

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.

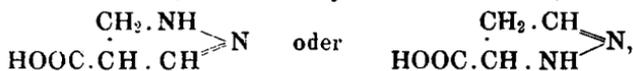
Der oben beschriebene Aethylester und das 4-Methylpyrazol sind von dem Privatassistenten des Einen von uns, Hrn. E. v. Krafft, dargestellt worden.

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

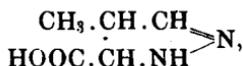
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(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.

entsteht, in welchem der vom Diazomethan stammende Kohlenstoff mit dem β -Kohlenstoffatom der Säure verbunden ist.

Die Untersuchung der Acrylsäure und Zimmtsäure hat bezüglich der daraus entstehenden Pyrazolinderivate zu einem ganz ähnlichen Resultat geführt, indem auch diese Säuren nur je ein einziges Additionsproduct liefern.

Aus Acrylsäure entsteht Pyrazolin-3(5)-carbonsäure, aus Zimmtsäure 4-Phenylpyrazolin-3(5)-carbonsäure,



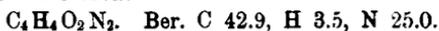
Daraus folgt, dass das Kohlenstoffatom des Diazomethans sich wie bei den Crotonsäuren mit dem β -Kohlenstoffatom der ungesättigten Säure verbunden hat.

Die von E. Buchner ausgeführten Additionen von Diazoessigester an Acrylsäure¹⁾ und Zimmtsäure²⁾ verlaufen nach derselben Regel.

3(5)-Pyrazolcarbonsäure aus Acrylsäure.

Je 4 g Acrylsäuremethylester wurden in die abgekühlte ätherische Diazolösung aus je 10 ccm Nitrosomethylurethan gegossen. Nach einer Stunde ist die Reaction beendet. Da das Product keine besondere Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde bei niedriger Temperatur durch Zutropfenlassen von je 8 g Brom oxydirt. Der Niederschlag wurde ohne Weiteres durch Kochen mit concentrirter Salzsäure verseift, und schliesslich aus Wasser, oder besser verdünnter Salzsäure, umkrystallisirt. Ausbeute gut.

Sternförmig gruppirte Prismen, die bei 211—213^o schmelzen und sich bald darauf zersetzen.



Die Constitution der Säure folgt aus ihrer Identität mit der von E. Buchner und Papendieck³⁾, später von L. Knorr und Macdonald⁴⁾ beschriebenen 3(5)-Pyrazolcarbonsäure.

4-Phenylpyrazolin-5-carbonsäuremethylester aus Zimmtsäure.

Je 8 g feingepulverter Zimmtsäuremethylester wurden in die aus 10 ccm Nitrosomethylurethan bereitete Diazolösung eingetragen. Die Reaction verläuft prompt, und das Reactionsproduct ist nach einigen Stunden auskrystallisirt. Ausbeute fast quantitativ.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 233.

²⁾ E. Buchner u. Dessauer, diese Berichte 26, 259; vergl. L. Knorr, diese Berichte 28, 688.

³⁾ Ann. d. Chem. 273, 237.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 279, 231.

Farblose Prismen aus heissem Alkohol, Aceton oder Benzol. Fast unlöslich in Wasser. Schmp. 128°.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 64.7, H 5.9, N 13.7.
Gef. » 64.5, » 6.0, » 13.7.

4-Phenylpyrazol-5-carbonsäuremethylester.

6 g der vorstehenden Verbindung wurden in Chloroformlösung mit 4.8 g Brom versetzt. Der nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde mit Sodalösung gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5 g.

Kleine Prismen, schwer löslich in Alkohol, Aceton, noch schwerer in Chloroform. Schmp. 188—190°.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 65.3, H 4.9, N 13.8.
Gef. » 65.3, » 5.1, » 14.3.

4-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäure.

Entsteht aus vorstehendem Ester bei kurzem Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Gegenwart von etwas Wasser. Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Chloroform.

Krystallisierte aus verdünnter Salzsäure in feinen Blättchen, die bei 251—253° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. C 63.8, H 4.3, N 14.9.
Gef. » 63.5, » 4.3, » 14.9.

Die Constitution der drei beschriebenen Verbindungen folgt aus der Identität der zuletzt genannten Säure mit der von L. Knorr¹⁾ beschriebenen 4-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäure.

Wie diese, zerfällt sie bei ihrem Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 4-Phenylpyrazol²⁾ vom Schmp. 228°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 700.

²⁾ Buchner u. Dessauer, diese Berichte 26, 260. Vergl. Sjollem, Ann. d. Chem. 279, 254.