

540. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss der Phenylmethylpyrazoldicarbonensäuren.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des chemischen Institutes der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 5. Novbr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein)

Die ausschlaggebenden Gründe, welche Hrn. Schlesinger und mich¹⁾ veranlassten, den unter Abspaltung von Essigsäure aus [Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester durch Kochen mit Wasser entstehenden Körper von der empirischen Formel $C_{16}H_{18}O_4N_2$ als 1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonensäureester zu bezeichnen, anstatt ihn, wie so viel näher lag, als 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonensäureester anzusehen, sind zu suchen:

1. In der von Hrn. Stolz²⁾ bestätigten Thatsache, dass unsere aus dem entsprechenden Ester durch vollständige Verseifung entstehende Dicarbonensäure nicht nur den von Knorr und Laubmann³⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 198° ihrer Phenylmethyl-[pyrazol]-dicarbonensäure nicht besitzt, sondern um 49° höher schmilzt, und dass ausserdem ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit und Krystallform, erheblich von dem Knorr-Laubmann'schen Präparat abweichen.

2. In dem ebenfalls völlig verschiedenen Charakter unseres bei 198° unter Zersetzung schmelzenden, in grossen, derben, langgestreckten Tafeln krystallisirenden Platindoppelsalzes derjenigen Base, welche durch Abspaltung beider Carboxylgruppen erhalten werden kann, gegenüber den Eigenschaften der entsprechenden Knorr-Laubmann'schen, bezw. Claisen'schen⁴⁾ Verbindung.

Jene beiden stellten aus ihrer oben erwähnten, bei 198° schmelzenden Pyrazoldicarbonensäure ein Phenylmethylpyrazol dar, dessen Platindoppelsalz »aus Salzsäure mit 2 Mol. Wasser in langen Nadeln krystallisirt, die bei 147° schmelzen und sich über 150° zersetzen«.

Inzwischen hat Hr. Stolz durch partielle Kohlensäureabspaltung aus unserer Dicarbonensäure eine Phenylmethylpyrazolmonocarbonensäure erhalten, die identisch mit der von Claisen aufgefundenen 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-4-carbonensäure⁵⁾ ist; eine Thatsache, die auch uns bei unseren weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet, bereits vor der Publication von Stolz bekannt geworden war. Durch diese Beobachtung musste unsere Annahme der Bildung von Isopyrazolderivaten aus [Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester ohne Weiteres dann als hinfällig erscheinen, wenn gleichzeitig der Beweis

¹⁾ Diese Berichte 32, 2880.

²⁾ Diese Berichte 33, 262.

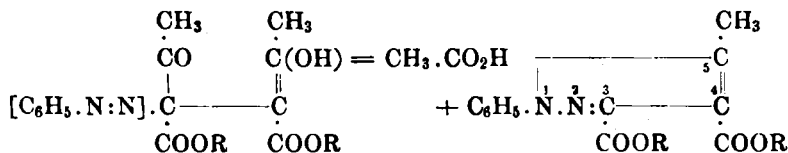
³⁾ Diese Berichte 22, 177.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 278, 291.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 278, 271 und 295, 313.

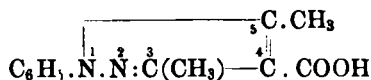
erbracht werden konnte, dass die Knorr-Laubmann'schen Angaben über die Oxydation des 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure der Ergänzung bedürfen.

Da die Bildungsweise unserer, bei 247° schmelzenden Säure, die jetzt im Sinne der Gleichung:



als normales Pyrazolderivat anzusehen ist, absolut eindeutig erfolgt, so muss sie als 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonensäure bezeichnet werden. Dann ist aber ohne Weiteres zu schliessen, dass dem Knorr-Laubmann'schen Präparat vom Schmp. 198° diese Bezeichnung nicht zukommen kann.

Ich habe mich bemüht, den Widerspruch zu lösen. Knorr und Laubmann gewinnen durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethyliden- oder Acetyl-Acetessigester eine Monocarbonensäure folgender Constitution



Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung soll dass in 3-Stellung befindliche Methyl angegriffen werden, da »das bei der Destillation der Dicarbonensäure gewonnene Pyrazol — selbst beim Abkühlen auf minus 20° — flüssig bleibt«. Es kann deshalb nicht 1-Phenyl-3-methylpyrazol, welches krystallisiert, sondern muss das isomere 1-Phenyl-5-methylpyrazol sein.

Ich habe nun gefunden, dass die Oxydation der Knorr und Laubmann'schen 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure nicht nur in dem oben angenommenen einseitigen Sinne erfolgt, sondern, dass gleichzeitig, in erheblicher Menge, auch die in 5-Stellung stehende Methylgruppe oxydiert wird, sodass demgemäss neben einander die bei 202—203° (198°) schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4.5-dicarbonensäure, und die bei 247° schmelzende 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonensäure entstehen, während je nach der Oxydation mehr oder weniger 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure vom Schmelzpunkt 197° unverändert bleibt.

Das Gemenge dieser 3 Säuren hat, wenn es aus der alkalisch reagierenden, vom Mangansuperoxyd getrennten Flüssigkeit, nach Knorr und Laubmann's Angaben, durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt wird, den von ihnen angegebenen Schmp. 198°. Es liefert durch totale Abspaltung der Carboxylgruppen ein nicht krystallisierendes

Basengemisch, bestehend aus 1-Phenyl-3-methyl-, 1-Phenyl-5-methyl- und 1-Phenyl-3,5-dimethyl-Pyrazol.

Die Trennung der drei genannten Carbonsäuren, aus denen dann nach bekannter Methode die dazu gehörenden einheitlichen Basen gewonnen werden können, gelingt auf folgende Weise:

Durch das Studium unserer 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3,4-dicarbonensäure hatte sich ergeben, dass sie durch Essigsäure nicht, leicht indessen durch Mineralsäuren ausfällbar ist. Dasselbe Verhalten musste die isomere 4,5-Dicarbonensäure zeigen, während demgegenüber die 1-Phenyl-3,5-dimethyl-[pyrazol]-4-monocarbonensäure schon durch Essigsäure zur Abscheidung gebracht werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften trennt man die Monocarbonensäure von beiden Dicarbonensäuren.

Oxydirte man die 1-Phenyl-3,5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure in concentrirter Lösung, indem man auf einmal die nöthige Permanganatmenge in fester Form hinzufügt, so ergab sich, dass ein Theil des angewandten Materials vollkommen verbrannte, ein grosser Theil unverändert blieb und von den überhaupt gebildeten Dicarbonensäuren kamen 10 — 35 pCt. auf die bei 247° schmelzende, der verbleibende Rest auf die isomere 4,5-Dicarbonensäure.

Sie wurden folgendermaassen von einander getrennt:

Versuch I: Nach dem Ausfällen der 1-Phenyl-3,5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure wird die essigsäure Lösung zum Sieden erhitzt, mit Salzsäure angesäuert, und die krystallinisch abgeschiedene Säure bei 78° abfiltrirt.

Ausbeute A: 0.6 g Schmp. 235—238°.

Das Filtrat lässt man ganz langsam bis auf 45° abkühlen und filtrirt dann schnell.

Ausbeute B: 0.35 g Schmp. 203—223°.

Aus diesem dritten Filtrat scheiden sich nach 12-stündigem Stehen ab.

Ausbeute C: 0.32 g Schmp. 203—204°.

Gesamtausbeute an Dicarbonensäure also 1.27 g.

Verarbeitung der Ausbeute A: Die gewonnenen 0.6 g werden mit 50 ccm Wasser übergossen, zu dem 3 ccm 10-procentige Sodalösung hinzugefügt worden waren. Man erhitzt nun zum Sieden, fügt vorsichtig, damit kein Ueberschäumen erfolge, 5 ccm reine, 36-procentige Salzsäure hinzu und filtrirt den entstandenen krystallinischen Niederschlag bei 75° ab. Ausbeute A': 0.37 g. Schmp. 247°.

Aus dem etwas eingedampften Filtrat von A' gewinnt man 0.2 g Säure vom Schmp. 202—204°.

Ausbeute B, ebenso verarbeitet, ergab 0.08 g Säure vom Schmp. 247° und 0.23 g Säure vom Schmp. 203—204°.

Demnach wurden aus 1.26 g Dicarbonensäuregemisch 0.45 g 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3,4-dicarbonensäure vom Schmp. 247°, gleich 35 pCt. der Gesamtmenge, und 0.75 g der isomeren 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4,5-dicarbonensäure, vom vorläufigen Schmp. 202—204°, erhalten.

Versuch II. — 8 g reine 1-Phenyl-3,5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure werden durch Zusatz von 12 g calc. Soda in 250 ccm Wasser gelöst. Man erhitzt zum Sieden und lässt im Lauf von zwei Stunden eine Lösung von 12 g Permanganat in 250 ccm Wasser hinzutropfen, kocht noch so lange, bis man eine vollkommen farblose Lösung erhalten hat und filtrirt heiss vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab. Das Volumen der alkalischen Flüssigkeit beträgt 325 ccm. Essigsäure fällt aus ihr

a) 0.3 g unveränderte Monocarbonsäure.

Das Filtrat von a wird zum Sieden erhitzt; dann fügt man 20 ccm 36-procentige Salzsäure hinzu, lässt bis 48° abkühlen und filtrirt die Krystallisation b ab.

b) Ausbeute: 2 g. Schmp. 200°.

Das Filtrat von b bleibt 18 Stunden lang stehen.

c Ausbeute: 2.1 g. Schmp. 203—223°.

Das Filtrat von c wird abermals mit 20 ccm Salzsäure versetzt und auf die Hälfte des Volumens eingedampft.

d) Ausbeute: 1.5 g lange, derbe Nadeln vom Schmp. 100—108°, die noch nicht näher untersucht wurden. Das Filtrat blieb unberücksichtigt.

Gesamtausbeute an Dicarbonsäuren also 4.1 g.

Durch Umarbeiten der Ausbeute c gewinnt man zunächst 1.05 g einer bei 225—230° schmelzenden Säure und aus ihr endlich 0.35 g reine 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3,4-dicarbonsäure vom Schmp. 247°.

Die für die isomere Säure in Betracht kommenden Krystallfractionen ergeben insgesamt 2.7 g Ausbeute, sodass also bei diesem Versuche in Summa 3.05 g Pyrazoldicarbonsäuren entstanden, von denen ca. 12 pCt. die bei 247° schmelzende Säure sind.

Die durch die Oxydationsmethode gewonnene 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3,4-dicarbonsäure zeigt alle Eigenschaften, welche bereits an dem aus [Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester gewonnenen Präparat beobachtet wurden: Durch Abspaltung einer Carboxylgruppe gewinnt man die bei 166° schmelzende 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-4-monocarbonsäure und durch Abspaltung beider das ölige 1-Phenyl-5-Methylpyrazol, dessen Platindoppelsalz den Schmp. 198—199° besitzt.

0.1412 g Sbst.: 0.3039 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 0.2763 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1394 g Sbst.: 15.2 ccm N (23°, 732 mm).

C₁₂H₁₀O₄N₂. Ber. C 58.5, H 4.1, N 11.4.

Gef. » 58.7, 58.4, » 4.6, 4.4, » 11.6.

Was nun die von Knorr als 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3,4-dicarbonsäure bezeichnete Substanz, die, mehrfach umkrystallisirt, bei 202—203° schmilzt, betrifft, so ist sie von jetzt ab anzusehen als 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4,5-dicarbonsäure; denn es lässt sich aus ihr durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und dann folgende schnelle Destillation ein Product gewinnen, aus dem eine bei 192½—193° schmelzende Monosäure erhalten werden kann, die in allen ihren Eigenschaften identisch ist mit der von L. Balbiano und

O. Severini¹⁾ hergestellten und als 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4-carbonsäure erkannten Säure. Die Methylgruppe steht also in 3-Stellung; deshalb können die beiden Carboxyle sich nur in 4 und 5 befinden.

Als Nebenproduct bildet sich bei der Destillation der Dicarbonsäure, durch totale Entcarboxylierung, das 1-Phenyl-3-methylpyrazol. Man trennt die beiden Körper, indem man die Base mit Wasserdämpfen übertreibt, oder sie aus der sodaalkalisch gemachten, wässrigen Suspension des Destillats mit Aether extrahirt. Die Monocarbonsäure wird durch Ansäuern mit Essigsäure ausgeschieden. Aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie lange, weisse Nadeln vom Schmp. $192\frac{1}{2}$ — 193° .

0.0872 g Sbst.: 0.2080 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.2235 g Sbst.: 0.5331 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂N₂. Ber. C 65.3, H 4.9.

Gef. » 65.0, 65.0, » 5.5, 5.1.

Aus den Darstellungsmethoden der beiden bei 166° und 193° schmelzenden, vorstehend genannten Phenyl-methyl-[pyrazol]-monocarbonsäuren, ergiebt sich, dass diejenige Carboxylgruppe, welche an dem durch zwei Kohlenstoffatome begrenzten Kohlenstoffatom des Pyrazolkerns hängt, weit stabiler ist, als wenn sie an einem der beiden Kohlenstoffatome sitzt, die gleichzeitig von Stickstoff und Kohlenstoff flankirt werden, eine Gesetzmässigkeit, auf die bereits Claisen²⁾ bei anderer Gelegenheit aufmerksam gemacht hat.

541. Fr. Fichter und Sylvain Hirsch: Zur Kenntniss des β -Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure.

(Eingegangen am 13. November.)

Die Entdeckung der Lactone durch Fittig und Bredt³⁾ erfolgte im Verlaufe der systematischen Untersuchungen Fittig's über die ungesättigten Säuren. Die Halogenwasserstoffadditionsproducte jener Säuren liessen sich in zwei Klassen theilen: die (aus den $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren erhaltenen) β -gebromten Säuren spalten bei der Behandlung mit Natriumcarbonat Bromwasserstoff und Kohlendioxyd ab unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe⁴⁾; die (aus den $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren erhaltenen) γ -gebromten Säuren aber verlieren meist

¹⁾ Diese Berichte 25, Ref. 944.

²⁾ Diese Berichte 24, 1893.

³⁾ Ann. d. Chem. 200, 58 ff.

⁴⁾ Neben der Kohlenwasserstoffbildung verlaufen noch andere Reactionen. Vergl. hierüber Fittig, diese Berichte 27, 2632.