

Hans Reimlinger, Alfred Noels*), Josef Jadot und André Van Overstraeten

Synthesen mit Silber- bzw. Natrium-pyrazolen, I

Darstellung von Mono- und Polyhalogen-pyrazolen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Lüttich und den Laboratorien von Union Carbide European Research Associates, Brüssel 18, Belgien

(Eingegangen am 22. Dezember 1969)

Über die Silbersalze des Pyrazols und der 3- oder 4-Halogen-pyrazole läßt sich eine stufenweise Halogenierung durchführen. So entstehen aus dem Silbersalz **1** des Pyrazols die 4-Halogen-pyrazole und aus den Silbersalzen **5a–c** bzw. **7** die 3(5).4-Dihalogen-pyrazole. Trihalogen-pyrazole werden entweder aus **5a–c** mit 2 Moläquivalenten Halogen oder aus dem Silbersalz **9** eines 3(5).4-Dihalogen-pyrazols bereitet. Bei der Chlorierung entstehen Kondensationsprodukte aus mehreren Pyrazolmolekülen als Nebenprodukte. Aus **1** erhält man 4,4'-Dichlor-bipyrazolyl-(1.3'(5')) (**3**), aus **5a** neben **3** ein Trichlor-terpyrazolyl der Struktur **4**.

Syntheses with Silver or Sodium Pyrazoles, I

Preparation of Mono- and Polyhalopyrazoles

A stepwise chlorination of pyrazole and of 3- or 4-halopyrazoles can be carried out via their silver salts. The silver salt **1** of pyrazole yields 4-halopyrazoles and the silver salts **5a–c** of halopyrazoles yield 3(5),4-dihalopyrazoles. Trihalopyrazoles are prepared either from **5a–c** with 2 moles of halogen or from the silver salt **9** of a 3(5),4-dihalopyrazole. In addition chlorination produces side products formed by the condensation of several pyrazole molecules. 4,4'-Dichloro-1,3'(5')-bipyrazolyl (**3**) is obtained from **1** and a trichloroterpyrazolyl having structure **4** is obtained from **5a** together with **3**.

Die Halogenierung des Pyrazols und seiner Derivate ist seit langem beschrieben¹⁾ und in neuerer Zeit von Hüttel²⁾ untersucht worden. Die elektrophile Halogenierung erfolgt in 4-Stellung des Pyrazols, am Kohlenstoffatom mit der höchsten Elektronendichte gemäß den Berechnungen von Orgel et al.³⁾ Die Einführung mehrerer Halogenatome wird durch typische Kernhalogenierungs-Katalysatoren²⁾ ermöglicht. Im Falle der Chlorierung überwiegt die dehydrierende Kondensation mehrerer Pyrazolmoleküle²⁾. Dasselbe wird bei der Bromierung der Methyl-pyrazole beobachtet²⁾. Die Darstellung der ausschließlich in 3(5)-Stellung sub-

*) Auszug aus der Dissertat. A. Noels, Univ. Lüttich, Januar 1968.

1) Literaturzusammenstellung siehe R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Bd. V, S. 101, Wiley and Sons, Inc., New York 1956; L. C. Behr, R. Fusco und C. H. Jarboe, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrazoles, Pyrazolines, etc.*, S. 84, Ed. by R. H. Wiley, Interscience Publishers, New York 1967.

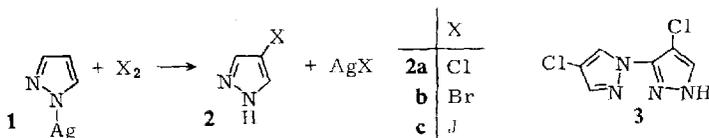
2) R. Hüttel, H. Wagner und P. Jochum, *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 179 (1953); R. Hüttel, O. Schäfer und P. Jochum, ebenda **593**, 200 (1953); R. Hüttel, O. Schäfer und G. Welzel, ebenda **598**, 186 (1956).

3) L. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick und L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 116 (1951).

stituierten Halogen-pyrazole erfolgt über Diazoniumsalze⁴⁾. Unter den Synthesen des 4-Jod-pyrazols (**2c**) findet man eine Methode, die sich des Silberosalzes **1** bedient⁵⁾. Die Stellung des Jods in **2c** wird durch dessen Darstellung aus 4-Amino-pyrazol gesichert⁶⁾.

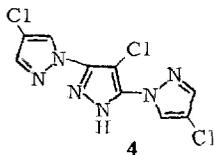
In der vorliegenden Mitteilung wird über die Anwendung der Silberosalz-Reaktion zur Synthese von verschiedenen Halogen-pyrazolen und deren Derivaten berichtet.

Bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform auf die Suspension von Silber-pyrazol (**1**) im gleichen Solvens bei Raumtemperatur erhält man 4-Chlor-pyrazol (**2a**) (70%), 4-Brom-pyrazol (**2b**) (87%) bzw. 4-Jod-pyrazol (**2c**) (95%). In den beiden letzten Fällen kann man am Verschwinden der Halogenfarbe den Fortschritt verfolgen; die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet. Die Ausbeute von **2a** hängt sehr stark ab von der Konzentration des Chlors. Die gleichzeitige Bildung eines Dichlor-bipyrazolyls der Struktur **3** kann nicht vollständig unterdrückt werden.



Die Struktur von **3** resultiert aus der Mol.-Gewichtsbestimmung und dem NMR-Spektrum. Dort erscheinen eine N–H-Resonanz (τ 3.6) und drei C–H-Singulets (τ 1.60, 1.82 und 2.08) mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1, was die beiden Alternativstrukturen mit 1–1-Verknüpfung (keine N–H-Resonanz) bzw. 3–3-Verknüpfung (doppelte N–H-Resonanz) ausschließt.

Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung von Pyrazol in Tetrachlorkohlenstoff erhielten *Hüttel* et al.²⁾ neben wenig **2a** ein Trichlor-terpyrazolyl. Die von uns auf gleichem Wege dargestellte Substanz besitzt die Struktur **4**.



Für die drei Pyrazolkerne bestehen theoretisch elf Verknüpfungsmöglichkeiten [1-(1.5)-1; 1-(1.3)-1; 1-(3.5)-1; 3-(1.5)-1; 3-(5.1)-1; 3-(1.5)-3; 3-(1.3)-1; 3-(3.1)-1; 3-(1.3)-3; 3-(3.5)-1 und 3-(3.5)-3]. Das NMR-Spektrum weist in Dimethylsulfoxid und 10% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ zwei CH-Singulets bei τ 1.55 und 2.08 sowie ein Signal bei τ 5.6 auf, welches dem ausgetauschten Proton am Stickstoff entspricht, mit dem Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 1. Damit scheidet sechs Strukturen aus, die keine NH-Gruppe bzw. zwei oder drei NH-Gruppen aufweisen. Von den übrigen fünf Strukturen besitzt nur Struktur **4** die dem NMR-Spektrum entsprechende Symmetrie.

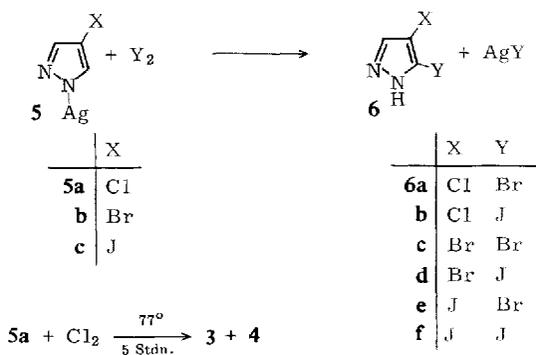
⁴⁾ *H. Reimlinger* und *A. Van Overstraeten*, *Chem. Ber.* **99**, 3350 (1966).

⁵⁾ *E. Buchner* und *M. Fritsch*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **26**, 256 (1893).

⁶⁾ *K. Knorr*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 3520 (1904).

Durch stufenweise Halogenierung der Pyrazole über deren Silbersalze lassen sich Di- und Trihalogenverbindungen verschiedener Kombination darstellen. Zur Synthese der Dihalogenverbindungen bereitet man die Silbersalze **5** der Monohalogenpyrazole **2a–c** mit Silbernitrat in 50proz., wäßr. Äthanol in quantitativer Ausbeute und behandelt sie erneut wie **1** mit Halogen.

Nach dem Abtrennen des Silberhalogenides isoliert man ein Öl, aus dem nach Behandlung mit Natriumthiosulfat das Ausgangs-Halogen-pyrazol wiedergewonnen wird. Erhitzt man jedoch das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe des Halogens 2–5 Stdn. zum Sieden, so erhält man, außer im Falle des Chlors, das entsprechende 3(5),4-Dihalogen-pyrazol. Aus Tab. I sind die Reaktionsprodukte **6a–f** und ihre Ausbeuten zu ersehen.



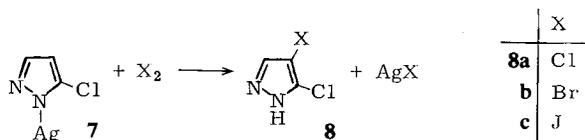
Chlor reagiert nicht unter Bildung der 4-Halogen-3(5)-chlor-pyrazole, sondern es entstehen Produkte einer bereits von *Hüttel*²⁾ beschriebenen, dehydrierenden Kondensation.

Aus **5a** und Chlor gelangt man nach 5 Stdn. in siedendem Tetrachlorkohlenstoff zu 30% **3** neben 1% **4**. Vereint man eine Lösung von Chlor mit der Suspension von **5a** in Chloroform bei –40°, so erhält man ein gelbes Öl, das bereits bei Raumtemperatur exotherm in **4** übergeht.

Bei der Reaktion von **5c** mit Brom wird neben der „normalen“ Substitution in 3(5)-Stellung der Austausch des Jods in 4-Stellung gegen Brom beobachtet. Eine entsprechende Substitution des Chlors durch Brom bzw. Jod oder des Broms durch Jod findet in siedendem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff nicht statt. In siedendem Dioxan wird jedoch Brom in **5b** in 4-Stellung durch überschüssiges Jod zu **6f** substituiert. In diesem Zusammenhang soll die Beobachtung erwähnt werden, daß Hypochlorit nicht die „positiveren“ Halogene aus der 4-Stellung verdrängt, im Gegensatz zum Hypobromit, das unter gleichen Bedingungen **2c** in 4-Brom-1-jod-pyrazol überführt²⁾.

Als Ausgangsprodukt zur Synthese von 4-Halogen-3(5)-chlor-pyrazolen (**8a–c**) dient das Silbersalz des 3(5)-Chlor-pyrazols (**7**), das aus 3(5)-Chlor-pyrazol⁴⁾ und Silbernitrat in Äthanol/Wasser in 90proz. Ausbeute erhalten wird. Im Gegensatz zu **5a–c** erhält man mit Chlor, Brom oder Jod in Tetrachlorkohlenstoff bereits bei

Raumtemperatur 3(5),4-Dichlor-pyrazol (**8a**), 3(5)-Chlor-4-brom-pyrazol (**8b**) bzw. 3(5)-Chlor-4-jod-pyrazol (**8c**), deren Ausbb. und Schmpp. in Tab. 1 aufgeführt sind. Damit sind sämtliche 3(5),4-Dihalogen-pyrazole mit Ausnahme der Fluoridivate dargestellt.



Beim Versuch, **6a** aus **2a** und Brom in Gegenwart eines Katalysators oder mit Hypobromit zu bereiten, erfolgt zweifache Substitution unter Bildung von **6c**²⁾.

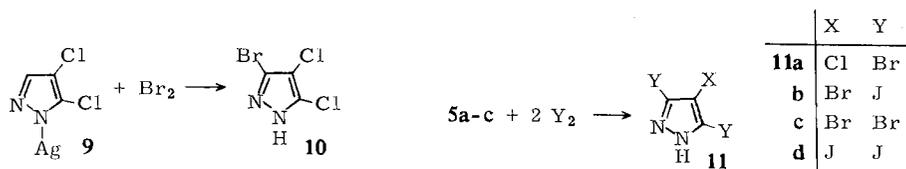
Tab. 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der 3(5),4-Dihalogen-pyrazole

	-pyrazol	Ausb. (%)	Schmp.
6a	4-Chlor-3(5)-brom-	48	108–113°
6b	4-Chlor-3(5)-jod-	27	143–148°
8b	4-Brom-3(5)-chlor-	72	115–117°
6d	4-Brom-3(5)-jod-	32	145–147°
8c	4-Jod-3(5)-chlor-	63	133–135°
6e	4-Jod-3(5)-brom-	15	a)
8a	3(5),4-Dichlor-	72	116–118°
6c	3(5),4-Dibrom-	63	133–134° ²⁾ b)
6f	3(5),4-Dijod-	48	162–163° ²⁾ b)

a) Das Produkt wurde nicht rein erhalten (Schmelzbereich 133–153°).

b) Die Schmpp. stimmen mit den Literatur-Schmpp. überein.

Zur Darstellung der Trihalogen-pyrazole geht man entweder von **5a–c** aus oder von den Silbersalzen eines 3(5),4-Dihalogen-pyrazols. Im ersteren Fall verwendet man 2 Moläquivalente Brom oder Jod, wobei sich jedoch ein schwer trennbares Gemisch aus Trihalogen- und Dihalogen-pyrazolen bildet. Als Beispiel für den anderen Fall wurde 4,5(3)-Dichlor-3(5)-brom-pyrazol (**10**) aus dem Silbersalz **9** von **8a** mit Brom bei Raumtemperatur dargestellt. Tab. 2 gibt Auskunft über die dargestellten Trihalogen-pyrazole.



Tab. 2. Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten 3,4,5-Trihalogen-pyrazole

	-pyrazol	Ausb. (%)	Schmp.
10	4,5-Dichlor-3-brom-	42	160–161,5°
11a	4-Chlor-3,5-dibrom-	27 ^{a)}	158–162°
b	4-Brom-3,5-dijod-	43 ^{a)}	188–191°
c	3,4,5-Tribrom-	60 ^{a)}	184° ²⁾ b)
d	3,4,5-Trijod-	52 ^{a)}	221° ²⁾ b)

a) Die Ausbb. an gleichzeitig anfallenden Dihalogen-pyrazolen wurden nicht bestimmt.

b) Die Schmpp. stimmen mit denen der Lit. überein.

Weder UV-Bestrahlung noch Peroxide beeinflussen die Halogenierung der Silbersalze. Bei der Reaktion des unsymmetrischen JBr mit **1** tritt *ausschließlich* das weniger elektronegative Jod in 4-Stellung des Pyrazols ein. Diese Befunde schließen einen radikalischen Mechanismus aus und deuten auf eine elektrophile Substitution durch positives Halogen. Mit **5** bildet das Halogen anscheinend zuerst ein *N*-Halogenpyrazol. Darauf weist die Beobachtung, daß nach der Reaktion von **5c** mit Brom die Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumthiosulfat das Ausgangsprodukt **2c** zurückliefert; im anderen Fall müßte **2b** entstehen. Erst beim Erhitzen erfolgt Substitution in 3(5)-Stellung. Auch die Bildung von **3** bzw. **4** deutet auf das intermediäre Auftreten eines *N*-Chlor-pyrazolderivates hin.

Bei der Reaktion von **1** mit Brom oder Jod weist nichts auf ein *N*-Halogen-Zwischenprodukt hin. Es ist jedoch bekannt, daß die Halogenierung von *N*-Methylpyrazol in siedendem Chloroform relativ langsam erfolgt²⁾ (nach 8 Stdn.), während Pyrazol mit Brom in Wasser unter heftigem Zischen zu **2b** reagiert. Die Halogenierung der Silbersalze **1** läuft vielleicht als einfache, elektrophile Halogenierung mit *N*-Halogenpyrazol ab, neben der „normalen“ Halogenierung des dabei entstehenden Pyrazols.

Da weder **2a** – **c** noch **6a** – **f** mit Brom oder Jod ohne Katalysator reagieren, kann die Bildung von **10** und **11a** – **d** nicht über die Zwischenstufe der 3(5),4-Dihalogenpyrazole verlaufen. Man muß vielmehr annehmen, daß das Halogen mit dem 1.3(5),4-Trihalogenpyrazol reagiert, wobei man eine nucleophile Halogenierung in 5(3)-Stellung über ein *N,N'*-Dihalogenpyrazolium-halogenid in Betracht ziehen könnte.

Herrn Dipl.-Ing. R. G. Merényi danken wir für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von M. A. Peiren und F. Billiau)

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die Elementaranalysen wurden an der Universität Lüttich durchgeführt. — NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 (TMS als innerer Standard) aufgezeichnet. — Die Registrierung der IR-Spektren geschah als Film bzw. KBr-Preßling mit einem Perkin-Elmer GE 21.

Silbersalz des Pyrazols (1): Zu 19.5 g Pyrazol und 20 ccm 14.8*n* NH₃ in 250 ccm Wasser fügte man langsam 4.09 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und zuletzt mit Äther gewaschen und im Dunkeln über Phosphorpentoxid getrocknet und aufbewahrt. Ausb. quantitativ.

AgC₃H₃N₂ (175.0) Ber. C 21.56 H 1.73 Ag 61.66 Gef. C 20.91 H 1.83 Ag 61.30

Silbersalze substituierter Pyrazole (5a–c, 7 und 9) wurden analog dargestellt; wenn das Ausgangsprodukt in Wasser unlöslich war, arbeitete man in 50proz. wäßrigem Äthanol.

Reaktion der Silbersalze mit Jod oder Brom: Lösungen von 1 Mol Jod bzw. Brom in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff wurden unter heftigem Rühren zur Suspension von 1 Mol des Silbersalzes im gleichen Solvens getropft. Nach Filtrieren und Waschen mit dem Solvens dampfte man i. Vak. ein, digerierte den meist braunen Rückstand mit Natriumhydrogensulfid- oder Natriumthiosulfat-Lösung, filtrierte, wusch, trocknete und kristallisierte um. Bei Reaktionen mit Jod wurde auch Äther als Solvens verwendet.

4-Chlor-pyrazol (2a) und 4,4'-Dichlor-bipyrazolyl-(1,3'(5')) (3): Zur Suspension von 17.5 g **1** in 200 ccm CCl_4 tropfte man in 5 Stdn. unter heftigem Rühren langsam die äquiv. Menge Chlor in 200 ccm CCl_4 . Anschließend wurde 1 Stde. gerührt, filtriert und der Rückstand mit CCl_4 gewaschen. Man dampfte i. Vak. ein und extrahierte den festen Rückstand mit Wasser. Die wäßrige Lösung wurde i. Vak. eingedampft und aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 70% **2a**; Schmp. 76–77° (Lit.²⁾: 76–77°).

Der wasserunlösliche Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 25% **3**; Schmp. 185–189°.

NMR (DMSO): τ 1.60 (s, Pyrazol-5-H); 1.82 (s, Pyrazol-3(5)-H); 2.08 (s, Pyrazol-3-H); –3.6 (s, NH-Pyrazol, breit) im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4$ (203.0) Ber. C 35.49 H 1.99 Cl 34.93 N 27.60

Gef. C 35.68 H 2.17 Cl 35.18 N 27.68

Mol.-Gew. 195 (kryoskop. in Benzol)

4-Brom-pyrazol (2b): Analog aus **1** und Brom-Lösung, Ausb. 87%; Schmp. 96–97° (aus Petroläther 80–100°) (Lit.⁵⁾: 96–97°).

4-Jod-pyrazol (2c): Analog aus **1** und Jod-Lösung, Ausb. 95%; Schmp. 108° (aus Petroläther 80–100°) (Lit.⁵⁾: 108.5°). Ebenso aus **1** und Jodbromid.

4-Chlor-3(5)-brom-pyrazol (6a): Aus **5a** und Brom-Lösung. Nach 2stdg. Sieden wurde filtriert und der Rückstand des Filtrates mit warmer Thiosulfatlösung digeriert. Bei einer anderen Reaktion wurde nach Zugabe der berechneten Brom-Menge filtriert und das Filtrat während 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Sonst wurde wie bei **2a** verfahren. Ausb. 48%; Schmp. 108–113° (aus Wasser und Wasser/Äthanol 1 : 1).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{BrClN}_2$ (181.4) Ber. C 19.86 H 1.11 N 15.44 Gef. C 19.51 H 1.30 N 16.02

4-Chlor-3(5)-jod-pyrazol (6b): Aus **5a** und Jod-Lösung, wie bei **6a** beschrieben. Ausb. 27%; Schmp. 143–148° (aus Wasser).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{ClIN}_2$ (228.4) Ber. C 15.76 H 0.88 N 12.26 Gef. C 15.76 H 1.30 N 12.04

3(5).4-Dibrom-pyrazol (6c)

a) Aus **5b** und Brom-Lösung wie bei **6a**. Ausb. 63%; Schmp. 133–134° (Lit.²⁾: 135.5°).

b) Aus **5c** und Brom-Lösung wie bei **6a**. Am Schluß der Reaktion trat Violettfärbung durch Jod auf. Ausb. 64%; Schmp. 133–134°.

4-Brom-3(5)-jod-pyrazol (6d): Aus **5b** und Jod-Lösung wie bei **6a**. Ausb. 32%; Schmp. 145–147° (aus Wasser).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{BrIN}_2$ (279.9) Ber. C 13.22 H 0.74 N 10.27 Gef. C 13.50 H 0.80 N 10.34

3(5)-Brom-4-jod-pyrazol (6e) und 4-Brom-pyrazol (2b): Aus **5c** wie bei **6a**. Der ölige Rückstand des Filtrats wurde zuerst mit kalter, wäßriger Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Anschließend extrahierte man mit wenig heißem Wasser (50 ccm bei 6.0 g Silbersalz) 5% **2b**, Schmp. 96–97°. Der ölige Rückstand wurde mit Äthanol/Wasser (1 : 4) ausgezogen. Nach 8 Umkristallisationen aus Wasser/Äthanol zeigte die Verbindung noch einen breiten Schmelzbereich (133–153°). Brom und Jod wurde qualitativ nachgewiesen. IR: Typische NH-Absorption. Rohausb. 15%.

3(5).4-Dijod-pyrazol (6f)

a) Aus **5c** und Jod-Lösung wie bei **6a**. Ausb. 48%; Schmp. 162–163° (Lit.²⁾: 162–163°).

b) Aus **5b**: Die Suspension von **5b** in einer überschüssigen *Jod*-Lösung in Dioxan wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Den braunen Rückstand entfärbte man mit Natriumhydrogensulfatlösung und extrahierte die wäßrige Lösung mit Äther: 48% **6f**; Schmp. 162–163° (Toluol).

4,4'-Dichlor-bipyrazolyl-(1,3'(5')) (**3**) und *4-Chlor-3,5-bis-[4-chlor-pyrazolyl-(1)]-pyrazol* (**4**): Die Suspension von 3.5 g **5a** in CCl₄ erhitzte man mit einem geringen Überschuß *Chlor* in CCl₄ 5 Stdn. zum Sieden, filtrierte, zog das Solvens i. Vak. ab, extrahierte mit Natriumthiosulfatlösung, löste in Aceton und fällte mit Wasser. Die 1. Fällung war ein Gemisch von **3** und **4**. **4** löste sich nicht in kaltem Benzol, wurde abgetrennt und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 1%, Schmp. 232° (Lit.²); 232°.

NMR von **4** (DMSO und 10% CF₃CO₂D): τ 1.55 (s, Pyrazol-H); 2.08 (s, Pyrazol-H); –5.6 (s, NH ausgetauscht) im Verhältnis 2 : 2 : 1.

Bei weiterer Zugabe von Wasser zur Acetonlösung wurde reines **3** ausgefällt. Ausb. 30%; Schmp. 185–189°.

4-Jod-pyrazol (**2c**) aus **5c**: Zur Suspension von 1 Mol **5c** gab man bei Raumtemp. unter starkem Rühren 1 Mol *Brom* in CCl₄, filtrierte und dampfte i. Vak. ein. Der Rückstand lieferte nach Behandlung mit einer Natriumthiosulfatlösung **2c** in quantitat. Ausb.

3(5),4-Dichlor-pyrazol (**8a**): Aus 1.9 g **7** und 1.0 g *Chlor* in CCl₄ wie bei **2a**. Zugabe in 3 Stdn. und 2 Stdn. Rühren bei Raumtemp.; Ausb. 72%; Schmp. 116–118° (Petroläther 60–80°).

C₃H₂Cl₂N₂ (137.0) Ber. C 26.30 H 1.47 Cl 51.76 N 20.45
Gef. C 26.34 H 1.52 Cl 51.24 N 20.86

3(5)-Chlor-4-brom-pyrazol (**8b**): Aus **7** und *Brom*-Lösung wie bei **8a**. Ausb. 72%; Schmp. 115–117° (Petroläther 60–80°).

C₃H₂BrClN₂ (185.4) Ber. C 19.86 H 1.11 N 15.44 Gef. C 19.88 H 1.22 N 15.38

3(5)-Chlor-4-jod-pyrazol (**8c**): Aus **7** und *Jod*-Lösung wie bei **8a**. Ausb. 63%; Schmp. 133–135° (Petroläther 60–80°).

C₃H₂ClJN₂ (228.4) Ber. C 15.77 H 0.88 N 12.26 Gef. C 15.87 H 0.88 N 12.23

4,5(3)-Dichlor-3(5)-brom-pyrazol (**10**): Aus 1.1 g **9** und 0.7 g *Brom* in CCl₄ wie bei **2a**. 4 Stdn. Rühren bei Raumtemp.; Ausb. 42%; Schmp. 160–161.5° (Petroläther 60–80°).

C₃HBrCl₂N₂ (215.9) Ber. C 16.69 H 0.47 N 12.98 Gef. C 16.71 H 0.76 N 13.17

4-Chlor-3,5-dibrom-pyrazol (**11a**): Die Suspension von 1 Mol **5a** in einer Lösung von 2 Mol *Brom* in CHCl₃ wurde 5 Stdn. zum Sieden erhitzt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der braune, ölige Rückstand wurde mehrmals mit wenig heißer, wäßriger Natriumthiosulfatlösung extrahiert. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle wurden mehrmals aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 27%; Schmp. 158–162°.

C₃HBr₂ClN₂ (260.3) Ber. C 13.84 H 0.39 N 10.76 Gef. C 14.20 H 0.60 N 11.02

4-Brom-3,5-dijod-pyrazol (**11b**): Aus 1 Mol **5b** und 2 Mol *Jod* in CHCl₃ wie bei **11a**. Ausb. 43%; Schmp. 188–191° (Äthanol/Wasser).

C₃HBrJ₂N₂ (398.8) Ber. C 9.04 H 0.25 N 7.03 Gef. C 9.10 H 0.40 N 7.11

3,4,5-Tribrom-pyrazol (**11c**): Aus 1 Mol **5b** und 2 Mol *Brom* in CHCl₃ wie bei **11a**. Ausb. 60%; Schmp. 184° (Lit.²); 184°.

3,4,5-Trijod-pyrazol (**11d**): Aus 1 Mol **5c** und 2 Mol *Jod* in CHCl₃ wie bei **11a**. Ausb. 52%; Schmp. 221° (Lit.²); 221°.

[469/69]