

löslich in Wasser, Benzol, Aceton und fast unlöslich in Alkohol. Heisser Eisessig löst die Substanz gleichfalls nur schwierig. Chloroform und Phenol lösen sie, besonders in der Wärme, leicht. Der Körper hat die Eigenschaft einer Chinoxalinbase, indem er concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure eine intensive Rothfärbung ertheilt.

I. 0.1586 g Sbst.: 0.4953 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — II. 0.2069 g Sbst.: 18 ccn N (26°, 760 mm).

C₄₁H₂₈N₄. Ber. C 85.36, H 4.90, N 9.74.
Gef. » 85.19, » 5.02, » 9.74.

32. Friedrich Stolz: Ueber die sogenannten Isopyrazolderivate.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Vor Kurzem haben Bülow und Schlesinger in diesen Berichten¹⁾ einige aus Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester erhaltene Pyrazolderivate beschrieben, von denen sie annehmen, dass sie sich von einem bisher unbekanntem Isopyrazol ableiten. Dieses Isopyrazol soll zum Pyrazol im gleichen Verhältnisse stehen wie Indazol zum Isindazol. Mir erscheint diese Annahme von Haus aus unwahrscheinlich, denn das freie Isindazol ist bis jetzt noch nicht entdeckt, und ich halte es für überaus wahrscheinlich, dass Indazol mit nicht substituirtem Isindazol identisch ist, gerade wie 3-Methylpyrazol mit 5-Methylpyrazol und 3-Phenylpyrazol mit 5-Phenylpyrazol identisch ist²⁾.

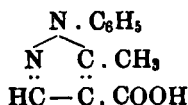
Von diesen Erwägungen ausgehend, unternahm ich es, die Beobachtungen von Bülow und Schlesinger einer Nachprüfung zu unterziehen, in der Hoffnung, eine andere Erklärung für die mitgetheilten Thatsachen zu finden. Dies ist mir auch gelungen durch die Beobachtung, dass die Bülow'sche »Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäure« bei vorsichtigem Erhitzen zunächst nur ein Molekül Kohlendioxyd abspaltet und in eine Phenylmethylpyrazolcarbonsäure von genau bekannter Constitution übergeht.

Der Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester kann, wie Bülow (l. c.) auseinandersetzt, nach zwei verschiedenen Schemata unter Abspaltung von Essigsäure in Phenylmethylpyrazoldicarbonsäureester übergehen; erstens unter Bildung von 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäureester, zweitens unter Bildung von 1-Phenyl-3-methylisopyrazol-4.5d-icarbonsäureester. Den ersten, näher liegenden Verlauf verwarf

¹⁾ Diese Berichte 32, 2880 ff.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 229, 188; 254. Diese Berichte 28, 696.

Bülow, weil die aus dem Dicarbonsäureester durch Verseifen erhaltene Dicarbonsäure verschieden war von der schon bekannten 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäure. Knorr und Laubmann¹⁾ geben für diese Säure den Schmp. 198° an, während Bülow's Dicarbonsäure bei 247° schmilzt. Nun habe ich gefunden, dass die nach Bülow dargestellte sogenannte Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäure bei vorsichtiger Kohlensäureabspaltung²⁾ zunächst eine Phenylmethylpyrazolmonocarbonsäure liefert und dass diese identisch ist mit der von Claisen entdeckten 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure³⁾,



Mit der Bildung dieser Säure ergibt sich ohne Weiteres die Constitution der von Bülow und Schlesinger beschriebenen Pyrazol-derivate.

Die »1-Phenyl-3-methylisopyrazol-4.5-dicarbonsäure« von Bülow und Schlesinger ist als 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäure zu bezeichnen und das »1-Phenyl-3-methylisopyrazol« ist identisch mit dem bekannten flüssigen 1-Phenyl-5-methylpyrazol. Die Bezeichnung »Isopyrazol« ist somit solange unangebracht, als ein Beweis für die Existenz eines Isopyrazols oder eines Derivats desselben nicht erbracht ist.

Die abweichenden Schmelzpunktsangaben für die 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3.4-dicarbonsäure (Knorr und Laubmann 198°; Bülow und Schlesinger 247°) erkläre ich mir damit, dass die Säure von Knorr und Laubmann, die durch Oxydation aus der 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure erhalten wurde, verunreinigt war mit der isomeren Säure, da ja bei der Oxydation sowohl die Methylgruppe in Stellung 3 wie in Stellung 5 zu Carboxyl oxydirt werden kann.

Ich habe zunächst genau nach den Angaben von Bülow und Schlesinger den Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester dargestellt und diesen durch Kochen mit Wasser in den »Phenylmethylisopyrazol-dicarbonsäureester« übergeführt. Letzterer wurde in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel zeigte, ganz

¹⁾ Diese Berichte 22, 172.

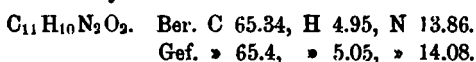
²⁾ Es ist bekannt, dass Carboxyl in Stellung 4 im Pyrazolring schwerer als in Stellung 3 oder 5 abgespalten wird. Vergl. Knorr und Laubmann, diese Berichte 22, 179 und Claisen, Ann. d. Chem. 278, 269; 295, 313.

³⁾ Ann. d. Chem. 278, 271; 295, 313.

wie Bülow und Schlesinger angeben, keine Neigung zum Krystallisiren, wurde aber nach dem Uebergiessen mit flüssiger Luft fest, schmolz jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder und fing dann sofort an zu krystallisiren. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigte die Substanz den von Bülow und Schlesinger angegebenen Schmelzpunkt von 51.5° . Durch Verseifen lieferte der Ester die bei 247° schmelzende Dicarbonsäure.

Aus dem Anilin-azo-diacetbernsteinsäureester erhielt ich bei vorsichtigem Verseifen eine Säure, die bei 185° schmolz und aus verdünntem Alkohol in Nadelchen krystallisirte. Beim Esterificiren mit Alkohol und Schwefelsäure ging sie in den bei 51.5° schmelzenden Ester über; aus Letzterem wurde durch Verseifen die bei 247° schmelzende Säure erhalten. Eine Titration mit Normalalkali ergab, dass die bei 185° schmelzende Säure der saure Aethylester der Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure war. Aeq.-Gew. gefunden 270, berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_4$ 274. Das Aeq.-Gew. der Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure beträgt 123.

Die reine, bei 247° schmelzende Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure wurde, um Kohlensäure abzuspalten, aus einer kleinen Retorte destillirt. Bülow und Schlesinger erhielten dabei ein Oel und zugleich eine geringe Menge krystallisirter Substanz. Ich erhielt überwiegend ein krystallisirendes Destillat, das von etwas Oel begleitet war. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde die feste Substanz gereinigt; sie bildete dann farblose Blättchen, die mit Ligroin gewaschen bei 166° schmolzen. Analyse:



In heissem Wasser ist dieser Körper ziemlich löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer. Die Titration ergab ein Mol.-Gew. von 203.6; für die Formel einer Phenylmethylpyrazolcarbonsäure berechnet sich 202.

Diese Säure erwies sich also identisch mit der von Claisen aus Oxymethylenacetessigester dargestellten 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure. Zum Vergleich diente eine aus einem Claisen'schen Originalpräparat von 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureäthylester dargestellte Phenylmethylpyrazolcarbonsäure.

Das bei der Destillation der Dicarbonsäure erhaltene Oel wurde durch Waschen mit Sodalösung von Säure befreit und durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr im Wasserbad in das Jodmethylat übergeführt. Letzteres zeigte übereinstimmend mit einem Präparat von 1-Phenyl-5-methylpyrazoljodmethylat den Schmp. 282° . Da diese Jodmethylate beim Erhitzen unter Zerfall in Pyrazolbase und Jodmethyl schmelzen, kann der Schmelzpunkt bei raschem oder

langsamem Erwärmen höher oder niedriger gefunden werden, weshalb sie sich auch nicht besonders zum Nachweis der Identität oder Verschiedenheit eignen, wenn man nicht ein Controllpräparat zum Vergleich benutzen kann.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

33. Robert Behrend und Hermann Schreiber: Ueber Bromaminocrotonsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. Januar.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte (32, 3573) findet sich eine interessante Abhandlung der HHrn. Chattaway und Orton: Ueber substituirte Stickstoffbromide und ihre Beziehung zur Bromsubstitution in Aniliden und Anilinen. Wir sehen uns dadurch zu der kurzen Mittheilung veranlasst, dass wir gelegentlich synthetischer Versuche ganz analoge Verbindungen und Reactionen wie die dort beschriebenen kennen gelernt haben.

Bringt man Acetbromamid und β -Aminocrotonsäureester in ätherischer Lösung zusammen, so scheidet sich alsbald Acetamid ab und die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten derbe, in Wasser unlösliche Krystalle.

Aus heissem Petroläther krystallisirt die Substanz theils in derben Prismen, theils in sehr feinen Nadelchen, welche beide die Zusammensetzung des Bromaminocrotonsäureesters besitzen.

$C_6H_{10}O_2NBr$. Ber. C 34.62, H 4.81, N 6.73, Br 38.46.

Prismen gef. » 34.63, » 5.16, » 7.15, 38.20.

Nadeln gef. » 7.28, » 37.95.

Beide Isomeren schmelzen bei 72–74°, indem sie in ein Gemisch der beiden Stoffe übergehen, welches sich nach dem Erstarren bereits bei etwa 50° verflüssigt. Denselben Schmelzpunkt zeigt auch das aus den reinen Prismen und Nadeln durch Zusammenreiben hergestellte Gemisch. Unter Petroläther dem Sonnenlicht ausgesetzt verwandeln sich die Nadeln sehr schnell und vollständig in die Prismen.

Das Acetbromid hat also im Sinne der Gleichung,

$C_6H_{11}O_2N + CH_3CO \cdot N H Br = C_6H_{10}O_2NBr + CH_3CO \cdot NH_2$,
bromirend auf den Aminocrotonsäureester gewirkt. Analoge Fälle sind aus der Literatur bekannt.

Das Brom ist in der Verbindung an Stickstoff gebunden, wie sich aus dem Verhalten gegen angesäuerte Jodkaliumlösung ergibt, aus welcher nahezu die für 2 Atome berechnete Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.