**1. Ueber das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon
und dessen Derivate;**

bearbeitet von *Carl Mayer*¹²⁾.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man entweder vom Monobenzoylphenylhydrazin oder vom Acetylphenylhydrazin ausgehen. Im ersteren Falle bringt man in ein Kölbchen, das mit Rückflusskühler verbunden ist, 15 g Monobenzoylphenylhydrazin (Schmelzp. 168°) und 9,3 g Acetessigester (je ein Molgew.) und fügt allmählich 10 g Phosphorthrichlorid (ein Molgew.) in kleinen Portionen hinzu. Es tritt alsbald eine lebhaftere Reaction unter Salzsäureentwicklung und Erwärmung ein, die man beim Nachlass derselben durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt. Nachdem der Kolbeninhalt in eine gelbe, homogene, dickflüssige Masse übergegangen ist und die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat, giesst man das Reactionsproduct in viel zehnprocentige Salzsäure und schüttelt oder rührt dasselbe mit dieser gut durch, wobei das gebildete Pyrazolon in Lösung geht, während harzige Substanzen und Dibenzoylphenylhydrazin zurückbleiben. Alsdann wird filtrirt, der Rückstand nochmals mit Salzsäure unter starkem Rühren ausgezogen und die vereinigten abgekühlten Filtrate genau mit Ammoniak neutralisirt, wobei man vermeiden muss, dass sich die Flüssigkeit durch die Neutralisationswärme stark erhitzt. Es geht hierbei etwa ausgeschiedene Benzoësäure in Lösung, während das 3-Pyrazolon völlig ausgefällt wird. Ein Ueberschuss des Ammoniaks ist sorgfältig zu vermeiden, da durch diesen wieder Pyrazolon gelöst wird. Das in voluminösen, silberfimmernden Krystallen ausgeschiedene 3-Pyrazolon wird auf Thontellern abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sollte es dunkel gefärbt sein, was nur der Fall ist, wenn durch Unachtsamkeit bei der Darstellung Ueberhitzung eingetreten ist, so kocht man die alkoholische Lösung mit Thier-

¹²⁾ Siehe Fussnote 9. Die Arbeit ist von mir revidirt und ergänzt.

kohle. Die Ausbeute beträgt etwa 8 g; als isolirbare Nebenproducte wurden Benzoëssäure und Dibenzoylphenylhydrazin erhalten.

Billiger und bequemer wendet man statt des Monobenzoylphenylhydrazins das Monoacetylphenylhydrazin (Schmelzp. 128,5°) an, indem man 15 g desselben mit 13 g Acetessigester in ein Kölbchen bringt und, wie oben angegeben, allmählich 14 g Phosphortrichlorid hinzufügt. Man erhitzt zuletzt, bis auch beim Umschütteln nur noch geringe Salzsäureentwicklung eintritt, auf dem Wasserbade und giesst dann den Kolbeninhalt in ein grosses Becherglas mit Wasser, übersättigt mit Ammoniak, wobei ein Farbumschlag eintritt, filtrirt und neutralisirt unter sorgfältigem Abkühlen genau mit Salzsäure. Das abgeschiedene Pyrazolon wird dann wie oben angegeben behandelt. Die Ausbeute beträgt ebenfalls etwa 8 g.

Was nun den Verlauf dieser Reaction betrifft, so entsteht wahrscheinlich aus dem Acetessigester und dem Monobenzoyl- oder Acetylphenylhydrazin unter der Einwirkung des Phosphortrichlorides zunächst das Phenylhydrazid der Acetessigsäure (ganz verschieden von Nef's¹³⁾ Phenylhydrazid des Acetessigesters):

Aus diesem Phenylhydrazid entsteht unter Wasseraustritt das 3-Pyrazolon, indem der Acetessigesterrest in der Enolform reagirt:

¹³⁾ Diese Annalen **266**, 70.

Das Wasser wirkt dann auf die nach der ersten Gleichung gebildeten Chloride unter Salzsäureentwicklung ein. Gleichzeitig entsteht durch die Einwirkung des Benzoylchlorides auf noch nicht verbrauchtes Monobenzoylphenylhydrazin Dibenzoylphenylhydrazin. In der That erhält man sehr reichliche Mengen des letzteren, wenn man die Mengen des Monobenzoylphenylhydrazins bei der Reaction erhöht. Bei der Anwendung von Acetylphenylhydrazin verläuft die Reaction ganz analog, nur treten die Nebenproducte hier nicht so hervor, da sie wasserlöslich und schwer isolirbar sind.

Vergleicht man die Bildung der 5- und 3-Pyrazolone, so kann man sich den Mechanismus hierbei auch in folgender Weise vorstellen:

Während bei der Einwirkung des freien Phenylhydrazins auf den Acetessigester die NH_2 -Gruppe des ersteren auf den Ketonsauerstoff des Esters direct einwirken kann, ist diese Gruppe bei der Einwirkung der Acylphenylhydrazine durch den eingetretenen Säurerest widerstandsfähiger, so dass hier der NHC_6H_5 -Rest mit dem Hydroxyl des Esters (in der Enolform) reagirt. Schematisch stellt sich daher die Bildung der beiden Arten des Pyrazolons in folgender einfacher Weise dar:

Zur Analyse wurde das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0,1373 g gaben 0,3458 CO₂ und 0,0748 H₂O.

0,1267 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 15° und 752 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	68,96	68,69
H	5,75	6,05
N	16,09	16,29

Das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Es krystallisirt aus Alkohol gewöhnlich in farblosen Nadelbüscheln, bei sehr langsamer Abkühlung auch in grossen, durchsichtigen, messbaren Krystallen und schmilzt gewöhnlich bei 166°. Mitunter erhält man auch eine labile bei 157° schmelzende Form, die jedoch sehr leicht in die höher schmelzende, stabile übergeht. Es siedet fast unzersetzt unter Atmosphärendruck bei 344—345° (Quecksilbersäule bis 330° im Dampf). Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, an Cumarin erinnernden Geruch, der beim Umkrystallisiren oder beim Liegen an der Luft rasch verschwindet.

Das Pyrazolon ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus demselben in weissen Blättchen. In kaltem Alkohol ist es ebenfalls nicht leicht löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, sowie in Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether und Petroläther. Es löst sich ferner in Säuren und in ätzenden, sowie in kohlen-sauren Alkalien, wenn auch in ersteren bei weitem leichter als in letzteren.

Salzsaures Salz, C₁₀H₉N₂O.HCl + H₂O. Dampft man eine Lösung von 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon in Salzsäure stark ein, so erhält man beim langsamen Abkühlen glänzende, lanzett-

liche Nadeln, die bei 129° schmelzen und obige Zusammensetzung besitzen. Beim Erhitzen verliert das Salz das Wasser und sämtliche Salzsäure, so dass reines Pyrazolon zurückbleibt. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, durch Wasser wird es in seine Componenten zersetzt.

0,1898 g gaben 0,1180 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9N_2O \cdot HCl + H_2O$	
Cl	15,54	15,37

Zuweilen wird auch in noch unaufgeklärter Weise ein ganz ebenso zusammengesetztes Salz vom Schmelzp. 182° gebildet.

Ein *Platindoppelsalz* war weder aus einer wässrigen noch einer alkoholischen Lösung des Pyrazolons auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorwasserstoffsäure zu erhalten; aus der concentrirten Lösung krystallisirte immer entweder unverändertes Pyrazolon oder dessen salzsaures Salz aus, während bekanntlich das isomere 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ein in blutrothen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz bildet.

Schwefelsaures Salz, $C_{10}H_9N_2O \cdot H_2SO_4$. Wird eine Lösung des Pyrazolons in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure stark eingedampft, so erstarrt dieselbe innerhalb einiger Stunden zu einem dichten Haufwerk langer, büscheliger Nadeln, welche auf Thontellern abgepresst, mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden.

0,4596 g gaben 0,3918 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	11,80	11,72

Das Salz schmilzt bei 84° und verhält sich gegen Wasser und Alkohol dem salzsauren Salz entsprechend.

Pikrinsaures Salz, $C_{10}H_9N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das Salz krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung der Componenten beim freiwilligen Verdunsten in bernsteingelben, breiten Tafeln, die durch Waschen mit Eisessig und Umkrystallisiren aus Alkohol von einem eventuellen Ueberschuss von Pikrinsäure befreit werden können.

0,1472 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 19° und 759,5 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	17,41	17,40

Das Salz ist sehr schwer in Wasser und Eisessig, leichter in Alkohol löslich und schmilzt bei 141°.

1-Phenyl-5-methyl-3-benzoylpyrazolon,

3 g des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons wurden in überschüssiger Natronlauge gelöst und mit dem gleichen Gewicht Benzoylchlorid geschüttelt. Nachdem die anfangs ölige Substanz erstarrt war, wurde sie abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0,1808 g gaben 0,4883 CO₂ und 0,0882 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	73,35	73,67
H	5,04	5,43

Die Verbindung bildet sehr feine, weisse Nadeln und schmilzt bei 64—65°. Da das Methyl bei Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Pyrazolonlösung zum grossen Theil an den Sauerstoff in 3-Stellung tritt, so ist es am wahrscheinlichsten, dass auch das Benzoyl diese Stellung eingenommen hat.

1-Phenyl-5-methyl-3-benzolsulfopyrazolon,

Die Verbindung wird ganz wie die vorhergehende unter Anwendung von Benzolsulfochlorid erhalten. Die abgeschiedene, zuletzt erstarrende Masse ist leicht etwas dunkel gefärbt, so dass man die alkoholische Lösung mit etwas Thierkohle kochen muss.

0,1565 g gaben 0,1151 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	10,20	10,11

Die Benzolsulfoverbindung krystallisirt sehr leicht in weissen Nadeln und schmilzt bei 76°.

1-Phenyl-5-methyl-4-chlor-3-pyrazolon,

Da die 4-Stellung in den 3-Pyrazolonen leicht ersetzbar ist, wird diese Verbindung erhalten, indem man in eine Chloroformlösung des Pyrazolons Chlor einleitet, wobei eine schwache Rothfärbung der Lösung eintritt. Nach Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein röthlich gefärbtes Pulver, das aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

0,1740 g gaben 0,1216 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17,03	17,28

Das 4-Chlor-3-pyrazolon krystallisirt in kleinen, weissen Prismen, schmilzt bei 261° und ist unlöslich in Wasser, leichter, wenn auch immerhin noch schwer, in heissem Alkohol. In Alkali löst es sich leicht, ebenso in concentrirter Salzsäure, wird aber aus letzterer Lösung wieder durch Wasser gefällt.

Dieses Chlorpyrazolon entsteht auch beim vierstündigen Erhitzen von einem Molgew. des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons mit 1½ Molgew. Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohre auf 150°, wobei sich reichliche Mengen von Salzsäure bilden, die einen starken Druck in dem Rohre bewirken. Zur Reinigung wird der warme, etwas klebrige Rohrinhalt in Wasser gegossen, das Chlorpyrazolon durch Zusatz von Alkali in Lösung gebracht und nun die Verunreinigungen mit Aether ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung wird das Chlorpyrazolon mit Säure

gefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt von 261° .

1-Phenyl-5-methyl-4-brom-3-pyrazolon,

Versetzt man eine Lösung von einem Molgew. des 3-Pyrazolons in Eisessig mit einem Molgew. Brom, so tritt sofort unter Erwärmung vollständige Entfärbung ein. Auf Zusatz von Wasser wird der gebildete Körper in kleinen, weissen Kryställchen ausgeschieden, die abfiltrirt, ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

0,1814 g gaben 0,1358 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	31,62	31,86

Das 4-Brom-3-pyrazolon bildet weisse Blättchen, schmilzt bei 241° unter Bräunung und Aufschäumen und ist in Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform leichter löslich.

1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon und Aldehyde¹⁴⁾.

Wie schon im Eingange dieser Abhandlung hervorgehoben wurde, bilden die 3-Pyrazolone mit Aldehyden nur Verbindungen, indem sich zwei Mol. des Pyrazolons mit einem Mol. des Aldehyds unter Wasseraustritt condensiren. Dieselben sind farblos, schwer löslich oder unlöslich in Alkohol, löslich in Säuren und Alkalien und aus diesen Lösungen durch Neutralisation wieder fällbar. Nur das o-Tolyl-5-methyl-3-pyrazolon scheint auch eine zweite gefärbte Verbindung zu bilden, die aber nicht rein erhalten werden konnte.

Man stellt diese Aldehydverbindungen dar, indem man die berechnete Menge der Ausgangssubstanzen in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Oelbade erhitzt, so dass

¹⁴⁾ Diese Verbindungen wurden von Herrn Behrens untersucht.

etwa nach einer Stunde die Temperatur von 160° erreicht ist, wobei das Gemenge flüssig wird und dann noch einige Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt, bis die Masse wieder fest geworden ist. Der feste Rückstand wird dann in Eisessig gelöst und die Verbindung mit Wasser ausgefällt.

Benzaldehydverbindung,

Der wie oben angegeben aus Eisessiglösung mit Wasser erhaltene Niederschlag wird auf Thon getrocknet und aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert.

0,1849 g gaben 0,5019 CO₂ und 0,0986 H₂O.

0,1999 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 14,5° und 765 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	74,27	74,04
H	5,51	5,94
N	12,88	12,42

Die Verbindung bildet ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, schmilzt bei 270° und ist in heissem Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser, Aether, Chlorform löslich.

Anisaldehydverbindung,

Diese in Alkohol unlösliche Verbindung wird am besten rein erhalten, indem man den aus der Eisessiglösung durch

Wasser erhaltenen Niederschlag trocknet, fein pulverisirt und dann wiederholt mit Alkohol auskocht.

0,2114 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 16° und 765 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12,05	11,77

Die Anisaldehydverbindung ist ein weisses Pulver, schmilzt bei 287° und ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Eisessig, Salzsäure und heissen wässrigen Alkalien.

1-Phenyl-5-methyl-3-methoxypyrazol
(*Pseudo-3-antipyrin*),

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden die gesondert hergestellten Lösungen von 6,9 g metallischem Natrium und 52 g 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon in absolutem Alkohol mit einander vermischt und 64 g Jodmethyl (also ein Ueberschuss) hinzugefügt. Nach etwa 24 Stunden — die alkalische Reaction war dann verschwunden — wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft und mit Wasser übergossen. Hierbei lösten sich das entstandene Jodnatrium und das 3-Antipyrin, das sich immer in erheblicher Menge bildet, während das Methoxypyrazol als Oel zurückbleibt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die Menge desselben betrug etwa 14 g. Da die Verbindung jedoch mit Eisenchlorid noch eine Rothfärbung zeigt, also offenbar noch etwas 3-Antipyrin enthielt, so wurde sie der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei sie allerdings nur langsam überging, dem Destillat mit Aether entzogen und dann noch im luftverdünnten Raume destillirt.

I. 0,1514 g gaben 0,3895 CO₂ und 0,0902 H₂O.

0,1324 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

II. 0,1661 g „ 0,4296 CO₂ und 0,0973 H₂O.

0,1212 g „ 16 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	70,21	70,16	70,53
H	6,35	6,61	6,50
N	14,89	14,71	15,16

Das 1-Phenyl-5-methyl-3-methoxypyrazol bildet ein farbloses, leicht gelblich werdendes, angenehm esterartig riechendes Oel und siedet bei 273—275° unter Atmosphärendruck, bei 150—160° unter 16 mm Druck. Mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser nur wenig, leicht in verdünnter Salzsäure löslich. Nach Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium erhält man die Knorr'sche Pyrazolinreaction sehr schön (fuchsinrothe Färbung).

Erhitzt man das 3-Methoxypyrazol mit Jodmethyl am Rückflusskühler, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Haufwerk gelblicher, federartiger Krystalle ab, welche auf Thonplatten abgepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 198° und stellten wahrscheinlich das *Pseudojodalkylat* des 3-Antipyryns dar:

das aber sehr leicht in 3-Antipyrin überging und daher immer einen zu geringen Jodgehalt zeigte.

Um das neben dem Methoxypyrazol gebildete 3-Antipyrin zu gewinnen, wurde die oben angeführte mit Aether ausgeschüttelte wässrige Lösung verdampft und das Antipyrin wie unten angegeben durch Ausziehen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt. Es wurden so 22 g 3-Antipyrin erhalten, so dass von den 52 g des angewandten 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons 39,1 pC. 3-Antipyrin und 26,7 pC. 1-Phenyl-5-methyl-3-methoxypyrazol gewonnen wurden.

1-Phenyl-2,5-dimethyl-2,3-oxypyrazol
(3-Antipyrin),

Das 3-Antipyrin bildet sich ausser in der eben angegebenen Weise leicht durch Erhitzen des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons mit der entsprechenden Menge Jodmethyl und etwas Methylalkohol, wie schon von Lederer⁷⁾ beschrieben, in Form des jodwasserstoffsauen Salzes. Um die Verbindung in reinem Zustande zu erhalten, löst man den Rohrinhalt in Wasser, filtrirt eventuell, versetzt mit Natronlauge im Ueberschuss und schüttelt mit Chloroform aus. Das nach dem Abdestilliren des letzteren erhaltene Oel wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade im offenen Schälchen von anhaftenden Theilen des Lösungsmittels befreit und erstarrt dann, namentlich beim Reiben, zu einer krystallinischen Masse, die man am besten aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Dieses ist das beste Krystallisationsmittel für alle 3-Antipyrine. Die Verbindung wird so in langen, feinen Nadeln erhalten, die völlig rein sind.

Das 3-Antipyrin ist eine leicht darstellbare Verbindung und soll noch eingehend untersucht werden. Es schmilzt wie angegeben bei 113° und ist dem 5-Antipyrin sehr ähnlich, nur ist es ausserordentlich schwer, wie schon von Lederer hervorgehoben, eine 4-Nitrosoverbindung zu erhalten. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Natriumnitrit, so entsteht zwar eine grüne Färbung, es scheidet sich aber nach kurzer Zeit ein gelbliches Oel ab, das isolirt, aus der alkoholischen Lösung bis jetzt immer als harzige Masse gewonnen wurde.

Das 3-Antipyrin unterscheidet sich von den 5-Antipyrinen auch dadurch, dass es sich unter denselben Bedingungen wie dieses nicht mit Aldehyden z. B. Benzaldehyd, Salicylaldehyd oder mit Ketonen condensiren lässt.

1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol,

Dieses 3-Chlorpyrazol lässt sich ganz analog dem 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das entsprechende 5-Pyrazolon erhalten, doch muss man dabei erheblich höher erhitzen als bei diesem. Bei Anwendung derselben Mengenverhältnisse (ein Molgew. Pyrazolon, $1\frac{1}{2}$ Molgew. Phosphoroxychlorid) ergab sich, dass bei Temperaturen von $140\text{--}150^\circ$ (im Einschmelzrohre) das Pyrazolon unangegriffen blieb und nur in das bei 129° schmelzende salzsaure Salz übergegangen war; bei 160° zeigten sich bereits Spuren eines röthlichen Oeles, bei 175° trat die Bildung geringer Mengen von Chlorpyrazol ein und erst bei $205\text{--}210^\circ$ vollzog sich die Hauptreaction. Nach 17stündigem Erhitzen auf diese Temperatur war eine vollständige, fast quantitative Umsetzung eingetreten, während diese bei den 5-Pyrazolonen schon bei $150\text{--}160^\circ$ erfolgt.

Zur Isolirung des 3-Chlorpyrazols verfährt man ähnlich wie bei den 5-Chlorpyrazolen angegeben, indem man den Rohrinhalt in viel kaltes Wasser giesst, die Säure abstumpft und das Chlorpyrazol mit Aether ausschüttelt. Zur Reinigung destillirt man dasselbe am besten mit Wasserdampf, wobei es allerdings nur langsam übergeht, isolirt es mit Aether und destillirt es nun unter gewöhnlichem Druck. Das Chlorpyrazol geht hierbei, sobald es rein ist, unverändert über.

Statt des Phosphoroxychlorides kann man auch, jedoch ohne besonderen Vorthail, Phosphortrichlorid anwenden. Eine bequeme Darstellungsmethode ist noch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid ($1\frac{1}{2}$ Molgew.) auf das 3-Antipyrin (ein Molgew.) im offenen Kolben, unter Erhitzen im Oelbade auf $160\text{--}175^\circ$, wobei man glatt unter Entweichen von Chlormethyl das 3-Chlorpyrazol erhält.

- I. 0,2527 g gaben 0,5735 CO₂ und 0,1114 H₂O.
 0,2459 g „ 32 ccm Stickgas bei 19° und 750,4 mm Druck.
 0,4240 g „ 0,3230 AgCl.
 II. 0,2219 g „ 0,5054 CO₂ und 0,1131 H₂O.
 0,2376 g „ 30 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.
 0,3950 g „ 0,2930 AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	62,33	61,89	62,11
H	4,67	4,89	4,44
N	14,55	14,75	14,41
Cl	18,45	18,84	18,35

Das 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, dickliche Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, siedet bei 304° unter Atmosphärendruck, bei 170° unter 15 mm Druck und erstarrt auch beim Abkühlen auf —10° nicht. Es besitzt das spec. Gew. 1,2054 bei 19° und zeigt einen Brechungsexponenten von 1,5845. Mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischt es sich leicht, löst sich nicht in Wasser, leicht in mässig concentrirter Salzsäure, wird aber aus dieser Lösung wieder durch Wasser gefällt. Reducirt man es in alkoholischer Lösung mit Natrium, so erhält man in schwefelsaurer Lösung sehr schön die Pyrazolinreaction (carmoisinrothe Färbung).

1-Phenyl-5-methyl-3,4-dichlorpyrazol,

Erhitzt man ein Molgew. 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon mit 1½ Molgew. Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 200—205°, so erhält man als Reactionsproduct eine ölige Flüssigkeit unter gleichzeitiger Bildung von viel Salzsäuregas. Da die Rohre unter dem hohen Drucke leicht springen, erhitzt man zweckmässig erst eine Zeit lang auf 150°, lässt nach dem Abkühlen die gebildete Salzsäure

ausströmen, schmilzt das Rohr wieder zu und erhitzt dann höher. Der Rohrinhalt wird in Wasser gegossen und das Oel mit Wasserdampf überdestillirt, was ziemlich lange Zeit erfordert. Der dem Destillat durch Aether entzogene Körper bildet eine sehr dicke, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die, nachdem im Vacuumexsiccator jede Spur Aether entfernt war, die Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2Cl_2$ besass.

0,2148 g gaben 0,2624 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30,7	30,2

Dieses Dichlorpyrazol¹⁵⁾ entsteht offenbar so, dass zunächst wie oben gezeigt ein 4-Monochlorpyrazol gebildet wird:

und dieses dann durch die Wirkung des Phosphortrichlorides in ein 3,4-Chlorpyrazol übergeht.

1-Phenyl-5-methyl-4-brom-3-chlorpyrazol,

Versetzt man eine petrolätherische Lösung des 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazols mit einer eben solchen Bromlösung, so scheidet sich eine gelbe, krystallinische Masse aus, die ein Bromadditionsproduct darstellt. Es verhält sich hier das 3-Chlorpyrazol also ganz analog dem 5-Chlorpyrazol. Während aber bei diesem das Bromadditionsproduct freilich unbeständig, aber

¹⁵⁾ Herr Dr. Mayer ist der Ansicht, dass durch die Wirkung des Pentachlorides das Sauerstoffatom des 3-Pyrazolons ersetzt wird und der dann gebildete Körper $C_{10}H_{10}N_2Cl_2$ beim Destilliren in HCl und 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol zerfällt. Ich habe aber oben angegebene Reaction sicher festgestellt, die auch die Bildung der in grosser Menge entstehenden Salzsäure erklärt. Michaelis.

doch in nahezu analysenreinem Zustande zu erhalten ist, zerfließt hier der ausgeschiedene Körper so leicht, dass man ihn nach dem Abpressen auf Thonscherben am besten gleich mit Natronlauge erhitzt, wodurch er in das ölige Monosubstitutionsproduct übergeht. Dieses wird durch Ausschütteln mit Aether isolirt und nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume destillirt. Direct, ohne dass zunächst das genannte Zwischenproduct entsteht, erhält man diese Verbindung bei Zusatz von Brom zu einer Eisessiglösung des 3-Chlorpyrazols.

0,2500 g gaben 0,3010 g eines Gemisches von Chlor- und Bromsilber; dieses gab beim Erhitzen im Chlorstrome einen Gewichtsverlust von 0,0412 g.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13,07	12,56
Br	29,46	29,60

Das 1-Phenyl-5-methyl-3-chlor-4-brompyrazol bildet ein gelbgrünes Oel, das unter 15 mm Druck bei 194° siedet und besitzt einen eigenartigen Geruch. Es erstarrt auch beim Abkühlen nicht, während die isomere Verbindung in der 5-Reihe von der Zusammensetzung

ein fester, bei 57° schmelzender Körper ist¹⁶⁾.

Halogenalkylate des 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazols.

Das 3-Chlorpyrazol vereinigt sich ebenso leicht wie das 5-Chlorpyrazol mit Halogenalkylen zu festen, gut krystallisirenden Verbindungen, die jedoch beim Erhitzen sehr leicht wieder in ihre Componenten zerfallen.

¹⁶⁾ Michaelis und Pasternack, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2410.

Jodmethylat,

Dasselbe wird durch Erhitzen gleicher Theile des 3-Chlorpyrazols und Methylalkohols mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Jodmethyl im Einschmelzrohre während fünf Stunden auf 110° bis 115° erhalten. Den Rohrinhalt befreit man durch Verdampfen von Alkohol, wäscht den Rückstand mit Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol oder Wasser um. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,4136 g gaben 0,2886 AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	37,96	37,69

Das Jodmethylat bildet rein weisse Nadeln und ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol, nicht in Aether löslich. Es zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Aufschäumen bei 177° .

Brommethylat,

Beim vierstündigen Erhitzen der entsprechenden Mengen Brommethyl und 3-Chlorpyrazol im Wasserbade im Einschmelzrohre hatte sich diese Verbindung in langen Nadeln ausgeschieden, die unmittelbar nach dem Abwaschen mit Aether rein waren.

0,3105 g gaben 0,2029 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	27,81	27,79

Das Brommethylat ist das beständigste der Halogenmethylate des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons. Die Zersetzung desselben in seine Componenten beginnt erst bei 197° unter

lebhafter Abspaltung von Brommethyl und ist meist bei 200° vollendet.

Chlormethylat oder 3-Antipyrinchlorid,

Die Verbindung erhält man entweder aus dem Jodmethylat durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit überschüssigem Chlorsilber oder durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 3-Antipyrin. Im ersteren Falle wird das jodfreie Filtrat zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit viel reinem Aether versetzt. Es entsteht zuerst ein dickflockiger Niederschlag, der sich beim Stehen allmählich in Nester seidenglänzender, langer Nadeln verwandelt.

Die Einwirkung des Phosphoroxychlorides auf das 3-Antipyrinchlorid darf im Einschmelzrohre nur bei Temperaturen von 115—120° vorgenommen werden, da sonst alles Chlormethyl abgespalten wird und nur 3-Chlorpyrazol entsteht. Am besten erhitzt man das Gemisch von einem Molgew. 3-Antipyrin und 1½ Molgew. Phosphoroxychlorid im offenen Kolben am Rückflusskühler auf 120—125° während einiger Stunden. Man giesst das Reactionsproduct in kaltes Wasser, schüttelt etwa gebildetes 3-Chlorpyrazol mit Aether aus und übersättigt die wässrige Lösung mit Soda. Alsdann verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht das 3-Antipyrinchlorid mit Chloroform aus. Dasselbe wird in der oben angegebenen Weise gereinigt.

Das 3-Antipyrinchlorid bildet weisse Nadeln, die an der Luft leicht feucht werden und schon bei längerem Erhitzen auf 100° Chlormethyl verlieren; rasch erhitzt beginnt es sich unter Aufschäumen bei 120° zu zersetzen und ist bei 175° völlig zersetzt. Es enthält ein Mol. Krystallwasser, das sich aber nur durch die Bestimmung der übrigen Bestandtheile, nicht durch

die Gewichtsbestimmung beim Trocknen bestimmen lässt, da hierbei völlige Zersetzung eintritt.

0,3476 g gaben 0,1885 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{12}N_6O_2 + H_2O$	
Cl	13,60	13,46

Die Verbindung besitzt einen bitteren Geschmack und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Quecksilberchloridlösung giebt sofort eine weisse, salzsaure Ferrocyankaliumlösung ebenfalls eine weisse, Ferridcyankaliumlösung eine blaugrüne Fällung. Phosphorwolframsäure ruft eine gallertartige Ausscheidung, Bromwasser einen gelblichen, erst nach reichlichem Zusatz nicht mehr verschwindenden Niederschlag hervor. Platinchloridlösung erzeugt sofort eine Ausscheidung von braungelben, Goldchloridlösung eine solche von gelblich-weißen Nadelchen. Pikrinsäure giebt einen gelben Niederschlag.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N_2ClCH_3)_2PtCl_6$. Man versetzt eine concentrirte mit Salzsäure angesäuerte Lösung des 3-Antipyrinchlorides mit Platinchloridlösung im Ueberschuss, filtrirt den sofort ausfallenden, dichten, gelben Niederschlag ab und löst ihn nach dem Auswaschen in viel heissem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in rothen bis rothbräunlichen, federartig angeordneten Blättchen in reichlicher Menge aus.

0,1396 g gaben 0,0334 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23,69	23,92

Das Salz besitzt denselben Schmelzpunkt (bezw. Zersetzungspunkt) 218° wie die isomere Verbindung.

Alle diese Halogenalkylate des 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazols werden wie die isomeren Verbindungen in der 5-Reihe durch Alkalien in das entsprechende 3-Antipyrin, durch Kaliumsulfhydrat in das 3-Thiopyrin übergeführt, welch' letztere Verbindung in der folgenden Abhandlung beschrieben werden soll.