

95. K. v. Auwers und H. Hollmann:
Über die Isomerie-Verhältnisse in der Pyrazol-Reihe, VI:
Über Alkylderivate der 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure und des
3(5)-Methyl-pyrazols¹.

(Eingegangen am 12. Januar 1926.)

Bei der Alkylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols nach verschiedenen Methoden hatte man stets nur eine Art von Dialkyl-pyrazolen erhalten, die man auf Grund einer Reihe synthetischer Versuche als 1,3-Derivate ansah. Die 1,5-Isomeren schienen unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht zu entstehen oder sich sofort in die 1,3-Verbindungen umzulagern²). In bemerkenswertem Gegensatz dazu stand die Tatsache, daß von den Alkylderivaten des 3,5-Methyl-chlor-pyrazols gerade diejenigen durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet sind, in denen sich 2 Alkyle in Nachbarstellung befinden, während die 1,3-Dialkyl-5-chlor-pyrazole zwar auch bestehen, aber weniger begünstigte Gebiete darstellen³).

Da es darnach den Anschein hatte, daß durch den Eintritt eines negativen Substituenten in den Pyrazol-Ring die Beständigkeitsverhältnisse in diesem System tiefgehend verändert werden, galt es festzustellen, ob jeder derartige Substituent in beliebiger Stellung eine gleiche oder ähnliche Wirkung ausübe. Unter den zu diesem Zweck im hiesigen Laboratorium begonnenen Untersuchungen beschäftigt sich eine mit der 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure, deren Studium ein besonderes Interesse bot. Gelang es nämlich durch Alkylierung dieser Substanz 1,3- und 1,5-Dialkylderivate einer Pyrazol-carbonsäure zu erhalten, so war es nicht ausgeschlossen, daß bei der Abspaltung von Kohlendioxyd aus diesen Verbindungen die beiden Alkyle in ihren jeweiligen Stellungen verblieben, und man auf diesem Wege zu den bisher vergeblich gesuchten 1,5-Dialkyl-pyrazolen gelangen würde. Allerdings erschien es nach den bisherigen Erfahrungen wahrscheinlicher, daß wiederum als einzige Endprodukte die beständigen 1,3-Derivate auftreten würden.

Die Versuche nahmen einen unerwarteten Verlauf und zwangen zu einer Nachprüfung der früheren Arbeit, die auch deswegen erforderlich war, weil durch neuere Beobachtungen die Stichhaltigkeit der früheren Konstitutionsbeweise erschüttert wurde⁴). Über diese Untersuchungen wollten wir erst nach deren völligem Abschluß berichten; da uns aber Hr. Rojahn freundlichst davon in Kenntnis setzte, daß er zum Teil mit ähnlichen Arbeiten beschäftigt sei, teilen wir im Einverständnis mit ihm schon heute einige der

¹) 3.—5. Mitteilung: J. pr. [2] **110**, 153 [1925].

²) Auwers und Broche, B. **55**, 3880 [1922].

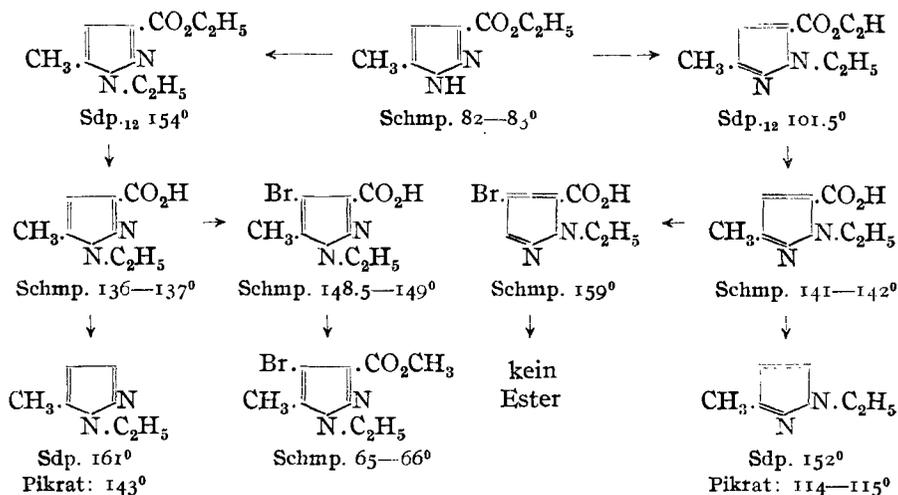
³) Rojahn, B. **55**, 2959 [1922]; Auwers und Niemeyer, J. pr. [2] **110**, 153 [1925].

⁴) vergl. Auwers und Ottens, B. **58**, 2076 [1925].

neuen Ergebnisse mit, zumal eine baldige Berichtigung dessen, was sich von den früheren Ansichten als irrtümlich herausgestellt hat, auch im Interesse der Arbeiten anderer Forscher liegt.

Kocht man den 3.5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-äthylester in absol. Alkohol mit Natriumäthylat und Äthyljodid, so entstehen 2 isomere *N*-Äthyl-methyl-pyrazol-carbonsäure-ester, die sich leicht durch fraktionierte Destillation trennen lassen, da unter 12 mm Druck der eine bei 101.5–102°, der andere bei 154° siedet. Von dem höher siedenden Produkt erhält man regelmäßig 2–3-mal so viel als von dem niedriger siedenden. Die durch Verseifung aus diesen Estern erhältlichen Säuren schmelzen bei 141–142°, bzw. 136–137° und gehen bei höherer Temperatur in 2 verschiedene *N*-Äthyl-methyl-pyrazole über. Die eine dieser beiden Basen – aus der Säure vom Schmp. 141–142° – siedet unter gewöhnlichem Druck bei 152° und bildet ein Pikrat vom Schmp. 114–115°; sie war bisher noch nicht bekannt. Der Siedepunkt der isomeren Base liegt bei 161°, ihr Pikrat schmilzt bei 143°; diese Substanz ist identisch mit dem bereits früher beschriebenen Methyl-äthyl-pyrazol.

Um die Lage der Substituenten in all diesen Verbindungen festzustellen, verwandelte man die beiden Säuren in ihre 4-Bromderivate und behandelte diese mit 3-proz. methylalkohol. Salzsäure in der Wärme. Nur das Bromierungsprodukt der Säure vom Schmp. 136–137°, das bei 149° schmilzt, lieferte hierbei einen Ester (Schmp. 65–66°); die isomere Säure vom Schmp. 150° blieb völlig unverändert. Daraus folgt nach bekannten Gesetzmäßigkeiten, daß die erste Säure nur einen, die andere aber zwei Substituenten in Nachbarstellung zum Carboxyl enthält, und daraus ergibt sich für die Struktur und den Zusammenhang der einzelnen Körper das folgende Schema, in dem nur die Stellung des Imido-Wasserstoffs im Ausgangsmaterial einseitigen willkürlich angenommen ist.



Das bekannte *N*-Äthyl-methyl-pyrazol ist somit nicht das 1.3-, sondern das 1.5-Derivat.

Eine vollkommene Bestätigung dieses Befundes erbrachte eine zweite Versuchsreihe, bei der man das Ausgangsmaterial zunächst methylierte

und darauf entsprechend weiter verarbeitete. Die Einzelheiten sind aus dem zweiten Teil dieser Mitteilung zu entnehmen; hier sei nur bemerkt, daß als Endprodukte zwei Dimethyl-pyrazole erhalten wurden, von denen das als 1,5-Derivat (Sdp. 153⁰) erkannte mit dem früheren vermeintlichen 1,3-Dimethyl-pyrazol identisch war, denn sein Pikrat schmolz für sich und in Mischung mit dem auf anderem Wege dargestellten Präparat bei 172⁰. Das neu aufgefundene, wahre 1,3-Derivat siedet dagegen bei 136⁰ und liefert ein Pikrat vom Schmp. 137⁰.

Mit der Feststellung, daß auch die Dialkyl-pyrazole ohne sonstige Substituenten in 1,3- und 1,5-Formen vorkommen können, verliert diese Körpergruppe die Sonderstellung, die sie bisher einzunehmen schien. Jedoch bleibt, soweit es sich im Augenblick übersehen läßt, die Tatsache bestehen, daß bei der Bildung dieser Verbindungen in gewissen Fällen Verschiebungen von Alkylen stattfinden können. Die sichere Ermittlung der Struktur der einzelnen Substanzen wird vielfach dadurch erschwert, daß der Verlauf der Umsetzung von Hydrazinen mit ungesättigten Aldehyden und Ketonen und deren Derivaten, wie sich immer deutlicher herausstellt, von einer ganzen Anzahl Faktoren abhängt, und das wichtige Hilfsmittel der Analogie bei der Deutung der Reaktionen nicht selten versagt. Es sollen daher sämtliche in der früheren Arbeit angeführten synthetischen Versuche nachgearbeitet und durch weitere ergänzt werden, desgleichen die Versuche über die direkte Alkylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols. Vorweg sei nur mitgeteilt, daß nach den neuesten Beobachtungen zwar die eine Form eines Dialkyl-pyrazols vor der anderen begünstigt sein kann, aber anscheinend regelmäßig beide Arten bestehen können.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial, der 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-äthylester, wurde nach der Vorschrift von Knorr⁵⁾ in guter Ausbeute und mit dem angegebenen Schmp. 82–83⁰ erhalten. Ein Pikrat bildet der Körper unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht.

Zur Äthylierung kochte man den Ester mit der äquivalenten Menge Natrium und 1 $\frac{1}{2}$ Mol. Äthylbromid in absol. Alkohol unter Quecksilberverschluß auf dem Wasserbad bis zur neutralen Reaktion, was etwa 2 Stdn. dauerte. Nach der üblichen Aufarbeitung rektifizierte man das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck; nach 3-maliger Destillation waren die isomeren Äthylderivate in der Regel rein; die Zwischenfraktion war verhältnismäßig gering. Beispielsweise erhielt man aus 55 g Ausgangsmaterial 15,5 g einer Fraktion vom Sdp. 101,5⁰ (12 mm) und 40 g einer Fraktion vom Sdp. 154⁰ (12 mm); das entspricht einer Gesamtausbeute an reinen Produkten von 85% der Theorie.

Die höher siedende Substanz ist der 1-Äthyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester, ein dickflüssiges, wasserhelles Öl von charakteristischem Geruch, das auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt — bei etwa 285⁰⁶⁾ — siedet. Löst sich in konz. Salzsäure und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ab. Ein Pikrat konnte nicht gewonnen werden.

$$d_4^{20} = 1.079; n_{D16}^{20} = 1.4922.$$

0.1651 g Subst.: 23.4 ccm N (22⁰, 743.5 mm). — C₉H₁₄O₂N₂. Ber. N 15.4. Gef. N 15.6.

⁵⁾ A. 279, 219 [1894].

⁶⁾ Diese Siedepunkte wurden nicht genau bestimmt.

Der isomere 1-Äthyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester sieht ebenso aus, riecht ähnlich und siedet unter gewöhnlichem Druck bei ungefähr 235⁰). Er wird von verd. Salzsäure aufgenommen, ist also stärker basisch.

$$d_4^{20} = 1.040; n_{D_0}^{20} = 1.4768.$$

0.2318 g Sbst.: 32.6 ccm N (23⁰, 742 mm). — C₉H₁₄O₂N₂. Ber. N 15.4. Gef. N 15.4.

Als man eine Lösung äquimolekularer Mengen Ester und Pikrinsäure eindunsten ließ, hinterblieb ein Pikrat vom Schmp. 67—68⁰, das jedoch beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Ligroin in seine Komponenten zerfiel. Dagegen ließ es sich durch Wasser aus Methylalkohol ausfällen und schmolz dann konstant bei 68—69⁰.

1-Äthyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure.

Der zugehörige Ester wurde durch 1/2-stdg. Kochen mit 15-proz. alkohol. Kalilauge verseift. Auf Zusatz von Salzsäure fiel die Säure als weißes Pulver aus, das aus Wasser oder Benzol umkrystallisiert werden konnte. Kleine Körnchen vom Schmp. 136—137⁰. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Benzol. Wird von konz. Salzsäure aufgenommen und durch Wasser wieder abgeschieden.

0.1018 g Sbst.: 0.2032 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.0438 g Sbst.: 7.1 ccm N (20⁰, 748 mm).

C₇H₁₀O₂N₂. Ber. C 54.5, H 6.5, N 18.2. Gef. C 54.4, H 6.5, N 18.2.

Zur Darstellung des 4-Bromderivates gab man zu einer Lösung der Säure in Eisessig die berechnete Menge Brom, dampfte auf dem Wasserbad ein und krystallisierte den Rückstand mehrfach aus Aceton und etwas Wasser um. Weiße Nadeln vom Schmp. 148.5—149⁰. Leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Wasser, Äther und Benzol.

0.1104 g Sbst.: 0.0892 g AgBr. — C₇H₉O₂N₂Br. Ber. Br 34.3. Gef. Br 34.4.

Zur Veresterung ließ man eine Lösung von 2 g der bromierten Säure in 80 ccm 3-proz. methylalkohol. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß sieden, dampfte darauf den größten Teil des Alkohols ab, versetzte mit Wasser, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelte die Lösung mit Soda durch und verdampfte den Äther. In die Sodalösung war nichts hineingegangen; die Säure war also vollkommen in ihren Methylester verwandelt. Dieser war anfangs ölig, erstarrte aber beim Verreiben mit ein paar Tropfen absol. Äther und ließ sich aus Ligroin vom Sdp. 70—80⁰ umkrystallisieren. Weiße Nadeln vom Schmp. 65—66⁰. Kann auch aus heißem Wasser umkrystallisiert werden.

0.1280 g Sbst.: 0.0980 g AgBr. — C₈H₁₁O₂N₂Br. Ber. Br 32.4. Gef. Br 32.6.

1-Äthyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure.

Wurde wie die isomere Säure dargestellt und gleichfalls aus Wasser oder Benzol umkrystallisiert. Weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 141—142⁰. Ein Gemisch der beiden Säuren schmolz bei etwa 120⁰. Besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die isomere Säure.

0.1122 g Sbst.: 0.2248 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.0832 g Sbst.: 13.5 ccm N (20⁰, 748 mm).

C₇H₁₀O₂N₂. Ber. C 54.5, H 6.5, N 18.2. Gef. C 54.6, H 6.5, N 18.2.

Bei der Darstellung des 4-Bromderivates der Säure erhielt man nach dem Eindampfen zuerst das bromwasserstoffsäure Salz dieser Substanz, das nach dem Verreiben mit heißem Benzol bei 194⁰ schmolz. Man zersetzte

es durch Wasser und krystallisierte die Säure aus wäßrigem Aceton um. In Äther und Benzol sehr schwer löslich.

0.1100 g Sbst.: 0.0890 g AgBr. — $C_7H_9O_2N_2Br$. Ber. Br 34.3. Gef. Br 34.4.

Da die gebromte Säure beim Kochen mit 3-proz. methylalkohol. Salzsäure unverändert blieb, leitete man in ihre siedende methylalkohol. Lösung 5 Stdn. Chlorwasserstoff ein. Aber auch unter diesen Bedingungen entstand keine Spur eines Esters.

1-Äthyl-5-methyl-pyrazol.

5 g Säure vom Schmp. 137° erhitzte man in einem kleinen Siedekolben mit schräg aufwärts gerichtetem Abflußrohr so lange über ihren Schmelzpunkt, bis kein Kohlendioxyd mehr entwickelt wurde, was nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. der Fall war. Das entstandene Pyrazol, dessen Menge 3.8 g betrug, siedete konstant bei 161° (Faden ganz im Dampf) und gab ein Pikrat, das bei 142–143° schmolz. Mit dem früher dargestellten, bei 141° schmelzenden Pikrat des vermeintlichen 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols gab die Substanz keine Schmelzpunktsdepression. Die frühere Angabe für den — unkorrigierten — Siedepunkt der Base (152°) ist zu niedrig.

$d_4^{20} = 0.951$; $n_{D_0}^{20} = 1.4741$.

1-Äthyl-3-methyl-pyrazol.

Wurde entsprechend aus der Säure vom Schmp. 142° gewonnen. Sdp. 152°. Wasserhelles Öl von charakteristischem Geruch; in Wasser leicht löslich, wie das Isomere.

$d_4^{20} = 0.936$; $n_{D_0}^{20} = 1.4675$.

0.0683 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 746 mm). — $C_6H_{10}N_2$. Ber. N 25.5. Gef. N 25.7.

Das Pikrat ist in Alkohol und Äther leichter löslich als das Salz des 1.5-Derivates und bildet ein hell-citronengelbes Pulver vom Schmp. 114.5–115.5°. Auf dem Wasserbad zersetzt es sich allmählich, während das isomere Pikrat beständig ist.

Die Methylierung des 3.5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-äthylesters wurde mit Natriummethylat und Jodmethyl in Methylalkohol durchgeführt. Auch in diesem Fall ließ sich das Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation leicht in 2 Bestandteile trennen: unter 11 mm Druck siedete der eine bei 91°, der andere bei 144°. Dieser erstarrte zu einer festen Krystallmasse, die bei 72° schmolz.

Die Analysen ergaben, daß bei dem Prozeß nicht nur Methyl in den Kern eingetreten war, sondern daß gleichzeitig das Äthyl der Säuregruppe durch Methyl ersetzt worden war; es lagen also Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-methylester vor. Die feste Substanz, das 1.5-Dimethyl-derivat, ein weißes, krystallinisches Pulver, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Verreiben mit Ligroin konstant bei 71.5–72.5°. Leicht löslich in Äther, mäßig in Benzol.

0.1046 g Sbst.: 16.9 ccm N (16.5°, 747 mm). — $C_7H_{10}O_2N_2$. Ber. N 18.2. Gef. N 18.4.

Das 1.3-Dimethyl-derivat ist ein dickflüssiges, wasserhelles Öl.

0.0918 g Sbst.: 15.2 ccm N (17°, 747 mm). — $C_7H_{10}O_2N_2$. Ber. N 18.2. Gef. N 18.2.

1.5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure.

Wurde durch Verseifung des festen Esters gewonnen und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, weiße Krystalle vom Schmp. 175–176°. Mäßig löslich in Eisessig, sehr schwer in Wasser.

0.0600 g Subst.: 10.6 ccm N (21°, 755 mm). — $C_6H_8O_2N_2$. Ber. N 20.0. Gef. N 19.9.

Das in der üblichen Weise dargestellte 4-Bromderivat ist ein weißes, krystallines Pulver, das bei 194—195° schmilzt. Zur Reinigung wurde es erst aus alkalischer Lösung ausgefällt und dann aus Wasser umkrystallisiert.

0.0913 g Subst.: 0.0788 g AgBr. — $C_6H_7O_2N_2Br$. Ber. Br 36.5. Gef. Br 36.7.

Beim Erhitzen mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure ging die gebromte Säure vollständig in ihren Methylester über, der sich aus Ligroin vom Sdp. 70—80° umkrystallisieren ließ. Weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 79°.

0.1097 g Subst.: 0.0886 g AgBr. — $C_7H_9O_2N_2Br$. Ber. Br 34.3. Gef. Br 34.4.

1.3-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure.

Das durch Verseifung des Esters gewonnene Rohprodukt wurde mit Wasser ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, weiße Krystalle vom Schmp. 207°. Mäßig löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

0.0484 g Subst.: 8.65 ccm N (21°, 755 mm). — $C_6H_8O_2N_2$. Ber. N 20.0. Gef. N 20.1.

Das durch Bromierung in Eisessig dargestellte 4-Bromderivat reinigte man durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Weißes Pulver vom Schmp. 232°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser.

0.1000 g Subst.: 0.0864 g AgBr. — $C_6H_7O_2N_2Br$. Ber. Br 36.5. Gef. Br 36.8.

1.5-Dimethyl-pyrazol.

Wurde aus der Säure vom Schmp. 175° durch Abspaltung von Kohlendioxyd in quantitativer Ausbeute gewonnen. Das Präparat siedete höher, als früher angegeben wurde, nämlich bei 153° (Faden ganz im Dampf), statt 142° (unkorr.). Jowett und Potter⁷⁾ fanden den Siedepunkt bei 148°. Das Pikrat schmolz, in Übereinstimmung mit dem früheren Befund, bei 172°.

Die Base wurde vollständig analysiert.

0.1076 g Subst.: 0.2459 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.0650 g Subst.: 16.8 ccm N (15°, 735 mm).

$C_6H_8N_2$. Ber. C 62.4, H 8.4, N 29.2. Gef. C 62.3, H 8.5, N 29.1.

1.3-Dimethyl-pyrazol.

Wurde aus der Säure vom Schmp. 207° durch 1-stdg. Erhitzen auf 225° gleichfalls in quantitativer Ausbeute erhalten.

Wasserhelles Öl von charakteristischem Geruch, das bei 136° siedet. Gleichfalls leicht löslich in Wasser.

0.0805 g Subst.: 0.1837 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.0956 g Subst.: 24.5 ccm N (17°, 752 mm).

$C_6H_8N_2$. Ber. C 62.4, H 8.4, N 29.2. Gef. C 62.2, H 8.5, N 29.3.

Pikrat: Kleine, glänzende, citronengelbe Kryställchen, die bei 137° schmelzen. Leichter löslich in Alkohol und Äther als das Pikrat des 1.5-Derivates.

1.5-Dimethyl-4-brom-pyrazol.

Um zu diesem Körper zu gelangen, erhitzte man die entsprechende gebromte Säure vom Schmp. 195° unter vermindertem Druck längere Zeit über ihren Schmelzpunkt. Das dabei erhaltene Destillat erstarrte zu sternförmigen Kryställchen, die bei 38.5—39.5° schmolzen. Mehrfaches Auflösen in verd. Salzsäure und Wiederausfällen mit Natronlauge änderte nichts an

⁷⁾ Soc. 83, 468 [1903].

dem Schmelzpunkt. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, sehr schwer dagegen in niedrigsiedendem Ligroin und Wasser.

0.0913 g Sbst.: 12.8 ccm N (14°, 740 mm). — $C_5H_7N_2Br$. Ber. N 16.0. Gef. N 16.0.

Das Pikrat der Base fällt auch aus stark verdünnter ätherischer Lösung sofort aus und läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Grünstichig hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 122—122.5°.

Dasselbe Brom-dimethyl-pyrazol wurde gewonnen, als man das oben beschriebene 1,5-Dimethyl-pyrazol — aus der Carbonsäure — in Eisessig mit Brom behandelte. Beim Eindunsten der Lösung hinterblieb das bromwasserstoffsäure Salz, das nach dem Verreiben mit heißem Benzol bei 125—126° schmolz. Man setzte daraus die Base in Freiheit, nahm in Äther auf und fügte Pikrinsäure hinzu: das ausfallende Pikrat schmolz für sich und gemischt mit dem anderen Präparat bei 122°.

1.3-Dimethyl-4-brom-pyrazol.

Wurde analog dem Isomeren aus der zugehörigen Säure vom Schmp. 232° dargestellt. Leichtbewegliches, farbloses Öl, das unter 10 mm Druck konstant bei 75° siedet. Leicht mischbar mit den gewöhnlichen organischen Mitteln.

0.1138 g Sbst.: 15.9 ccm N (14°, 740 mm). — $C_5H_7N_2Br$. Ber. N 16.0. Gef. N 15.9.

Das Pikrat ist in Äther viel löslicher als das Isomere und scheidet sich daher erst aus konzentrierter Lösung beim Kratzen aus. Hellgelbes, krystallinisches Pulver, das bei 116° schmilzt.

Auch diese Verbindung wurde andererseits durch Bromierung des entsprechenden Pyrazols gewonnen und mit Hilfe ihres Pikrats identifiziert.

Marburg, Chemisches Institut.

96. C. A. Rojahn: Über die Isomerie-Verhältnisse in der Pyrazol Reihe.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 19. Februar 1926.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ hatte ich gezeigt, daß bei der Alkylierung des Methyl-chlor-pyrazols stets zwei isomere Dimethyl-chlor-pyrazole entstehen. Da diese Beobachtungen sich nicht mit den bisherigen Anschauungen deckten, wonach sich bei der Alkylierung nur die 1,3-Dimethyl-derivate als konstitutionell bevorzugte bilden sollten²⁾, mußte man zu der Ansicht kommen, daß der Eintritt des negativen Cl-Substituenten die Stabilitätsverhältnisse im Pyrazol-Kern wesentlich beeinflusse. Ich hatte Hrn. v. Auwers seinerzeit die Bearbeitung dieses Gebietes überlassen, geriet aber in letzter Zeit ohne meine Absicht doch wieder in seine Interessensphäre.

In der Absicht, die Rosenmundsche Aldehyd-Synthese auf die in 1-Stellung unsubstituierten und die 1-Alkyl-pyrazol-carbonsäuren zu übertragen, methylierte ich zum Teil in Gemeinschaft mit Hrn. H. E. Kühling³⁾ verschiedene Pyrazol-3-, -4- und -5-carbonsäuren und erhielt in allen Fällen, in denen infolge der Anordnung der übrigen Substituenten überhaupt die Möglichkeit hierzu bestand, je zwei isomere Säuren. Es war also nach den oben gestreiften Anschauungen anzunehmen, daß wiederum

¹⁾ B. 55, 2959 ff. [1922]; C. 1923, I 439.

²⁾ B. 55, 3880 [1922]; C. 1923, I 436.

³⁾ Im Versuchsteil durch (K.) bezeichnet.