

Es sei noch hervorgehoben, dass die drei vorstehend beschriebenen Verbindungen sich beim einstündigen Kochen mit Amylalkohol nicht im geringsten verändert haben.

Trotz der Verschiedenheit der Schmelzpunkte und der Krystallformen glauben wir auf Grund der Verseifungszahl und der bei den Elementaranalysen erhaltenen Zahlen, das aus Schweinefett abgechiedene Glycerid als Palmitodistearin betrachten zu dürfen. Während aber die aus Rinds- und Hammel-Fett abgechiedenen Glyceride mit dem α -Palmitodistearin von Guth identisch sind, würde dann hier das isomere, bis jetzt noch nicht synthetisch dargestellte β -Palmitodistearin vorliegen. Hierüber wird die Synthese des β -Palmitodistearins, sowie die Untersuchung der aus den gemischten Glyceriden abgechiedenen Fettsäuren Aufschluss geben.

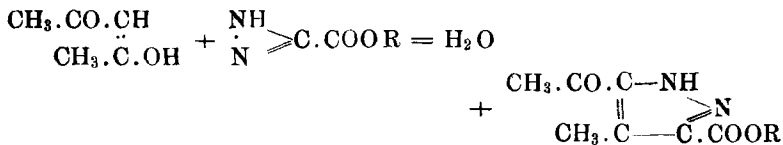
Schon durch die vorstehenden Mittheilungen ist aber wohl der Beweis dafür erbracht, dass die von Hansen aus Rinds- und Hammel-Talg abgechiedene und als Palmitodistearin bezeichnete Substanz keine einheitliche Verbindung gewesen ist, und wir dürfen deshalb die Priorität für die Darstellung dieses gemischten Glycerides aus thierischen Fetten für uns in Anspruch nehmen.

Technisch-chemisches Laboratorium der Universität Basel.

219. August Klages und A. Rönneburg: Synthese von
Pyrazolen aus 1,3-Diketonen und Diazoessigestern.

(Eingegangen am 31. März 1903.)

Diazoessigester ist befähigt, sich mit Acetylaceton in alkalischer Lösung zu 4-Methyl-3-aceto-pyrazol-5-carbonsäureester zu condensiren:



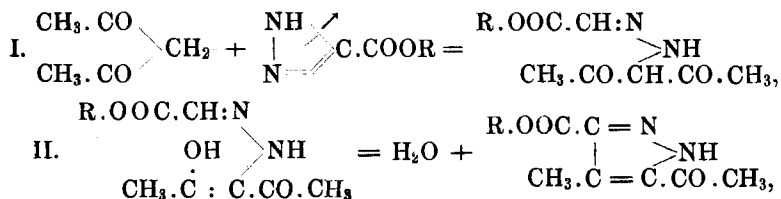
Die Constitution des Esters ergab sich, wie von Klages¹⁾ nachgewiesen wurde, aus der Ueberführbarkeit in 4-Methylpyrazoldicarbonensäure bezw. in das von H. von Pechmann entdeckte 4-Methylpyrazol.

Der Ester ist neuerdings von Ludwig Wolff²⁾ auf einem anderen Wege aus Acetessigester und dem Anhydrid des Diazoacetyl-

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 387 [1902].

2) Ann. d. Chem. 325, 178.

acetons erhalten worden. Wolff hält es nach seinen bei den Diazoanhydriden gemachten Erfahrungen für möglich, dass die Bildung des von Klages erhaltenen Pyrazolderivates unter Aufspaltung des ringförmigen Diazoessigestes, also über ein Hydrazon, etwa im Sinne der Gleichung:

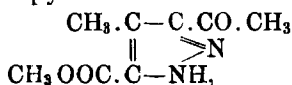


vor sich gehe.

Dieser Ansicht widerspricht die Beobachtung von Hantzsch¹⁾, dass gerade der Diazoessigeste sich selbst durch starke Alkalien nicht zu einem Methanazohydrate, $\text{R} \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$, aufspalten lässt, sondern in ein isomeres cyclisches Gebilde, das des Isodiazomethans, übergeht. Da die zur Condensation benutzte 1 $\frac{1}{2}$ -procentige, schwache Natronlauge höchstens eine vorübergehende Umlagerung in den Isodiazoessigeste bewirken konnte, das Natriumsalz des Isodiazoessigestes²⁾ sich aber zur Ausführung der Condensation nicht befähigt erwies³⁾, so war dies der Grund, weshalb von Klages die Reaction als ein der Curtius-Buchner'schen Pyrazolinsynthese analoger Vorgang aufgefasst wurde. —

Wir haben den Ester und seine Derivate jetzt eingehender studirt.

4-Methyl-3-acetopyrazol-5-carbonsäuremethylester,



entsteht wie der bereits beschriebene Aethylester aus Acetylaceton und diazoessigsäurem Methyl in verdünnter alkalischer Lösung. Der Ester ist leicht löslich in Alkalien und bildet mit concentrirten Alkalien feste, krystallisirte Salze, aus denen er auf Zusatz von Säuren unverändert ausfällt. Aus Alkohol oder aus heissem Wasser krystallisirt er in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 152°. Durch alkoholische Kalilauge wird er zu 4-Methyl-3-acetopyrazol-5-carbonsäure (Schmp. 233°) verseift.

0.1272 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 752 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.45.

¹⁾ Diese Berichte 35, 899 [1902].

²⁾ Diese Berichte 34, 2506 [1901].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 389.

4-Methyl-3-aceto-pyrazol-5-carbonsäureäthylester.

Das *Phenylhydrazon* bildet sich leicht beim Stehenlassen oder gelindem Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Die beim Abdampfen des Alkohols zurückbleibenden Krystalle wurden mit Aether gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwer löslich in Ligroin und Benzol.

0.1138 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{15}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 19.58. Gef. N 19.84.

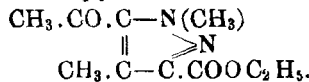
Das *Semicarbazon* scheidet sich nach einigen Tagen in Form langer, farbloser Nadeln ab, wenn man die alkoholische Lösung des Esters mit einem Ueberschuss von Semicarbazidchlorhydrat und essigsaurem Natrium stehen lässt. Das Semicarbazon ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt daraus mit 4 Mol. Krystallwasser. Es schmilzt bei 220—221° zu einer klaren Flüssigkeit und ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.1004 g Sbst.: 19.3 ccm N (19°, 755 mm). — 0.0878 g Sbst.: 0.0189 g Wasserverlust bei 105°.

$C_{10}H_{15}N_5O_3 + 4H_2O$. Ber. N 21.57, $(H_2O)_4$ 22.14.

Gef. » 21.95, » 21.64.

1,4-Dimethyl-3-aceto-pyrazol-5-carbonsäureäthylester,



Zur Alkylierung des 4-Methylacetopyrazolcarbonsäureesters eignet sich ganz besonders das Alkalisalz, das sich leicht beim Schütteln des fein zerriebenen Esters mit concentrirter Natronlauge bildet. Die sich abscheidenden, feinen Nadeln wurden auf Thon abgepresst und direct verwandt.

5 g des Natriumsalzes wurden mit 4 g Jodmethyl in alkoholischer Lösung unter Rückfluss gekocht. Die von den anorganischen Salzen abfiltrirte Lösung wurde in Wasser gegossen, und die abgeschiedenen farblosen Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 80—81°.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Wasser.

0.1118 g Sbst.: 13.3 ccm N (23°, 754 mm).

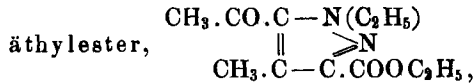
$C_{10}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.30.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird der Ester zu der *1,4-Dimethyl-3-aceto-pyrazol-5-carbonsäure* verseift. Farblose Nadeln aus Wasser. Schmp. 185—186°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol, Ligroin und in Wasser.

0.1021 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 753 mm).

C₈H₁₀O₃N₂. Ber. N 15.38. Gef. N 15.44.

1-Aethyl-4-methyl-3-aceto-pyrazol-5-carbonsäure-



entsteht ganz analog beim Behandeln des Natriumsalzes mit Jodäthyl. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser scheidet sich dieser Ester als farbloses, sofort erstarrendes Oel ab. Glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer löslich in Wasser.

0.1075 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 735 mm).

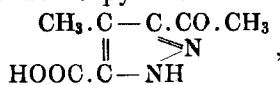
C₁₁H₁₆O₃N₂. Ber. N 12.50. Gef. N 12.79.

Die aus dem Ester durch Verseifung mit alkoholischem Kali dargestellte 1-Aethyl-4-methyl-3-aceto-pyrazol-5-carbonsäure schmolz bei 167—168°. Sie bildet kleine, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind.

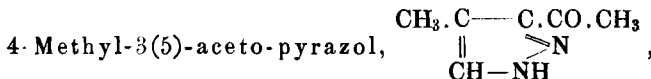
0.0571 g Sbst.: 7.3 ccm N (21.5°, 753 mm).

C₉H₁₂O₃N₂. Ber. N 14.29. Gef. N 14.38.

Die 4-Methyl-3-aceto-pyrazol-5-carbonsäure,



hat L. Wolff¹⁾ durch Verseifen ihres Esters ebenfalls erhalten, Schmp. 233° (Wolff 235°), und durch energische Oxydation in Pyrazoltricarbonsäure übergeführt. Die als Zwischenphase entstehende 4-Methylpyrazol-3,5-dicarbonsäure ist s. Z. von Klages zur Ueberführung in 4-Methylpyrazol benutzt worden. Wir haben die nur kurz beschriebene Säure in grösserer Menge dargestellt und sie aus Wasser in Form langer Nadeln erhalten, die in Uebereinstimmung mit den Angaben von Wolff sich bei 308° bräunen und bei 313° unter Aufschäumen schmelzen (Wolff 315°). Die übrigen Eigenschaften der Säure sind von L. Wolff an der citirten Stelle treffend gekennzeichnet.



bildet sich bei trockner Destillation von methylacetopyrazol-carbonsaurem Silber im Vacuum. Es destillirt unter 26 mm Druck bei 160—161° als ein fast farbloses Oel über, das beim Abkühlen erstarrt. Methylacetopyrazol ist leicht löslich in Alkohol, Aether und

¹⁾ loc. cit.

Wasser, schwer löslich in Benzol und Ligroin, schmilzt bei 102–103° und zeigt ausgesprochene Ketonreactionen.

0.0795 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 746 mm).

$C_6H_8ON_2$. Ber. N 22.58. Gef. N 22.46.

Das *Phenylhydrazon* bildet sich in alkoholischer Lösung beim Stehenlassen in der Kälte, fällt auf Zusatz von Wasser aus und ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln, Schmp. 135–136°.

0.0744 g Sbst.: 17.5 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{12}H_{14}N_4$. Ber. N 26.17. Gef. N 26.48.

Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung geht 4-Methylacetylpyrazol in die von H. von Pechmann¹⁾ dargestellte 4-Methylpyrazolcarbonsäure, Schmp. 218–220°, über, deren Aethylester den richtigen Schmp. 156–158° zeigte.

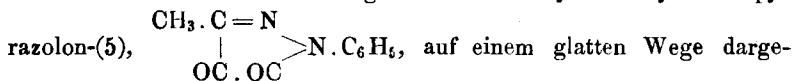
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

220. Franz Sachs und Petre Becherescu: Ueber Keto-pyrazolone. II. 1.3-Diphenylpyrazolindion-(4.5).

[Aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1903.)

Vor einem Jahre hatten F. Sachs und H. Barschall²⁾ das von Knorr und Pschorr³⁾ aufgefundene 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolon-(5),



richtung der 4-Ketogruppe besitzt als dieses. Wir konnten an diese

¹⁾ Diese Berichte 33, 3593 [1900].

²⁾ Pschorr, Inaug.-Diss. Jena 1894; vergl. Ann. d. Chem. 238, 194.

³⁾ Diese Berichte 35, 1437 [1902].