	Berechnet	Gefunden
Br	56,10	56,40

Das Tetrabromid ist ein gelbbraunes Pulver, schmilzt bei 191° und ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Chloroform, unlöslich in Wasser oder in Aether. Da es beim Erhitzen leicht unter Abgabe von Brom in ein 4-Bromsubstitutionsproduct übergeht, halte ich die oben angeführte Constitutionsformel für wahrscheinlich.

3-Pseudoselenopyrinmonobromid,

Das eben beschriebene Tetrabromid geht durch Kochen mit Wasser oder Alkohol leicht in dieses 4-Monobromid über, das von Natriumcarbonat nicht weiter verändert wird und das Bromatom fest gebunden enthält.

0,1710 g gaben 0,0970 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	24,2	24,0

Das Monobromid krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln, beginnt bei 178° zu schmelzen und zersetzt sich bei 181° unter Braunfärbung. Es ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Benzol löslich.

3. Ueber die p- und o-1-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolone;

bearbeitet von *Johann Behrens.*

Die isomeren 1-Tolylmethyl-3-pyrazolone wurden in guter Ausbeute im Wesentlichen nach der in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen Methode von Carl Mayer, jedoch unter Anwendung einer etwas grösseren Menge von Phos-

phorthrichlorid erhalten. Die dazu nöthigen Mengen von Acetyltolyhydrazinen stellte ich nach den Angaben von L. Gattermann, Ed. S. Johnson und R. Hölzle²²⁾ dar, indem ich die Hydrazine mehrere Stunden mit Eisessig am Rückflusskühler erhitze, den Kolbeninhalt dann in Wasser goss und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte. Der krystallinische, gelbbraune Rückstand wurde auf einem Thonscherben abgepresst, mit Aether gewaschen und die dadurch viel heller gewordene Masse wiederum auf Thon getrocknet. Man erhält die Hydrazide so beinahe farblos und so rein, dass sie direct zur Darstellung der Pyrazolone verwandt werden können. Ganz rein gewinnt man sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, woraus sie in grossen, farblosen Blättern krystallisiren; die p-Verbindung schmolz bei 121°, die o-Verbindung bei 104°.

Zur Darstellung der 3-Pyrazolone wurden 16,5 g (ein Molgew.) des gut getrockneten Acetyltolyhydrazins mit 13 g (ein Molgew.) Acetessigester in einem Kölbchen, das mit Rückflusskühler versehen war, gemischt und unter Abkühlung oben durch den Rückflusskühler allmählich 35 g Phosphorthrichlorid ($2\frac{1}{2}$ Molgew.) hinzugefügt. Darauf wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erst gelinde, dann allmählich stärker erhitzt, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Man erhält so eine dunkelbraune, zähflüssige Masse, die man allmählich in mit Salzsäure versetztes Wasser einträgt, dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das abgekühlte Filtrat mit Ammoniak fällt. Das ausgeschiedene Pyrazolon wird auf Thon abgepresst, getrocknet und bei der p-Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt, bei der o-Verbindung in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung eine Zeit lang mit Thierkohle gekocht, das Pyrazolon mit Ammoniak ausgefällt und nun erst aus Alkohol umkrystallisirt.

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1078 und 1080.

p- und *o*-1-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon,

Die *p*-Verbindung krystallisirt in sehr feinen, weissen Nadeln und schmilzt bei 196°. Sie ist leicht löslich in wässrigen Alkalien, in Salzsäure, heissem Alkohol und Chloroform, mässig leicht in kaltem Alkohol, schwer in Wasser, Aether, Petroläther.

0,1620 g gaben 0,4180 CO₂ und 0,0963 H₂O.

0,1650 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 21,5° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	70,17	70,37
H	6,39	6,67
N	14,93	14,78

Das *o*-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon krystallisirt in kleinen, weissen Prismen, schmilzt bei 169° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die *p*-Verbindung.

0,1736 g gaben 0,4484 CO₂ und 0,1043 H₂O.

0,2734 g „ 33,5 ccm Stickgas bei 10° und 773 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	70,17	70,45
H	6,39	6,68
N	14,93	14,90

Salze der p- und o-1-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolone.

Salzsaure Salze, C₁₁H₁₂N₂O.HCl. Dieselben werden durch Auflösen der Pyrazolone in concentrirter Salzsäure erhalten und scheiden sich beim Erkalten sofort krystallinisch aus. Das *salzsaure p-Tolylmethyl-3-pyrazolon* bildet kleine, tafelförmige Krystalle und schmilzt bei 206°, *das salzsaure Salz der o-Verbindung* bis 20 mm lange und mehrere Millimeter dicke Prismen vom Schmelzp. 190°. Durch Wasser werden beide Verbindungen sofort in ihre Componenten gespalten.

0,5153 g der *p*-Verbindung gaben 0,3208 AgCl.

0,3632 g „ *o*-Verbindung „ 0,2343 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
Cl	15,79	15,40	15,95

Salpetersaure Salze, $C_{11}H_{12}N_2O, HNO_3$. Aus einer Lösung des o-Tolylmethylpyrazolons in verdünnter Salpetersäure krystallisiren beim Verdunsten an der Luft grosse Tafeln dieses Salzes, während das Nitrat sich aus der Lösung des p-Tolylpyrazolons als grobkörniges, schweres Pulver ausscheidet. Beide Salze sind sehr leicht zersetzbar.

1-p- und o-Tolyl-3-benzoyl-5-methyl-3-pyrazolone,

Die Verbindungen werden durch Schütteln der alkalischen Lösungen der Tolylmethylpyrazolone mit Benzoylchlorid erhalten und scheiden sich als halbfeste Massen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Die p-Verbindung krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 47°, die o-Verbindung bildet sich leichter und krystallisirt in mehreren Millimeter langen Prismen. Sie schmilzt bei 72°. Beide Verbindungen lösen sich auch leicht in Aether und Petroläther, nicht in Alkali.

0,1074 g der p-Verbindung gaben 8,3 ccm Stickgas bei 8° und 756 mm Druck.

0,1820 g der o-Verbindung gaben 15,1 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
N	9,59	9,28	9,49

1-p- und o-Tolyl-3-benzolsulfo-5-methyl-3-pyrazolone,

Diese Derivate der Tolylmethyl-3-pyrazolone werden ganz ebenso wie die vorhergehenden Verbindungen unter Anwendung

von Benzolsulfochlorid erhalten. Sie bilden sich leichter als die Benzoylverbindungen und krystallisiren sehr gut in weissen Nadeln.

0,2031 g der p-Verbindung gaben 0,1449 BaSO₄.

0,1828 g „ o-Verbindung „ 0,1298 BaSO₄.

Berechnet		Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
S	9,77	9,81	9,76

Die p-Verbindung schmilzt bei 55°, die o-Verbindung bei 80°.

p- und o-Tolylmethyl-3-pyrazolon und Aldehyde.

Diese Verbindungen werden ganz wie bei dem Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon angegeben erhalten.

Benzaldehydverbindungen, (C₁₁H₁₁N₂O)₂CHC₆H₅. In der *p-Reihe* wird das Benzylidenbistolylmethylpyrazolon im reinen Zustande gewonnen, indem man den aus der Eisessiglösung durch Wasser gefällten Niederschlag mit Alkohol so oft auskocht, als sich dieser noch färbt.

0,1988 g gaben 20,2 cem Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
N	12,10	11,77

Der Körper bildet ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver und schmilzt bei 278°. Er ist unlöslich in Alkohol.

Bei der Darstellung der *o-Verbindung* entsteht neben dem weissen auch immer ein rother Körper, der vermuthlich durch Condensation gleicher Moleküle des Pyrazolons und des Aldehydes entstanden ist und dem vielleicht die Constitution

zukommt.

Beide Verbindungen lösen sich in Alkohol und sind unlöslich in Aether und Chloroform. Auch durch Behandeln mit

Alkalien lassen sie sich nicht trennen. Sie bilden sich immer neben einander, in welchen Gewichtsverhältnissen man das Pyrazolon auch mit dem Benzaldehyd zusammenbringen mag und sind nicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu trennen. Es gelang daher nicht, eine der beiden Aldehydverbindungen rein darzustellen, doch wurde von einer kleinen Menge des rothen Körpers, der so viel es anging mechanisch ausgelesen war, eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, um den Grad seiner Reinheit festzustellen.

0,0822 g gaben 8,0 ccm Stickgas bei 21° und 763,5 mm Druck.

Ein Condensationsproduct von 1:1 würde 10,17 pC. N, ein solches von zwei Mol. Pyrazolon: ein Mol. Aldehyd 12,11 pC. N fordern, während obigen Zahlen 11,13 pC. N entsprechen; danach würde die analysirte Verbindung etwa gleiche Theile beider Verbindungen enthalten haben.

Anisaldehydverbindungen, $(C_{11}H_{11}N_2O)_2CH.C_6H_4OCH_3$.

Beide Körper sind weisse, in Alkohol unlösliche Pulver. Die p-Verbindung schmilzt bei 270°, die o-Verbindung bei 295°.

0,2279 g der p-Verbindung gaben 21,7 ccm Stickgas bei 19,5° und 766 mm Druck.

0,1812 g der o-Verbindung gaben 17,3 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
N	11,37	11,01	11,08

p- und o-1-Tolyl-5-methyl-3-chlorpyrazole,

Diese Chlorpyrazole werden durch Erhitzen der entsprechenden Pyrazolone mit 1½ Molgew. Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohre auf 200° analog der Phenylverbindung erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf, Ausziehen mit Aether und Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt.

0,1972 g der p-Verbindung gaben 0,1352 AgCl.

0,2115 g „ o-Verbindung „ 0,1455 AgCl.

Berechnet		Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
Cl	17,17	16,95	17,01

Das *p-Tolyl-5-methyl-3-chlorpyrazol* ging als dicke ölige Flüssigkeit bei 176° unter 15 mm Druck über und erstarrte nach längerer Zeit zu einer harten, krystallinischen Masse, die aus Aether umkrystallisirt bei 49° schmolz. Unter Atmosphärendruck ist es nicht ganz unzersetzt destillirbar.

Die *o-Verbindung* ist eine ölige Flüssigkeit, die nicht erstarrte und bei 162° unter 15 mm Druck siedet. Beide Chlorpyrazole lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform und in concentrirter Salzsäure. Durch Wasser werden sie aus letzterer Lösung wieder gefällt.

Jodmethylate,

Die durch Erhitzen der Componenten auf 110° leicht zu erhaltenden Verbindungen werden aus Wasser umkrystallisirt. Die p-Verbindung schmilzt bei 202°, die o-Verbindung bei 179°.

0,4123 g der p-Verbindung gaben 0,2766 AgJ.

0,5134 g „ o-Verbindung „ 0,3441 AgJ.

Berechnet		Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
J	36,41	36,25	36,23

p- und o-3-Tolypyrin,

Diese Verbindungen lassen sich leicht ganz analog dem 3-Antipyrin aus den entsprechenden Pyrazolonen durch Erhitzen

mit Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol erhalten. Der Rohrinhalt wird verdunstet und aus dem Rückstande werden die freien 3-Tolypyrrine durch Lösen in Wasser, Zusatz von Natronlauge und Ausschütteln mit Chloroform isolirt. Der Chloroformauszug wird darauf *sorgfältig* mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisirt. Sobald die 3-Tolypyrrine Feuchtigkeit enthalten, scheiden sie sich aus der Ligroinlösung nicht in Krystallen, sondern als Oele aus.

Ganz entsprechend kann man die 3-Tolypyrrine auch aus den Jodmethylaten der Chlorpyrazole erhalten, indem man die wässrigen Lösungen derselben mit Natronlauge erwärmt und dann wie oben angegeben verfährt.

0,1209 g der p-Verbindung gaben 0,3125 CO₂ und 0,0787 H₂O.

0,1818 g „ p-Verbindung „ 21,4 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

0,1813 g der o-Verbindung gaben 0,4725 CO₂ und 0,1181 H₂O.

0,2110 g „ o-Verbindung „ 25,1 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
C	71,24	71,11	71,09
H	6,95	7,25	7,25
N	13,89	13,60	13,65

Das *p*-3-Tolypyrrin krystallisirt aus heissem Ligroin in flachen Prismen und schmilzt bei 98—100°, also viel niedriger als das 5-p-Tolypyrrin, dessen Schmelzpunkt bei 136° liegt. Es ist in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht, etwas schwerer in Aether, schwer in kaltem Ligroin löslich.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe, mit salpetriger Säure eine grüne Färbung, doch ist auch hier eine grüne Nitroverbindung nicht zu isoliren.

Die *o*-Verbindung krystallisirt aus Ligroin in dünnen, weissen Nadeln und schmilzt bei 97°. Sie verhält sich sonst ganz wie die p-Verbindung.

Salzsaure Salze,

Dieselben krystallisiren beim Verdunsten einer Lösung der 3-Tolypyrrine in verdünnter Salzsäure und werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

- 0,1512 g der p-Verbindung verloren bei 100° 0,0106 g.
 0,2345 g „ p-Verbindung (nicht getrocknet) gaben 0,1277 AgCl.
 0,1958 g „ o-Verbindung verloren bei 100° 0,0139 g.
 0,3515 g „ o-Verbindung (nicht getrocknet) gaben 0,1922 AgCl.

Berechnet		Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
H ₂ O	7,02	7,01	7,10
Cl	13,82	13,47	13,52

Das salzsaure Salz der p-Verbindung krystallisirt in dünnen, weissen Blättchen und schmilzt bei 133°, das der o-Verbindung scheidet sich als ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus und schmilzt bei 186°.

Pikrate, C₁₂H₁₄N₂O, C₆H₂(NO₂)₃.OH. Dieselben fallen sofort aus, wenn man die wässrige Lösung der Tolypyrrine mit Pikrinsäurelösung versetzt und werden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

- 0,3032 g der p-Verbindung gaben 42,7 ccm Stickgas bei 22° und 761,5 mm Druck.
 0,2911 g der o-Verbindung gaben 41,4 ccm Stickgas bei 23° und 759 mm Druck.

Berechnet		Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
N	16,28	15,98	16,02

Das Pikrat der p-Verbindung krystallisirt in dünnen, gelben Blättchen und schmilzt bei 181°, das der o-Verbindung in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 165°.

p- und o-3-Tolythiopyrine,

Diese Verbindungen werden nach dem Verfahren von Michaelis und Bindewald unter Anwendung des Jodmethylates der Tolylmethyl-3-chlorpyrazole erhalten. Dem Gemisch mit anorganischen Salzen werden sie vermittelst Chloroform entzogen und dann aus Wasser umkrystallisirt.

0,1612 g der p-Verbindung gaben 0,1685 BaSO₄.

0,2180 g „ o-Verbindung „ 0,2277 BaSO₄.

Berechnet		Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
S	14,69	14,37	14,35

Das p-3-Tolythiopyrin bildet lange, weisse, glänzende Blättchen und schmilzt bei 223°, die o-Verbindung sehr kleine kurze Blättchen vom Schmelzp. 133°. Beide Tolythiopyrine lösen sich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und geben mit schwefliger Säure in wässriger Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Die Verbindung des p-Tolythiopyrins ist wie die des Thiopyrins leicht zersetzbar, dagegen die der o-Verbindung beständiger. Sie bildet gelbe, glänzende Blättchen, schmilzt bei 112° und gab nach dem Trocknen an der Luft den richtigen Schwefelgehalt.

0,2033 g gaben 0,3335 BaSO₄.

Berechnet		Gefunden
S	22,72	22,54

Jodmethyle,

Dieselben werden in bekannter Weise aus den Componenten erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt. Die p-Verbindung

bildet grosse, durchsichtige Krystalle und schmilzt bei 168°. Die o-Verbindung krystallisirt in zusammenhängenden Krusten und schmilzt bei 173°.

0,1300 g der p-Verbindung gaben 0,0842 AgJ.

0,1025 g „ o-Verbindung „ 0,0663 AgJ.

	Berechnet	Gefunden	
		o-Verbindung	p-Verbindung
J	35,23	34,99	34,95

p- und o-Thiotolypyrrintrioxyde,

Die Trioxyde werden durch Erhitzen einer wässrigen Lösung des Jodmethyates mit Natriumsulfit erhalten, nach dem Eindampfen zur Trockne dem Salzgemisch durch Chloroform entzogen und aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1810 g der p-Verbindung gaben 0,1559 BaSO₄.

0,1629 g „ o-Verbindung „ 0,1391 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
S	12,04	11,84	11,74

Die p-Verbindung krystallisirt in feinen, glänzenden Schüppchen und schmilzt bei 281°, die o-Verbindung bildet ein mikrokristallinisches Pulver und schmilzt bei 278°. Beide sind in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich.

*p- und o-3-Pseudothiopyrrine,
1-Tolyl-5-methyl-3-thiomethylpyrazole,*

Diese Pseudothiopyrrine werden in bekannter Weise durch Destillation der Jodmethyate im Vacuum dargestellt und durch nochmalige Destillation gereinigt.

0,1224 g der p-Verbindung gaben 0,1271 BaSO₄.

0,1450 g „ o-Verbindung „ 0,1514 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
S	14,69	14,27	14,35

Beide Verbindungen sind farblose, sich leicht gelb färbende Oele, die auch beim Abkühlen nicht erstarren. Die p-Verbindung siedet bei 151° unter 31 mm Druck, die o-Verbindung bei 135° unter 32 mm Druck.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eisessigsaurer Lösung werden beide Pseudothiopyrine leicht in die entsprechenden Sulfone übergeführt.

0,1016 g der p-Verbindung gaben 0,0939 BaSO₄.

0,1106 g „ o-Verbindung „ 0,1022 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		p-Verbindung	o-Verbindung
S	12,82	12,70	12,69

Die Sulfone sind etwas, aber schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und krystallisiren in feinen Nadeln. Die p-Verbindung schmilzt bei 85°, die o-Verbindung bei 122°.