzaldehyd mit Mesitylhydroxylamin erheblich langsamer bildet als mit Phenylhydroxylamin. Damit wird unsere Auffassung bestätigt, daß nicht die Basizität, sondern die Acidität der Hydroxylaminkomponente im direkten Verhältnis steht zur Leichtigkeit, mit der Kondensationen vom Typ der Azoxykörperbildung ablaufen:



Da die Ringstickstoffatome des Pyrazols in 4-Stellung eine Elektronenanhäufung bewirken⁸⁾, ist der Pyrazolkern ein Elektronendonator für die in 4-Stellung befindlichen Nitro-, Nitroso- und Hydroxylaminogruppen. Zwar wird dadurch die Reduktionsgeschwindigkeit dieser Gruppen herabgesetzt, aber die doppelte Inaktivierung der NO- und NHOH-Gruppe in bezug auf die Azoxykörperbildung führt dazu, daß die Reduktion immer noch rascher verläuft, als die Kondensation zu den Verbindungen mit gepaartem Stickstoff.

Man kann aber Azopyrazole bequem aus Nitroso- und Aminopyrazolen durch Kondensation in Essigsäure herstellen. Da wir uns für ihre Umwandlung in Hydrazopyrazole interessierten, haben wir eine Reihe von ihnen, und zwar symmetrische und unsymmetrische, synthetisiert. Sie kristallisieren alle in gelben Nadeln. Die Ausbeuten liegen – da die Säure die Nitrosoverbindungen zersetzt – nicht höher als 65 %, manchmal aber erheblich darunter.

Zur Darstellung der zu diesen Synthesen benötigten Aminopyrazole bedienen wir uns der Methode von C. Musante⁹⁾, die wir etwas vereinfachen

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3628 [1900].

⁸⁾ C. Musante, Gazz. chim. ital. **78**, 181 [1948]. ⁹⁾ Gazz. chim. ital. **75**, 109 [1945].

konnten. Von den verwendeten Nitrosopyrazolen konnten wir nur das 3.5-Dimethylderivat durch Reduktion der Nitrogruppe gewinnen. Die übrigen mußten, da die direkte Nitrosierung der Pyrazole nur in Ausnahmefällen möglich ist¹⁰⁾, auf dem schon von A. Wolff¹¹⁾ benützten kernsynthetischen Wege dargestellt werden.

Reduktionsversuche an den 4.4'-Azopyrazolen – mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure, Zinkstaub und Natronlauge, amalgamiertem Aluminium und durch katalytische Hydrierung (Platinoxid in Eisessig) – führten stets zu den Aminopyrazolen; Hydrazopyrazole waren – im Gegensatz zu älteren, aber nicht ganz klaren Ergebnissen an einem hoch und vielfältig substituierten Azopyrazol¹²⁾ – in keinem Falle faßbar.

Außer als Kupplungskomponenten für die Darstellung von Azopyrazolen verwendeten wir Nitrosopyrazole auch als Zwischenprodukte für durch Nitrierung nicht gewinnbare Nitropyrazole, die wir für diese Arbeit benötigten, wie z. B. das 4-Nitro-3.5-diäthyl- und das 4-Nitro-3.5-diphenyl-pyrazol. Zur Oxydation benützten wir wie A. Wolff¹¹⁾ Salpetersäure.

Herrn Prof. Dr. W. Reppe, Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung von Propargylalkohol, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Unterstützung durch Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Pyrazol: In einen 4-l-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer versehen ist, gibt man 130 g Hydrazinsulfat und 3 l Wasser und kühlt auf 4° ab. Dann läßt man unter kräftigem Rühren 54 g frisch dest. Propargylaldehyd innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Die Reaktionslösung färbt sich erst gelb und wird allmählich tiefbraunrot. Zuweilen fällt ein gelber Niederschlag aus. Man beläßt über Nacht bei Raumtemperatur, erhitzt anderntags 2 Stdn. auf siedendem Wasserbad, saugt nach dem Abkühlen von einer geringen Menge braunen Polymerisats ab, neutralisiert das Filtrat mit festem Natriumcarbonat und filtriert nochmals. Die Lösung wird mit Äther erschöpfend extrahiert, wozu etwa 20 Stdn. nötig sind. Den mit Natriumsulfat getrockneten gelben Ätherextrakt destilliert man nach Entfernung des Lösungsmittels. Bei 183–186° gehen 50 g Pyrazol vom Schmp. 68° über. Es kann durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt werden.

4-Nitro-pyrazol¹³⁾: Läßt sich bequemer und mit wesentlich besserer Ausbeute darstellen, wenn man das Pyrazol erst unter Kühlung mit wenig konz. Schwefelsäure versetzt, dann eine Mischung von gleichen Raumteilen rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zugibt und in einem Ölbad vorsichtig erwärmt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird noch 40 Stdn. auf 110° erhitzt und dann auf Eis gegossen. Ausb. 80% d. Theorie.

1.3.5-Trimethyl-4-nitro-pyrazol: Aus 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol und einem 4fachen Überschuß an Dimethylsulfat in 2*n*NaOH. Ausb. 75% d. Th.; Schmp. 71.5°. Da L. Knorr¹⁴⁾ 56° angibt, haben wir das Präparat auch durch Nitrierung von 1.3.5-Trimethyl-pyrazol hergestellt und unseren höheren Schmp. bestätigt gefunden.

¹⁰⁾ C. A. Rojahn, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2965 [1922].

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **325**, 193 [1902].

¹²⁾ A. Michaelis u. A. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **407**, 229 [1915].

¹³⁾ E. Buchner, Liebigs Ann. Chem. **278**, 265 [1893].

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **279**, 234 [1894].

4-Nitroso-3.5-diäthyl-pyrazol: 6.4 g Heptandion-(3.5)¹⁵⁾ werden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit Eiswasser gekühlt und dann mit 3.8 ccm Äthylnitrit sowie 3.5 ccm konz. Salzsäure unter Rühren versetzt. Die sich schwach gelb färbende Lösung wird zunächst noch 2 Stdn. unter Kühlung gerührt, dann gibt man nochmals 3.8 ccm Äthylnitrit zu. Nach weiteren 2 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Das überschüss. Äthylnitrit wird durch Evakuieren entfernt (Prüfung mit KJ!).

Versetzt man nun die Lösung mit 10 ccm 24-proz. Hydrazinlösung, so tritt sofort Grün- bis Blaufärbung auf. Nach 1stdg. Rühren gibt man das gleiche Volumen Wasser zu und äthert dreimal aus. Beim Verdampfen der getrockneten Ätherlösung im Exsiccator hinterbleibt ein dickes grünes Öl, das die gesuchte Nitrosoverbindung darstellt, wegen seiner Zersetzlichkeit aber nicht gereinigt werden kann. Es geht im Verlauf einiger Tage in eine gelbbraune schmierige Substanz über. Ausb. 5.6 g (73% d.Th.).

4-Nitro-3.5-diäthyl-pyrazol: 1.5 g der Nitrosoverbindung werden unter Eiskühlung mit der 5fachen Menge konz. Salpetersäure 2 Tage stengelassen. Hernach wird auf Eis gegossen, neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen der getrockneten Ätherlösung hinterbleiben etwa 1.5 ccm Öl. Bei mehrwöchigem Stehenlassen kommen in ihm gelbe Kristalle zur Abscheidung, von denen abgesaugt wird. Das Öl wird i. Vak. destilliert, wobei sich ein großer Teil zersetzt. Der bei 150–155°/13 Torr übergehende Anteil kristallisiert bereits im Kühler aus. Er stellt das gesuchte 4-Nitro-3.5-diäthyl-pyrazol dar. Nach Umkristallisieren aus Petroläther 120 mg (10% d.Th.) hellgelbe, fächer- oder federförmige Kristalle vom Schmp. 83°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und verd. Lauge, schwer löslich in Wasser.

$C_7H_{11}O_2N_3$ (169.2) Ber. C 49.70 H 6.55 Gef. C 49.82 H 6.47

4-Nitro-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazol: Aus 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol mit Salpeter-/Schwefelsäure 3 Stdn. bei 110°. Farblose, dünne Nadeln, Schmp. 196°. Ausb. 85% d. Theorie.

$C_{10}H_8O_4N_4 \cdot H_2O$ (266.2) Ber. C 45.12 H 3.78 Gef. C 45.20 H 3.65

4-Nitro-3-methyl-5-phenyl-pyrazol: 1 g 4-Nitroso-3-methyl-5-phenyl-pyrazol¹⁶⁾ übergießt man mit 4 ccm gut vorgekühlter konz. Salpetersäure und hält einige Stunden im Eis/Kochsalz-Bad. Läßt man dann bei Raumtemperatur stehen, so scheiden sich nach 2 Tagen orangegefärbte Kristalle ab. Das Filtrat hiervon liefert bei Zugabe von Wasser eine weitere Menge der Nitroverbindung. Sie wird aus Alkohol/Wasser 1:5 unter Verwendung von A-Kohle gereinigt. Farblose Prismen vom Schmp. 144–145°. Ausb. 55% d. Theorie. Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Eisessig oder Äther leicht, in Wasser schwer löslich. 2nLauge löst mit gelber Farbe.

$C_{10}H_9O_2N_3$ (203.2) Ber. C 59.11 H 4.46 Gef. C 59.58 H 4.49

4-Nitro-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-pyrazol: Durch Nitrierung von 3.5-Diphenyl-pyrazol. Schmp. 279–280°. Kurze, fast farblose Nadeln, schwer löslich in Wasser, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig oder 2n NaOH.

$C_{15}H_9O_6N_6$ (355.2) Ber. C 50.71 H 2.55 Gef. C 50.72 H 2.57

4-Nitroso-3.5-diphenyl-pyrazol: Eine Lösung von 6.7 g Isonitroso-dibenzoylmethan in 25 ccm Methanol wird mit 6.5 ccm Hydrazinhydrat (24-proz.) auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich bald grün, und nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung eines hellgrünen Kristallbreis. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und das Rohprodukt mit Methanol gewaschen. Durch Auskochen mit Methanol wird diesem die Nitrosoverbindung entzogen, die dann zum Schluß aus Benzol umkristallisiert werden kann. Schmp. 196°. Ausb. 60% d. Theorie. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe löslich, beim Eingießen in Wasser unzersetzt zurückzuerhalten. Im Gegensatz zu den übrigen Nitrosopyrazolen ist die Verbindung in verd. Alkali in der Kälte nur schlecht löslich, etwas besser in der Wärme, doch ist die Lösungsfarbe nicht rot, sondern gelbgrün.

$C_{15}H_{11}ON_3$ (249.3) Ber. C 72.27 H 4.45 Gef. C 71.53 H 4.77

¹⁵⁾ H. Fischer u. E. Bartholomäus, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 1983 [1912].

¹⁶⁾ F. Sachs u. P. Alsleben, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 672 [1907].

4-Nitro-3.5-diphenyl-pyrazol: 1 g der Nitrosoverbindung wird unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit 10 ccm gekühlter konz. Salpetersäure übergossen, wobei Rotfärbung eintritt. Die Suspension läßt man 2–3 Tage stehen, fällt dann mit Eiswasser und saugt ab. Die braune Fällung wird in Methanol aufgenommen, mit Kohle durchgeschüttelt und filtriert. Aus der nunmehr schwach grün gefärbten Lösung werden durch Wasser feine Nadeln ausgefällt. Sie werden mit einer mehrfachen Menge konz. Salpetersäure unter Kühlung versetzt und nach 1–2 Tagen mit Wasser wieder ausgefällt. Zur Erzielung eines fast farblosen und schmelzpunkt reinen Produkts muß diese Operation noch zwei- bis dreimal wiederholt werden. Ausb. 50% d. Theorie. Schmp. des reinen 4-Nitro-3.5-diphenyl-pyrazols 196–197°. Zu Büscheln vereinigte Nadeln.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ (265.3) Ber. C 67.92 H 4.18 Gef. C 68.18 H 4.30

4-Nitro-pyrazol-dicarbon säure-(3.5): Eine Lösung von 5.6 g 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol in 20 ccm 2*n*KOH und 200 ccm Wasser wird auf dem siedenden Wasserbad unter kräftigem Rühren langsam mit 28 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach 5 Stdn. ist alles verbraucht. Man nutsch ab, wäscht mit heißem Wasser nach, engt das gelbgrüne Filtrat auf dem Wasserbad auf ein Fünftel ein und versetzt nach dem Erkalten mit 7 ccm konz. Salzsäure. Es fällt das farblose Monokaliumsalz der Nitropyrazol-dicarbon säure aus, das abgesaugt und mit etwas Eiswasser und Alkohol gewaschen wird. Es kann aus Wasser umkristallisiert werden. Zersp. 286–288°.

$KC_5H_2O_2N_3$ (239.2) Ber. C 25.11 H 0.84 Gef. C 25.50 H 0.81 Äquiv.-Gew. 243

Eine Lösung von 960 mg des Salzes in heißem Wasser wird mit einer Lösung von 1.4 g Silbernitrat versetzt. Der ausfallende farblose, schleimige Niederschlag wird kurz aufgekocht und dann abfiltriert. Nach dem Auswaschen mit viel Wasser schlämmt man ihn in heißem Wasser auf und setzt 0.75 ccm konz. Salzsäure zu. Das Filtrat vom Silberchlorid wird auf dem Wasserbad eingeeengt und liefert in 87-proz. Ausbeute die reine Säure vom Zersp. 205°. Löslich in Wasser, Eisessig und verd. Salzsäure, mit gelber Farbe in verd. Lauge; schwer löslich in Äther oder Alkohol.

Äquiv.-Gew. Ber. 201 Gef. 200.

Beim Brenzen i. Vak. bei 200–215° wird quantitativ 4-Nitro-pyrazol erhalten.

Stannit-Reduktionsversuche

4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol: Zu einer lauwarmen Lösung von 0.28 g der Nitroverbindung in 3 ccm 3*n*NaOH gibt man eine alkalische Stannitlösung, die man aus 0.47 g Zinn(II)-chlorid (1 Mol.) bereitet hat. Die Lösung wird 10 Min. auf 100° erhitzt, wobei sie tiefrot wird. Vorsichtiges Neutralisieren mit Salzsäure unter Kühlung bewirkt Farbumschlag nach Grün. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen, das Filtrat mit Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge hinterlassen nach dem Verdampfen des Äthers i. Vak. eine tiefgrüne Substanz, die durch abwechselndes Umkristallisieren aus wenig Benzol und viel Petroläther gereinigt werden kann. Diese Operation ist so verlustreich, daß nur 0.075 g (30% d.Th.) schmelzpunkt reines 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol erhalten werden.

Mit 2 Moll. Stannit werden bei $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen 0.2 g rohe 4-Amino-3.5-dimethyl-pyrazol und 0.09 g rohe Nitrosoverbindung erhalten; mit 3 Moll. Stannit entstehen, wenn man bis zum Verschwinden der Rotfärbung erhitzt, ausschließlich 4-Amino-3.5-dimethyl-pyrazol vom Schmp. 203–204°.

4-Nitroso-3.5-diäthyl-pyrazol: 84 mg 4-Nitro-3.5-diäthyl-pyrazol werden in 5 ccm 2*n*NaOH gelöst und dazu eine Lösung von 94 mg Zinn(II)-chlorid in 5 ccm 2*n*NaOH gegeben. Auf dem Wasserbad tritt nach 10 Min. eine intensive Rotfärbung auf. Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure neutralisiert, das grüne Filtrat ausgeäthert und aus dem Äther das 4-Nitroso-3.5-diäthyl-pyrazol vom Schmp. 76° gewonnen. Ausb. 39% d. Theorie. Umkristallisierbar aus Petroläther. In verd. Lauge mit tieferer Farbe löslich.

4-Nitro-3-methyl-5-phenyl-pyrazol in entsprechender Weise behandelt, liefert mit 47-proz. Ausbeute das grüne 4-Nitroso-3-methyl-5-phenyl-pyrazol vom Schmp. 153°.

4-Nitroso-3.5-diphenyl-pyrazol: 80 mg 4-Nitro-3.5-diphenyl-pyrazol werden in 10 ccm 2*n*KOH bei gelinder Wärme gelöst und mit einer Lösung von 68 mg Zinn(II)-chlorid in 6 ccm 2*n*KOH 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Farbe der Lösung wird erst gelb-, dann schmutzig-grün. Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure neutralisiert und der entstehende grüne Niederschlag abfiltriert, auf Ton getrocknet und mit absol. Alkohol ausgekocht. Aus der alkohol. Lösung wird die Nitrosoverbindung isoliert, aus Petroläther umkristallisiert und durch den Misch-Schmp. identifiziert. Ausb. 84% d. Theorie.

Azopyrazole

Die Kondensation von Amino- und Nitrosokomponente wird durch lstdg. Kochen in Eisessiglösung vorgenommen. Dabei fallen die gebildeten Azopyrazole aus, soweit schwer löslich. Andernfalls können sie durch Extraktion der Eisessiglösung mit Petroläther oder durch Fällen mit Wasser gewonnen werden.

3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-azopyrazol: Aus 4-Amino-3.5-dimethyl-pyrazol und 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol. Schmp. 346° (Zers.). Ausb. 61% d. Theorie. Flache gelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in Pyridin, wenig in Eisessig, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

3.5.3'-Trimethyl-4.4'-azopyrazol: Aus 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol und 4-Amino-3-methyl-pyrazol. Schmp. 317° (Zers.).

1.3.5.3'.5'-Pentamethyl-4.4'-azopyrazol: Aus 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol und 1.3.5-Trimethyl-4-amino-pyrazol. Ausb. 56% d. Theorie. Schmp. 251°. Löslich in Alkohol oder Eisessig, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol oder Petroläther.

$C_{11}H_{16}N_6$ (232.3) Ber. C 56.87 H 6.94 Gef. C 56.77 H 6.74

1.3.5-Trimethyl-3'.5'-diäthyl-4.4'-azopyrazol: Aus 4-Nitroso-3.5-diäthyl-pyrazol und 1.3.5-Trimethyl-4-amino-pyrazol. Schmp. 213°.

3.5-Dimethyl-4.3'-azopyrazol: Aus 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol und 3-Amino-pyrazol¹⁷⁾. Schmp. 319° (Zers. ab 290°). Ausb. 15% d. Theorie. Löslich in Eisessig, mäßig in Aceton, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

4-Amino-3-methyl-pyrazol: 4-Nitro-3-methyl-pyrazol wird in Alkohol gelöst, mit dem 2–3fachen Überschuß an amalgamierten Aluminiumspänen und weiterem Alkohol bis zur Überdeckung der Späne versetzt. Durch einen Rückflußkühler tropft man einige ccm Wasser ein und hält die Reaktion durch zeitweilig erneute Wasserzugabe und Erwärmen auf dem Wasserbad in Gang. Sind nach etwa 24 Stdn. die Späne verbraucht, wird abgenutscht, der Schlamm mehrmals mit wenig heißem Alkohol gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der rötlich verfärbte, sirupöse Rückstand verfestigt sich, auf Ton gestrichen, nach mehreren Tagen. Sublimation ergibt das farblose 4-Amino-3-methyl-pyrazol vom Schmp. 97°. Ausb. 55% d. Theorie.

¹⁷⁾ L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3522 [1904]; vergl. M. S. Dewar u. F. E. King, J. chem. Soc. [London] **1945**, 114.