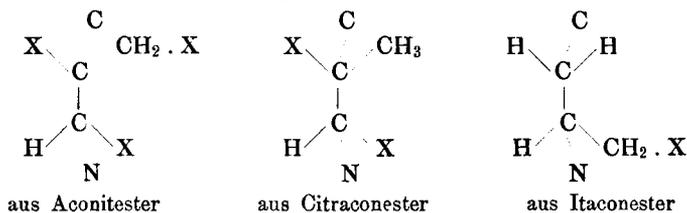
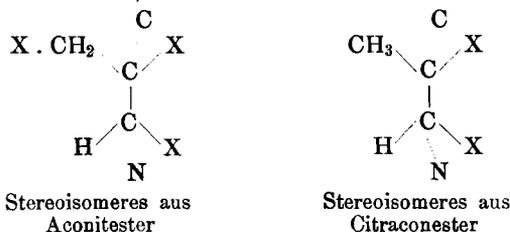


der Diazoverbindung auf 60⁰ bzw. 80⁰ erwärmt werden. Die Ausbeute an krystallisiertem Additionsproduct ist eine sehr verschiedene, am besten bei Itaconester, gut bei Aconitester, dagegen sehr schlecht bei Citraconester. Trotzdem verschwindet auch im letzteren Falle die Diazoverbindung in normaler Weise und nach Isolirung des krystallisierten Reactionsproducts hinterbleibt ein Oel, welches wie die Krystalle bei höherer Temperatur Stickstoff abspaltet und stickstofffreie Ester liefert.

Die Ursache dieser differirenden Resultate dürfte in dem gleichzeitigen Entstehen von isomeren Verbindungen zu suchen sein. Hr. W. Behaghel hat beobachtet¹⁾, dass bei der Einwirkung von Phenylpropiolsäureester auf Diazoessigester neben dem Hauptproduct, einem 4-Phenylpyrazoldicarbonsäureester²⁾, meist auch ein Dicarbonsäureester erhalten wird, welcher sich vom 5-Phenylpyrazol ableitet; es entstehen also bei dieser Addition stellungsisomere Verbindungen neben einander. Bei zwei der zu besprechenden drei Synthesen können aber der Theorie nach auch stereoisomere Körper gebildet werden, da der Pyrazolinring der betreffenden Producte zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Betrachtet man die obigen drei Formeln der Additionsproducte von der dort links gezeichneten Seite, indem man zugleich den Pyrazolinring um die Richtung (3) C — (2) N als Axe dreht, bis er sich nahezu senkrecht zur Zeichnungsebene befindet, so erhält man folgende, perspectivische Bilder (das 2. Stickstoffatom und die Substituenten des 3. Kohlenstoff- und 1. Stickstoffatoms sind dabei als zum Theil verdeckt weggelassen):



Diese Formeln zeigen sofort deutlich, dass beim Aconit- und Citraconadditionsproducte nach der van't Hoff'schen Regel Stereoisomere auftreten können, nämlich:



¹⁾ Vorläufige Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 26, 257.

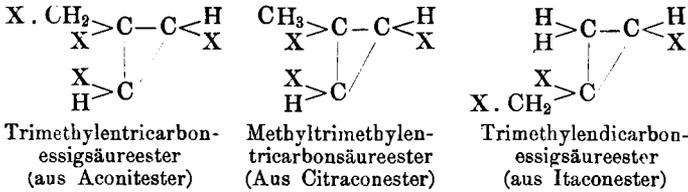
Bei dem mittels Itaconester zugänglichen Körper ist dagegen eine solche Stereoisomerie nicht denkbar, da er nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

In der That scheint gerade auf die stereochemischen Verhältnisse die verschiedene Ausbeute an krystallisirten Producten zurückzuführen zu sein. Bei der Addition von Aconitester an die Diazoverbindung entstehen in grösster Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 103° , unter veränderten Bedingungen dagegen konnten, allerdings wenig, solche vom Schmelzpunkt 153° isolirt werden. Beide Substanzen haben die elementare Zusammensetzung und die Moleculargrösse des Pyrazolindicarbonessigsäureesters; dass sie stereochemisch isomer sind, ist durch die Ueberführung der ersteren Verbindung in die letztere mittels Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur bewiesen. Durch Einwirkung von Citraconester auf Diazoessigester erhält man ein öliges Product, welches erst nach Wochen relativ wenige Krystalle abzuschneiden beginnt. Die Behandlung des krystallisirten Körpers mit Bromwasserstoff ergibt eine ölige Verbindung, sehr wahrscheinlich das stereochemisch Isomere; es ist begreiflich, dass aus dem Gemenge beider Stereoisomeren die eine Substanz nur höchst langsam auskrystallisirt. Bei Pyrazolindicarbonessigsäureester, dem Additionsproduct aus Itaconester und der Diazoverbindung lässt die Theorie keine stereoisomere Verbindung erwarten; die Ausbeute an krystallisirtem Product ist bei dieser Addition auch eine sehr gute, und die Substanz wurde nach der Behandlung mit Bromwasserstoff unverändert wieder erhalten.

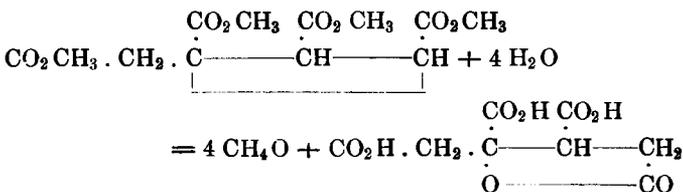
Die Pyrazolinderivate aus Aconit-, Citracon- und Itaconester spalten, wie alle Pyrazolincarbonensäureester, bei höherer Temperatur den gesammten Stickstoff als solchen ab. In beiden ersteren Fällen entstehen einheitliche, krystallisirende Verbindungen von Eigenschaften und Zusammensetzung der Trimethylencarbonensäureester. Aus dem Itaconesteradditionsproduct wird dagegen ein nicht krystallisirendes Oel erhalten, welches bei Gegenwart von Soda grosse Mengen Permanganat entfärbt und bei der Verseifung neben einem Trimethylen-derivate eine ungesättigte Säure liefert. Die Isolirung der letzteren Verbindung konnte in Folge ihrer ungünstigen, die Trennung erschwerenden Eigenschaften nicht vollständig durchgeführt werden; das Auftreten derselben ist aber ganz sichergestellt und verdient insofern Interesse, als es in völliger Analogie zum Zerfall des Pyrazolindicarbonensäureesters (aus Acrylester und der Diazoverbindung) in Stickstoff, Trimethylendicarbonensäureester und Glutaconsäureester ¹⁾ steht. Beide Pyrazolinderivate enthalten im Gegensatz zu allen übrigen untersuchten ein nur mit Wasserstoff verbundenes secundäres Kohlenstoffatom im Ringe.

¹⁾ Diese Berichte 23, 703; Ann. d. Chem. 273, 230.

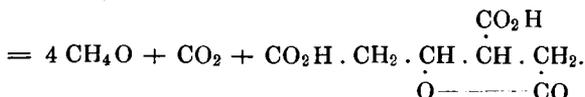
Die mittels Aconit-, Citracon- und Itaconester erhaltenen Trimethylen-carbonsäureester sind folgende:



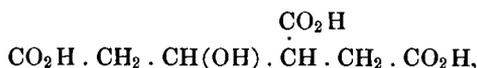
Die Beständigkeit dieser Verbindungen gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda lässt im Zusammenhalt mit ihrer procentischen Zusammensetzung keinen Zweifel darüber aufkommen, dass alle drei Trimethylenderivate sind. Beim Verseifen mit Natronlauge zeigt sich aber eine merkwürdige Verschiedenheit. Die beiden letzten Verbindungen liefern dabei in normaler Weise Methyltrimethylentricarbon-säure bezw. Trimethyldicarbonessigsäure, welche wasserfrei krystallisierend die theoretische Zusammensetzung besitzen, in Sodalösung von Permanganat auch bei Wasserbadtemperatur nur höchst langsam angegriffen werden und genau die drei Carboxylgruppen entsprechende Menge Normalnatronlauge zu neutralisiren vermögen. Das Product aus Aconitester führt bei Verseifung mit Natronlauge zu einer glasartig amorphen Säure, beim Kochen mit Sodalösung aber zu einer krystallisirenden Verbindung, von der procentischen Zusammensetzung einer Trimethyldicarbonessigsäure. Die Verbindung ist auch in Sodalösung gegen Permanganat beständig. Bei der Titration mit Natronlauge erfordert sie aber zur Neutralisirung schon in der Kälte mehr von der Base als der Theorie entspricht und ausserdem steigert sich ihre Basicität durch Aufkochen mit Natronlauge noch ganz bedeutend. Diese auffallenden Thatsachen lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass durch Verseifen des Trimethylentricarbon-essigsäureesters mit Sodalösung eine zweibasische Lactonsäure entsteht, welche mit Trimethyldicarbonessigsäure isomer ist und durch Kochen mit Natronlauge in die zugehörige dreibasische Oxysäure übergeht; letztere wird natürlich bei der Verseifung des ursprünglichen Esters mit Natronlauge sofort erhalten und hinterbleibt nach dem Verdampfen der Aetherlösung als glasartige Masse. Der Vorgang bei der Behandlung mit Sodalösung ist demnach folgender:



Die so entstehende dreibasische Lactonsäure, eine Paraconcarbonsäure, spaltet noch Kohlendioxyd ab und zwar wahrscheinlich das Carboxyl an jenem Kohlenstoff, wo Aufspaltung des Trimethylenringes und Oxydation unter Lactonbildung stattgefunden hat



Beim Kochen mit Natronlauge liefert diese Paraconessigsäure das Salz der zugehörigen Oxysäure, z. B. von



der (3-Hexanoldisäure-4-methylsäure). Durch Aufspaltung des Trimethylenringes an anderer Stelle bezw. Wasseranlagerung in anderer Weise können auch stellungsisomere Lacton- und Oxysäuren entstehen, doch sollen diese Möglichkeiten hier nicht weiter erörtert werden.

Obige Annahmen erklären das Verhalten der Verbindungen vollständig.

Während also Methyltrimethylen-tricarbonsäureester und Trimethylen-dicarbonessigsäureester durch Kochen mit Natronlauge in normaler Weise verseift werden, erleidet der Trimethylen-tricarbonsäureester, welcher sich von jenen nur durch den Mehrgehalt einer Carbmethoxygruppe unterscheidet, bei gleicher Behandlung eine Ringaufspaltung.

Ein ähnliches Verhalten konnte Hr. W. Behaghel kürzlich beim Verseifen des Phenyltrimethylen-1, 1, 2-tricarbonsäureesters mit Salzsäure beobachten, worüber demnächst berichtet werden wird. Die Versuche über Ringaufspaltung bei Trimethylen-derivaten werden fortgesetzt.

Ueber die stereochemischen Verhältnisse der beschriebenen Trimethylen-carbonsäureester liegen bisher keine experimentellen Beobachtungen vor. Da aber die beiden raumisomeren Pyrazolin-tricarbonsäureester, aus Aconitester erhalten, bei der Stickstoffabspaltung dasselbe Trimethylen-derivat liefern, so muss dieses, vorausgesetzt, dass Wanderung der Substituenten nicht eintritt, Trimethylen-cis-2-trans-1, 3-tricarbonsäure-cis-1-essigsäureester sein. Denn weder Trimethylen-trans-1, 2, 3-tricarbonsäure-cis-1-essigsäureester noch Trimethylen-cis-2, 3-trans-1-tricarbonsäure-cis-1-essigsäureester können aus beiden stereoisomeren Pyrazolinderivaten gleichzeitig entstehen. Es lässt sich dies mittels der Kekulé'schen Kohlenstoffmodelle entwickeln. Das Auftreten von Spiegelbildern ist bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

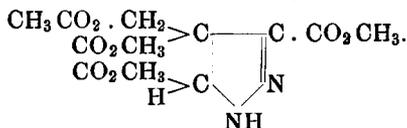
V. Aconitsäureester und Diazoessigester.¹⁾

40 g Aconitsäuremethylester (aus Aconitsäure durch Kochen mit 2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Methylalkohol; Schmp. 170—180° bei 25 mm Quecksilberdruck; Ausbeute etwa 100 pCt. des Gewichtes der Säure) und 20 g Diazoessigmethylester werden mit Rückfluss eine Stunde bei etwa 60° digerirt. Das bereits dickflüssig gewordene Oel wird dann noch 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und erstarrt baldigst. Ausbeute: 59 g Rohproduct, welches in 2 Theilen kochendem Methylalkohol aufgelöst 45 g reine Krystalle, Schmp. 104°, liefert, während ein gelb gefärbtes Oel in der Mutterlauge zurückbleibt.

Ein anderes Ergebniss wurde dagegen einmal erhalten, als eine kleine Menge des äquimolecularen Gemenges von Aconitester und der Diazoverbindung im Reagenzröhrchen direct ins kochende Wasserbad versenkt wurde. Das ölige Reactionsproduct in Alkohol eingetragen, liess aus diesen farblose Nadeln auskrystallisiren, Schmp. 153°.

Die Körper, Schmp. 104 und Siedep. 153°, sind unter sich stereoisomer und beide Pyrazolintricarbonsäuremethylester. Es ist wahrscheinlich, dass dieselben bei der Additionsreaction immer neben einander entstehen und dass jenes beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus dem oben beschriebenen Hauptversuch zurückbleibende Oel ein Gemenge der beiden Substanzen vorstellt.

Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäuremethylester,



Schmp. 104°. Die Stellung der Essigestergruppe ist nicht bekannt. Derbe, farblose, aber nicht gut ausgebildete Krystalle. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Wasser, Eisessig; umkrystallisirt aus 2 Th. kochenden Methylalkohols.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$.

Procente: C 45.57, H 5.06, N 8.86.

Gef. » » 45.20, 45.67, » 5.67, 5.14, » 9.28, 9.15.

Moleculargewichtsbestimmung (Gefriermethode).

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$: 316.

Gef. (in Eisessig): 321, 302, 291.

Die Verbindung entfärbt in wässriger Sodalösung suspendirt Permanganat augenblicklich. Auf Zusatz von Silbernitrat und etwas Ammoniak zur wässrigen Lösung der Substanz entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, jedenfalls durch Ersatz des Imidowasser-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2637; 22, 842; 23, 701.

stoffes des Esters durch Silber gebildet. Die durch Verseifen des Körpers mittels methylalkoholischem Kali erhaltene Säure, ein weisses Pulver, ist in Wasser leicht löslich, sintert bereits bei 118° und schmilzt unscharf bei $155\text{--}160^{\circ}$ unter völliger Zersetzung.

Umlagerung in den stereoisomeren Ester, Schmp. 153° .

Die Pyrazolincarbonsäureester lassen sich im Allgemeinen mittel Brom leicht in Pyrazolderivate überführen, indem sie das Halogen erst anlagern und dann zwei Moleküle Bromwasserstoff abspalten¹⁾ Ein solcher Reactionsverlauf liess sich beim Pyrazolintricarbonessigsäureester nicht erwarten, da die hierfür nöthigen zwei an Kohlenstoffatome des Ringes gebundenen Wasserstoffatome fehlen. Beim Eintragen von Brom in die Chloroformlösung des Esters verschwand dasselbe aber doch rasch unter Bromwasserstoffentwicklung es resultirte eine halogenfreie Verbindung vom Schmp. 153° , welche bei der Analyse die procentische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials aufwies. Hierdurch entstand die Vermuthung, dass das Halogen einen Theil des Esters zerstöre, daher das Auftreten von Bromwasserstoff, und die gebildete Halogenwasserstoffsäure einen andern Theil des Esters in das stereochemisch Isomere verwandle. In der That gelingt die Ueberführung des Esters vom Schmp. 104° in die neue Verbindung leicht auf folgendem Wege:

5 g Pyrazolintricarbonessigsäuremethylester, Schmp. 104° , werden in 40 ccm Eisessig unter geringem Erwärmen gelöst und nach Abkühlen 20 ccm mit Bromwasserstoff in der Kälte gesättigten Eisessig zugegeben. Nach 4 Stunden Stehen wird zuerst auf dem Wasserbad schliesslich im Vacuum eingedampft und aus kochendem Methylalkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 4.1 g halogenfreie Krystalle vom Schmp. 153° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_8$.

Procente: C 45.57, H 5.06, N 8.86.

Gef. » » 45.79, » 5.39, » 8.98.

Moleculargewichtsbestimmung (Gefriermethode):

Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_8$: 316.

Gef. (in Eisessig) : 322, 317.

Die Verbindung ist also isomer mit dem als Ausgangsproduct dienenden Pyrazolintricarbonessigester, und zwar auf Grund ihrer Entstehungsweise als stereoisomer mit demselben zu betrachten.

Schmp. 153° . Farblose Nadeln, manchmal zu Drusen vereinigt. In kochendem Methylalkohol viel schwerer löslich (erst in etwa 10 Th. als das Stereoisomere). Krystallisirt auch aus heissem Benzol und Eisessig; beim Kochen mit Wasser tritt dagegen Veränderung, wohl

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 228.

partielle Verseifung ein. Der Ester, in wässriger Sodalösung suspendirt, entfärbt Permanganat sofort.

Ein Versuch, die Umwandlung des Pyrazolintricarbonsäureesters, Schmp. 104°, in den stereoisomeren Körper mittels wässriger conc. Salzsäure zu bewirken, verlief ungünstig, indem selbst bei gewöhnlicher Temperatur Verseifung eintrat und eine Estersäure, $C_4H_4N_2 \cdot (CO_2CH_3)_3(CO_2H)$, erhalten wurde.

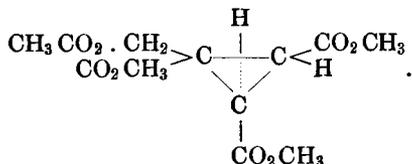
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_8$.

Procente: C 43.71, H 4.63, N 9.27.

Gef. » » 43.09, » 4.77, » 9.48.

Schmp. 167°. Krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln. Die wässrige Lösung besitzt saure Reaction; der Körper löst sich ferner in Soda unter Aufbrausen.

Trimethylen-*cis*-3-*trans*-1.2-tricarbonsäure-*cis*-1-essigsäuremethylester,



20 g reiner Pyrazolintricarbonsäureester, Schmelzpunkt 104°, werden im Wood'schen Metallbad drei Stunden bei 160—190° und 40 mm Quecksilberdruck digerirt und nach vollständiger Abspaltung des Stickstoffs fractionirt. Bei 210—215° und 40 mm Quecksilberdruck gehen 14.7 g eines farblosen Oeles über, welches sehr allmählich krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether leicht löslich; wird aus sehr viel kochendem Ligroin (100 Theile) zunächst als Oel erhalten, welches sich in Drusen, aus flachen Prismen zusammengesetzt, verwandelt. Schmelzpunkt 67°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_8$.

Procente: C 50.00, H 5.56.

Gef. » » 50.06, » 5.58.

Genau dasselbe Product entsteht bei der Stickstoffabspaltung aus dem stereoisomeren Pyrazolintricarbonsäureester, Schmp. 153°. Von der Configuration dieses Trimethyltricarbonsäureesters war bereits in der Einleitung die Rede.

Verseifung durch Natronlauge. Beim Kochen des Trimethyltricarbonsäureesters mit Aetznatron tritt baldigst Braunfärbung ein. Dem concentrirten und angesäuerten Product entzieht Aether eine Säure, die beim Abdestilliren desselben erst als Oel, dann als glasharte, durchsichtige, in Wasser ausserordentlich lösliche Masse zurückbleibt. Nur beim freiwilligen Verdampfen geringer Mengen der

Aetherlösung bilden sich drusig angeordnete Kryställchen, aber in so geringer Menge, dass eine Untersuchung ausgeschlossen war. Die Substanz ist, wie das Ergebniss der Verseifung mit Natriumcarbonat sicher schliessen lässt, eine Oxyglutaressigsäure. — Zu ganz ähnlichem Resultat gelangt man durch Kochen des Esters mit Barytwasser. — Auch Erhitzen der glasartigen Säure im Vacuum führte zu keinem günstigen Product. Das Destillat, sehr wenig, erstarrt zwar krystallinisch, ist aber nur äusserst schwierig umzukrystallisiren.

Verseifung durch Soda. Wird der Ester 30 Stunden mit viel Natriumcarbonatlösung (spec. Gew. 1.1) auf 65° erwärmt, wobei gelbgrüne Färbung auftritt, sodann neutralisirt, unveränderte Substanz ausgeäthert, endlich eingedampft und angesäuert, so nimmt Aether eine Substanz auf, welche aus der concentrirten Lösung durch allmählichen Ligroïnzusatz in kleinen farblosen Drusen ausgeschieden wird. Auf gleichem Wege nochmal umkrystallisirt, schmilzt sie unzersetzt bei 190° und ist gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig.

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_6$.

Procente: C 44.68, H 4.26.

Gef. » » 44.26, » 4.30.

Die Verbindung bedarf zur Neutralisation mehr Normalnatronlauge als eine Dicarbonsäure, weniger aber als einer dreibasischen Säure ihrer Zusammensetzung entspricht. Beim zweistündigen Kochen ihrer neutralen Lösung mit 10 ccm Normalnatronlauge verschwindet aber ein beträchtlicher Theil des Alkalis, so dass der Gesamtverbrauch an Base dann genau auf eine Tricarbonsäure stimmt.

| Aciditätsbestimmung | ccm Normalnatronlauge | |
|---|-----------------------|----------|
| | I. | II. |
| Ber. für die Lactonsäure $C_5H_6O_2(CO_2H)_2$. . . | 3.0 | 2.8 pCt. |
| » » » Oxyssäure $C_4H_5(CO_2H)_3$ | 4.5 | 4.3 » |
| Gef. bei directem Titiren | 3.5 | 3.4 » |
| » nach Kochen mit Natronlauge | 4.2 | 4.2 » |

Die Substanz ist demnach als Lactonsäure zu betrachten, welche beim Titiren mit Natronlauge schon in der Kälte theilweise, beim Kochen mit Alkali aber vollständig in die Oxyssäure übergeht.