

Formel entsprach. Die gleichfalls analysirte Benzoylverbindung $C_{14}H_{29}.C:C.CO.NH.CO.C_6H_5$ schmolz bei $114-115^{\circ}$. — Das für die Darstellung des Amids benutzte rohe Chlorid lässt sich im luftverdünnten Raume vom Phosphoroxychlorid befreien und vermittelt Aluminiumchlorid mit Benzol combiniren. Das so erhaltene, unrein sehr unbeständige Keton, $C_{14}H_{29}.C:C.CO.C_6H_5$, liess sich im Vacuum der Quecksilberpumpe durch Destillation reinigen. Dieses Keton, das Tetradeacylbenzoylacetylen, ging bei einer Steighöhe der Dämpfe von 40 mm und gelbgrünem Kathodenlichte constant bei 145° (uncorr.) über und erstarrte in der Vorlage rasch zu einer gelblich-weissen, wachsartigen Masse von der obigen Zusammensetzung.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

605. H. v. Pechmann und Emil Burkard:

Zur Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren und über 4-Methylpyrazol-5-carbonsäure¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Lässt man Diazomethan auf Maleinsäureester einwirken, so entsteht der nämliche Pyrazolin-4.5-dicarbonsäureester, welcher von H. v. Pechmann²⁾ früher aus Fumarsäureester erhalten worden ist³⁾. Dieses Resultat harmonirt mit der Beobachtung E. Buchner's⁴⁾, dass Maleinsäure- und Fumarsäure-Ester durch Addition von Diazoessigester identische Pyrazolintricarbonsäureester liefern. Es folgt daraus auf's Neue die Structuridentität von Malein- und Fumar-Säure, und nebenbei ergibt sich, dass die sterischen Verschiedenheiten der beiden Säuren in den Additionsproducten mit Diazomethan nicht erhalten bleiben.

Die Isomerie der beiden Crotonsäuren ist nach J. Wislicenus bekanntlich ebenfalls sterischer Art, und seit der Entdeckung

¹⁾ 18. Mittheilung über Diazomethan. ²⁾ Diese Berichte 27, 1890.

³⁾ 6 g Maleinsäuremethylester lieferten ebenso glatt wie Fumarsäureester durch Addition von Diazomethan 6 g reinen Pyrazolin-4.5-dicarbonsäuremethylester vom Schmp. 97° und allen verlangten Eigenschaften.

$C_7H_{10}O_4N_2$. Ber. C 45,2, H 5,4, N 15,1.

Gef. » 45,1, » 5,6, » 15,1.

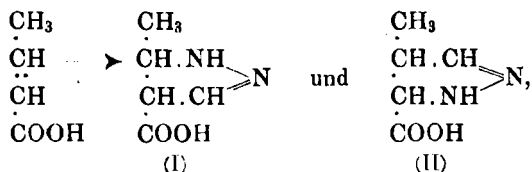
⁴⁾ Ann. d. Chem. 273, 245; 284, 219.

der Vinylessigsäure durch denselben Forscher¹⁾ müssen die letzten Zweifel an der Berechtigung dieser Anschauung schwinden.

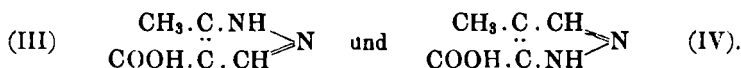
Mit einer Versuchsreihe über das Verhalten des Diazomethans gegen die Aethylenbindung beschäftigt, liessen wir Diazomethan auch auf die beiden Crotonsäuren einwirken. Das Resultat war ein ähnliches wie bei Malein- und Fumar-Säure. Jene beiden Säuren gaben Ester von Methylpyrazolincarbonensäuren, welche, da sie weder krystallisirten, noch unzersetzt flüchtig waren, leider nicht unmittelbar verglichen werden konnten. Durch Oxydation lieferten beide Verbindungen die Ester der nämlichen Methylpyrazolcarbonensäure, woraus ihre Structuridentität und weiter auch die Structuridentität der zwei Crotonsäuren folgt.

Die Constitution der Methylpyrazolcarbonensäure aus den beiden Crotonsäuren.

Die Crotonsäureester können durch Anlagerung von Diazomethan die Ester zweier stellungsisomerer Methylpyrazolincarbonensäuren liefern:



je nachdem das Kohlenstoffatom des Diazomethans an das dem Carboxyl oder dem Methyl der Crotonsäure benachbarte Kohlenstoffatom tritt. Durch Oxydation würden daraus die Ester folgender zwei Methylpyrazolcarbonensäuren entstehen:



Zunächst hat sich gezeigt, dass nur ein einziger Methylpyrazolcarbonensäureester gebildet wird, woraus hervorgeht, dass die Anlagerung nur in einerlei Weise stattfindet. Durch Abbau wurde ein Methylpyrazol erhalten, welches sich als verschieden von dem genauer



bekannten 3(5)-Methylpyrazol (V) erwies und daher nur 4-Methylpyrazol (VI) sein konnte. Daraus folgt, dass die Methylpyrazolincarbonensäure aus den Crotonsäuren und Diazomethan, und die

¹⁾ Diese Berichte 32, 2047. Vergl. Fichter und Krafft, diese Berichte 32, 2799.

Methylpyrazolcarbonsäure daraus die Methylgruppe ebenfalls in der 4-Stellung und die Carboxylgruppe in der 5-Stellung im Sinne der Formeln II und IV enthalten.

Experimentelles.

4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäuremethylester.

Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Diazomethan auf die Methylester der beiden Crotonsäuren oder durch Einwirkung von 3 Mol.-Gew. Diazomethan auf diese Säuren selbst wurde ein farbloser Syrup erhalten, welcher die 4-Methylpyrazolin-3(5)-carbonsäuremethylester enthalten musste, weil er durch Oxydation glatt in obige Verbindung übergieng. Die Oxydation wurde nach dem Vorgang E. Buchner's¹⁾ durch Brom bewerkstelligt.

Zur Darstellung der Verbindung geht man natürlich von dem leicht zugänglichen Crotonsäuremethylester aus. Davon werden je 10 g in die berechnete Menge ätherischer Diazomethanlösung (aus 25 ccm Nitrosomethylurethan) eingetragen. Nach 3 Stunden wird in die auf Eiswassertemperatur abgekühlte Lösung die äquimolekulare Menge Brom (16 g) eingetropt. Das Oxydationsproduct fällt, zum Theil in Verbindung mit Bromwasserstoff, als farbloser Niederschlag aus, und wird auf Thon gestrichen, mit Sodalösung digerirt und aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 10—12 g.

Weisses Krystallpulver, Schmp. 170—171°. Löslich in den meisten warmen Lösungsmitteln. Löslich in verdünnten Alkalien und in anorganischen Säuren, nicht in Essigsäure.

Die 1. Analyse wurde mit einem aus Crotonsäure, die 2. Analyse mit einem aus Isocrotonsäure hergestellten Präparat ausgeführt.

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. C 51.4, H 5.7, N 20.0.
Gef. » 50.9, 51.4, » 5.9, 5.7, » 19.9, 19.7.

Besonderer Nachweis der Identität der Additionsproducte aus Crotonsäure und Isocrotonsäure.

Der Versuch wurde so angestellt, dass sowohl die Möglichkeit einer Umlagerung der Isocrotonsäure bei der Esterificirung als der Einfluss der Verunreinigung der Isocrotonsäure durch Crotonsäure eliminirt wurde.

Ätherische Diazomethanlösung aus 50 ccm Nitrosomethylurethan wurde in zwei gleiche Theile getheilt. Beide Theile wurden mit einander durch Eis abgekühlt und bei 0—3° gleichzeitig und im gleichen Tempo mit der Lösung von je 5 g Crotonsäure und Isocrotonsäure versetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 228.

Nach einigen Stunden wurden beide Reactionsproducte unter gleichen Bedingungen mit einer Lösung von je 8 g Brom in je 8 g Aether oxydirt. Aus beiden Portionen wurden je 7.5 g (Theorie 8.1 g) 4-Methyl-3.5-pyrazolcarbonsäureester gewonnen.

Aethylester.

11 g Crotonsäureäthylester wurden in Diazomethan aus 20 ccm Nitrosomethylurethan eingetragen und über Nacht sich selbst überlassen. Dann wurden bei ca. 5° 16 g Brom hinzuge tropft und das ausfallende Hydrobromid mit Soda zerlegt. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol eben so leicht wie der Methyl ester. Leicht löslich in Alkohol. Schmp. 156—158°.

4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäure.

Aus den vorstehenden Estern durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure gewonnen; der Aethylester wird etwas langsamer verseift. Die Operation ist beendet, wenn bei einer Probe der auf Zusatz von Sodalösung entstehende Niederschlag sich in überschüssiger Soda klar löst. Dann wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit Sodalösung gefällt, bis Methylorangepapier sich eben nicht mehr roth färbt. Die als weisser Niederschlag ausfallende Säure wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Glänzende, zu Drusen vereinigte, kleine Prismen. Schmilzt bei 218—220°, ohne sofort Gas zu entwickeln.

In kleinen Portionen unzersetzt flüchtig. Löslich in Soda; daraus durch vorsichtigen Zusatz von anorganischen Säuren fällbar, jedoch nicht durch Essigsäure. Löslich in verdünnten, anorganischen Säuren.

$C_5H_6O_2N_2$. Ber. C 47.6, H 4.8, N 22.2.

Gef. » 47.5, » 4.3, » 22.2.

4-Methylpyrazol.

Ueber diese Verbindung liegt in der Literatur nur eine Notiz in den Tabellen der Pyrazolderivate von G. Cohn vor, wonach sie ein bei 210° siedendes Oel bildet.

5 g Säure wurden mit der 3—4-fachen Menge Natronkalk verrieben und in kleinen Portionen aus Retörtchen, welche aus Reagenzgläsern verfertigt waren, destillirt. Ausser etwas Wasser gingen 2 ccm eines Oeles über, das durch Pottasche ausgesalzen wurde. In Aether aufgenommen und getrocknet, siedete es unter 730 mm Druck bei 204—205°.

$C_4H_6N_2$. Ber. N 34.1. Gef. N 34.0.

Das Methylpyrazol, von welchem gegen 1 g erhalten worden war, unterschied sich vom 3(5)-Methylpyrazol sogleich durch seinen mehr

alkaloïdartigen Geruch und geringere Löslichkeit in Wasser. L. Knorr¹⁾ empfiehlt zur Identificirung des 3-Methylpyrazols u. A. das Doppelsalz mit Silbernitrat und das Nitroderivat.

Die wässrige Lösung des vorliegenden Methylpyrazols gab auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in glänzenden, spröden Nadeln krystallisirte vom Schmp. 142°. Das Silberdoppelsalz des 3-Methylpyrazols krystallisirt in glänzenden, verfilzten Lamellen, die bei 121° schmelzen.

Als das neue Methylpyrazol nach der Vorschrift von L. Knorr für 3(5)-Methylpyrazol nitriert wurde, entstand nicht das charakteristische Nitroproduct vom Schmp. 134°, sondern ein gelbliches, stark riechendes Oel.

Daraus folgt die Verschiedenheit des Methylpyrazols aus Crotonsäure und Diazomethan vom 3(5)-Methylpyrazol und weiter die 4-Stellung der Methylgruppe.

Das 4-Methylpyrazol gab mit alkoholischer Pikrinsäure einen gelben Niederschlag, der aus heissem Wasser in gelben Nadeln krystallisirte, die bei 142° — wie das Pikrat des 3(5)-Methylpyrazols — schmolzen.

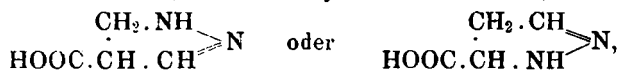
Der oben beschriebene Aethylester und das 4-Methylpyrazol sind von dem Privatassistenten des Einen von uns, Hrn. E. v. Krafft, dargestellt worden.

606. H. v. Pechmann und E. Burkard: Ueber Pyrazol-derivate aus Diazomethan und Olefinmonocarbonsäuren²⁾.

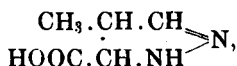
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. December.)

Durch Addition von Diazomethan an Olefinmonocarbonsäuren können nach der Art und Weise, in welcher die Anlagerung stattfindet, je zwei verschiedene Pyrazolinderivate entstehen. So kann z. B. Acrylsäure, je nachdem der Diazomethan-Kohlenstoff an das α - oder β -Kohlenstoffatom tritt, 4- oder 5-Pyrazolincarbonsäure,



liefern. In der vorstehenden 18. Mittheilung über Diazomethan ist gezeigt worden, dass aus Crotonsäure und Diazomethan nur ein einziges Product,



¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 227, 229).

²⁾ 19. Mittheilung über Diazomethan.