

stoff-haltigen Formylester. Um die Verbindung analysenrein zu erhalten, versetzt man das unverdünnte Destillat mit etwas feingepulvertem Ferrocyankalium. Nach 48 Stdn. wird die Formylverbindung in Äther gelöst und vom Bodenkörper abfiltriert. Nunmehr destilliert der Ester unter 9 mm Druck bei 57–59° (F. i. D., Ölbad-Temp. 70°) farblos und analysenrein über. $n_D^{20} = 1.4612$; $d_4^{20} = 1.3609$. — $C_6H_{11}O \cdot O \cdot Br$. Ber. M, 39.33. Gef. M, 39.33.

O-Methyl-1-methyl-2-propyl-glykol-bromhydrin.

1. Zu einer eisgekühlten Lösung von 4.2 g 1-Methyl-2-propyl-äthylen in 20 ccm Methylalkohol fügt man eine Lösung von 11.5 g Brom-trinitro-methan in 20 ccm Methylalkohol. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird nach 12-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur mittels Alkalis aufgearbeitet. Durch Destillation unter 12 mm Druck (Ölbad-Temp. 85°) erhält man 7 g (= 71.9% d. Th.) farblosen Methyläther, der, nochmals destilliert, unter 10 mm Druck bei 61–62° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 80°) restlos übergeht. $n_D^{20} = 1.4515$; $d_4^{20} = 1.2081$. — $C_7H_{15}O \cdot Br$. Ber. M_D 43.93. Gef. M_D 43.51.

Wie aus der Differenz von ber. M_D und gef. M_D ersichtlich, ist mittels Brom-trinitro-methans der Methyläther nicht vollkommen rein darstellbar, wohl aber nach dem folgenden Verfahren.

2. Zu einer eisgekühlten Lösung von 6.9 g Bromyl-acetamid in 20 ccm Methylalkohol fügt man eine Lösung von 4.2 g des obigen Hexylens in 20 ccm Methylalkohol. Nach 12-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in der für Brom-cyclohexanol-methyläther beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 6.8 g (= 69.8% d. Th.) neben wenig Kolbenrückstand. Sdp., 60–61° (F. i. D., Ölbad-Temp. 90°). $n_D^{20} = 1.4530$; $d_4^{20} = 1.2057$. $C_7H_{15}O \cdot Br$. Ber. M_D 43.93. Gef. 43.72.

Brom-oxy-hydrinden⁹⁾.

In einer Stöpselflasche werden 5.8 g frisch destilliertes Inden, 50 ccm Wasser und 6.9 g Bromyl-acetamid auf der Maschine geschüttelt. Nach 2 Stdn. wird das feste, fast farblose Reaktionsprodukt, auf Ton ausgebreitet, im Exsiccator getrocknet. Zwecks Reinigung wird das Rohprodukt 6.1 g (= 57.3% d. Th.) in etwa 30 ccm warmem Benzol gelöst, filtriert und mit 15 ccm Petroläther versetzt. Die nochmals in beschriebener Weise umgelöste Verbindung schmilzt bei 130°. Ausbeute 5 g (= 47% d. Th.).

208. K. v. Auwers und H. Hollmann:

Über die Isomerie-Verhältnisse in der Pyrazol-Reihe, IX.: Über 1.3- und 1.5-Dialkyl-pyrazole und verwandte Verbindungen.

(Eingegangen am 1. Mai 1926.)

Die vor kurzen¹⁾ mitgeteilte Untersuchung über die Methylierung und Äthylierung des 3.5-Methyl-pyrazol-carbonsäureesters und über die Umwandlung der entstandenen Produkte in zweifach alkylierte Pyrazole haben wir durch entsprechende Versuche über die Benzylinderivate ergänzt. Sie verliefen in gleichem Sinne wie die früheren; denn auch die Benzylierung fand teils an dem einen, teils an dem anderen Stickstoffatom statt. Bei der Aufarbeitung zeigte es sich, daß man in diesem Fall nur das höhersiedende


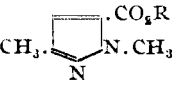
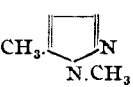
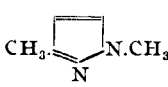

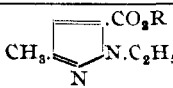
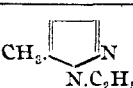

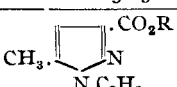
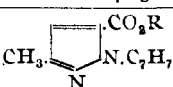

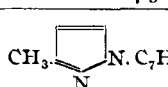
⁹⁾ G. Krämer und A. Spilker, B. 23, 3280 [1890]; vergl. Ann. 5

¹⁾ B. 59, 601 [1926].

Isomere durch fraktionierte Destillation völlig rein erhalten kann, doch bot sich hier ein anderes Mittel zur Trennung. Von den beiden *N*-Benzyl-methyl-pyrazol-carbonsäureestern wird nämlich derjenige, in dem sich das Benzyl in Nachbarstellung zum Carboxäthyl befindet, bei Zimmertemperatur von Claisenscher Lauge nicht angegriffen, während das Isomere glatt verseift wird; ein Unterschied, der nach Analogien ohne weiteres verständlich ist.

Die Konstitution der Isomeren wurde, wie bei den Methyl- und Äthyl-derivaten, aus dem Verhalten der in 4-Stellung gebromten Säuren bei der Veresterung erschlossen; es sei daher auf das früher hierfür gegebene Schema verwiesen. Auch die Überführung der Säuren in die isomeren *N*-Benzyl-methyl-pyrazole geschah in der früheren Weise. Alle Einzelheiten dieser Versuche sind aus dem experimentellen Teil zu ersehen.

Um den Überblick über die gesamte Untersuchung zu erleichtern, stellen wir in der folgenden Tabelle die wichtigeren Verbindungen zusammen.

I.	 Sdp. ₁₀ 154° Säure: 175.5° ³⁾	 Sdp. ₁₀ 98° Säure: 207°	 Sdp. 153° Pikrat: 172°	 Sdp. 136° Pikrat: 137°
II.	 Sdp. ₁₂ 154° Säure: 136.5°	 Sdp. ₁₂ 101.5° Säure: 141.5°	 Sdp. 161° Pikrat: 143°	 Sdp. 152° Pikrat: 114.5°
III.	 Sdp. ₁₁ 216° Säure: 133.5°	 Sdp. ₁₁ 170° Säure: 156°	 Sdp. ₉ 132° Pikrat: 109°	 Sdp. ₉ 130° Pikrat: 114°

Man sieht, daß sämtliche 1,5-Dialkyl⁴⁾-Derivate höher siedend als die isomeren 1,3-Verbindungen. Bei den Pyrazol-carbonsäureestern beträgt der Unterschied unter vermindertem Druck im Durchschnitt gut 50°, so daß meist eine glatte Trennung der Isomeren durch fraktionierte Destillation möglich ist. Bei den Dialkyl-pyrazolen ist der Unterschied — unter gewöhnlichem Druck — wesentlich geringer und verschwindet bei den Benzyl-derivaten praktisch ganz. Deshalb hat man bei diesen Substanzen, zumal beim Arbeiten mit kleinen Mengen, durch Destillation niemals eine Scheidung erzielt.

Bemerkenswert ist ferner, daß die einander entsprechenden *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-Derivate in der Reihe der Pyrazol-carbonsäureester fast gleiche Siedepunkte besitzen, während bei den einfachen Pyrazolen die Äthyl-Verbindungen wie üblich höher siedend als ihre niederen Homologen.

Ob die Regel, daß die 1,3-Dialkyl-pyrazol-carbonsäuren höher schmelzen, als für ihre Isomeren allgemein giltig ist, muß dahingestellt bleiben. Für die

²⁾ R = C₂H₅.

³⁾ Die Zahlen für die Säuren und Pikrate bedeuten Schmelzpunkte. Der Raumersparnis halber sind für Schmelzpunkte, die sich über 2 Grade erstrecken, z. B. 175—176°, Mittelwerte eingesetzt worden.

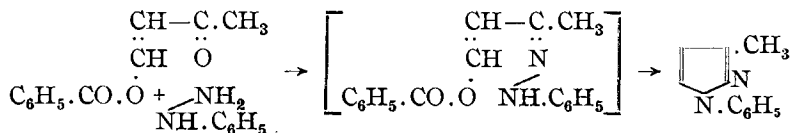
⁴⁾ Benzyl wird der Einfachheit halber den Alkylen zugerechnet.

Pikrate der Dialkyl-pyrazole gibt es jedenfalls in dieser Hinsicht keine feste Regel; eher läßt sich behaupten, daß die Salze der 1,5-Verbindungen in Äther schwerer löslich sind und rascher ausfallen als die Isomeren, doch können sich bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Arten in einer Lösung die Verhältnisse je nach den relativen Mengen verschieben, so daß dieses Trennungsmittel versagen kann.

Von den 6 Dialkyl-pyrazolen der Tabelle wurden 3 bereits früher⁵⁾ gewonnen und sämtlich als 1,3-Derivate angesehen. Die Nachprüfung hat ergeben, daß dies nur für die Benzylverbindung zutrifft, während die beiden anderen Pyrazole in Wirklichkeit 1,5-Derivate sind. Es fragt sich, wodurch dieser Irrtum verschuldet worden ist, und ob man jetzt die Struktur aller dieser Verbindungen tatsächlich als einwandfrei bewiesen ansehen darf.

Die jetzige Konstitutionsbestimmung beruht in erster Linie, wie in der vorigen Mitteilung dargelegt wurde, auf der V. Meyerschen Esterifizierungsregel. Nun weiß man zwar, daß diese Regel kein starres Gesetz ist, sondern sich in manchen Fällen als mehr oder weniger dehnbar erweist, aber es darf doch als ausgeschlossen gelten, daß sie in ihr Gegenteil verkehrt werden kann, d. h. daß gewisse zweifach *ortho*-substituierte Säuren leichter esterifizierbar sein sollten als die Isomeren mit nur einem *ortho*-Substituenten. Die Struktur der 6 gebromten Säuren ist demnach gesichert, und damit auch die Konstitution der 6 Stammsäuren. Es bliebe also nur noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß bei der Abspaltung von Kohlendioxyd aus den Säuren, die erst bei hoher Temperatur erfolgt, gleichzeitig ein Alkyl seinen Platz wechselt. So lange man nur je einen Vertreter des *N*-Methyl-, -Äthyl- und -Benzyl-methyl-pyrazols kannte, durfte ein derartiger Vorgang nicht nur für möglich gehalten, sondern sogar mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erwartet werden. Da aber in Wirklichkeit aus den isomeren Pyrazol-carbonsäuren einheitliche isomere Pyrazole entstehen, scheidet die Annahme einer Umlagerung aus. An der Struktur der verschiedenen Dialkyl-pyrazole besteht demnach unseres Erachtens kein Zweifel mehr.

Das Hauptstück der früheren Konstitutionsbeweise bildete der Verlauf der Kondensationen von Hydrazinen mit dem Benzoesäure-ester des Oxymethylen-acetons. Man hatte angenommen, daß durch die Benzoylierung der Oxymethylen-Gruppe die Hydrazine gezwungen werden würden, am Carbonyl anzugreifen, und hatte einen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung darin gesehen, daß die Kondensation jenes Esters mit Phenylhydrazin tatsächlich in dieser Weise erfolgt, denn nach dem Schema:



entstand ausschließlich das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol, dessen Struktur auf anderem Wege sicher bewiesen ist.

Spätere Untersuchungen⁶⁾ zeigten jedoch, daß die Umsetzung keineswegs immer so verläuft, sondern daß neben der Kondensation auch Anlagerung des Hydrazins an die Äthylen-Doppelbindung stattfinden kann.

⁵⁾ Auwers und Broche, B. 55, 3880 [1922].

⁶⁾ Auwers und Ottens, B. 58, 2072 [1925].

Um diese Verhältnisse aufzuklären, haben wir eine größere Zahl von Kondensationen zwischen Hydrazinen und freien Oxymethylenketonen, deren Äthern und Estern, sowie anderen ungesättigten Verbindungen durchgeführt und geben hier einen kurzen Überblick über die wesentlichen Ergebnisse. Der Vollständigkeit halber sind auch Beobachtungen von anderer Seite mitaufgenommen worden. Bemerket sei, daß die primären Reaktionsprodukte nur in vereinzelten Fällen isoliert werden konnten; meist ergab sich ihre Existenz als Zwischenkörper nur aus der Konstitution der als End-

Nr.	Ausgangsmaterial	Hydrazin	Prozentuales Verhältnis von		Bemerkungen
			Kondens.-Produkt	Additions-Produkt	
1	CH ₃ .CO.CH:CH.OH "	CH ₃ .NH.NH ₂ "	65 55	35 45	in alkal. Lösung in essigsaurer Lsg.
2	CH ₃ .CO.CH:CH.O.CO.C ₆ H ₅ " " "	CH ₃ .NH.NH ₂ C ₇ H ₇ .NH.NH ₂ C ₆ H ₅ .NH.NH ₂ NH ₂ .CO.NH.NH ₂	50 viel 100 100	50 wenig 0 0	J. pr. [2] 110 , 260 [1925]
3	C ₆ H ₅ .CO.CH:CH.OH "	C ₆ H ₅ .NH.NH ₂ NH ₂ .CO.NH.NH ₂	25 0	75 100	Unveröff. Versuche von H. Mauß. B. 58 , 2072, 2076 [1925].
4	C ₆ H ₅ .CO.CH:CH.O.CO.C ₆ H ₅ " "	CH ₃ .NH.NH ₂ C ₆ H ₅ .NH.NH ₂ NH ₂ .CO.NH.NH ₂	viel 60 0	wenig 40 100	B. 58 , 540 [1925]. Unveröff. Versuche von H. Mauß. B. 58 , 2072 [1925]; desgl. mit dem ent- sprech. O-Äthyl-Der.
5	C ₆ H ₅ .CO.CH:C(CH ₃).OH "	CH ₃ .NH.NH ₂ C ₆ H ₅ .NH.NH ₂	75 0	25 100	B. 59 , 1053 [1926]. a. a. O.
6	C ₆ H ₅ .CO.CH:C(CH ₃).O.C ₂ H ₅ "	CH ₃ .NH.NH ₂ C ₆ H ₅ .NH.NH ₂	75 0	25 100	a. a. O. a. a. O.
7	CH ₃ .CO.CH:C(CO ₂ R).OH "	CH ₃ .NH.NH ₂ C ₆ H ₅ .NH.NH ₂	35 0 ⁷⁾	65 100 ⁷⁾	A. 278 , 278, 288 [1894].
8	CH ₃ .CO.CH:C(CO ₂ R).O.C ₂ H ₅ "	CH ₃ .NH.NH ₂ C ₆ H ₅ .NH.NH ₂	15 100	85 0	
9	C ₆ H ₅ .CO.C(CO ₂ R):C(CH ₃).OH	C ₆ H ₅ .NH.NH ₂	0	100	B. 59 , 613, 623 [1926]
10	CH ₃ .CO.C(CO ₂ R):CH.CH ₃	C ₆ H ₅ .NH.NH ₂	100	0	B. 59 , 618, 624 [1926]
11	CH ₃ .CO.C(CO ₂ R):CH.C ₆ H ₅ "	C ₆ H ₅ .NH.NH ₂ "	0 100	100 0	in neutraler Lösung, B. 59 , 619 ff. [1926]; in essigsaurer Lösung, B. 59 , 621 [1926].

⁷⁾ Bei einem Versuch in größerem Maßstabe konnte die Bildung geringer Mengen des Kondensationsproduktes nachgewiesen werden (a. a. O.).

produkte erhaltenen Körper. Die Angaben über das Mengenverhältnis von Kondensations- und Additionsprodukt beruhen z. T. nur auf Schätzungen, die in einzelnen Fällen ziemlich unsicher sind; die Zahlen geben daher lediglich in großen Zügen ein Bild vom Verlauf der einzelnen Reaktionen. Insbesondere ist es nicht ausgeschlossen, daß in dem einen oder anderen Fall, wo nur das eine der beiden Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnte, doch von dem anderen geringe Mengen entstanden waren, die sich der Beobachtung entzogen; jedenfalls traten aber diese Nebenprodukte, falls sie überhaupt entstanden waren, gänzlich zurück.

Unter „Kondensationsprodukten“ sind im Vorstehenden die Verbindungen verstanden, die sich bilden, wenn sich das Hydrazin mit dem Keton-Carbonyl unter Wasser-Austritt umsetzt. Ob die als „Anlagerungsprodukte“ aufgefaßten Reaktionsprodukte tatsächlich in allen Fällen durch eine Addition entstanden sind, ist zweifelhaft. Bestimmt ist es der Fall, wenn das Ausgangsmaterial ein Ester oder Äther eines Oxymethylen-Derivates war, denn es wurde nochmals durch besondere Versuche festgestellt, daß eine Verseifung dieser Substanzen unter den Versuchsbedingungen nicht in Betracht kommt. Die Umsetzung zweiter Art kann daher bei diesen Verbindungen nur nach dem Schema: $R.CO.CH:CH.O.Ac(R) \rightarrow R.CO.CH.CH.O.Ac(R) \rightarrow$



vor sich gehen; die Abspaltung von Säure oder Alkohol erfolgt also erst beim Zerfall des Anlagerungsproduktes. Die freien Oxymethylen-Derivate, die nach Claisen eine Art von Säuren darstellen, könnten dagegen, wenn sie nicht von vornherein als Aldehyde reagieren, primär Salze bilden, die dann durch Abspaltung von Wasser in Hydrazide oder Hydrazone übergehen. Indessen kann auch bei den freien Oxymethylen-Verbindungen die erste Phase der Reaktion in einer Anlagerung des Hydrazins an die Doppelbindung bestehen. Da sich zwischen diesen Möglichkeiten zurzeit nicht entscheiden läßt, und es hier nur darauf ankommt, den Angriffspunkt des Hydrazins erkennen zu lassen, sind auch diese Umsetzungsprodukte den Additionsprodukten zugerechnet worden.

Wir wollen nicht im einzelnen auf die Zahlen der Tabelle eingehen, denn die Zusammenstellung weist Lücken auf, die durch systematische Versuche ausgefüllt werden müssen, und manche Zahlenverhältnisse bedürfen noch der Nachprüfung. Nur auf das für unsere Untersuchung Wesentliche sei kurz hingewiesen! Daß bei den freien Oxymethylen-Verbindungen das Verhältnis zwischen Kondensations- und Additionsprodukt innerhalb weiter Grenzen schwankt und sowohl von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, wie von der Natur des Hydrazins abhängt, ist ohne weiteres verständlich. Dasselbe findet man auch bei ungesättigten Ketonen ohne Hydroxyl, wie kürzlich an den Beispielen des Äthyliden- und Benzal-acetessigester in ihrer Umsetzung mit Phenyl-hydrazin gezeigt wurde (Nr. 10 u. 11)⁸⁾; auch der Einfluß der Versuchsbedingungen tritt in diesen Fällen besonders stark hervor.

Entgegen früheren Voraussetzungen zwingt aber Substitution im Hydroxyl einer Oxymethylen-Gruppe das Hydrazin nicht unbedingt zum Angriff am Keton-Carbonyl, sondern es besteht bei den Estern und Äthern der Oxy-

⁸⁾ Auwers und Mauß, B. 59, 611 [1926].

methylen-Ketone grundsätzlich dieselbe Reaktionsfreiheit wie bei den Stamm-substanzen. Allerdings liefert das Benzoat des Oxymethylen-acetons (Nr. 2) mit Semicarbazid und Phenyl-hydrazin ausschließlich Kondensationsprodukte, und auch mit Benzyl-hydrazin verläuft die Umsetzung ganz überwiegend in diesem Sinne; aber bei der Einwirkung von Methyl-hydrazin finden Kondensation und Addition nebeneinander in ungefähr gleichem Betrage statt. Umgekehrt lagert sich Semicarbazid an das Benzoat des Oxymethylen-acetophenons (Nr. 4) an, während Methyl-hydrazin hauptsächlich mit der Ketongruppe dieser Verbindung reagiert. Diese Unterschiede sind zu verstehen, wenn man erstens bedenkt, daß Phenyl in Nachbarstellung zu einem Carbonyl dessen Reaktionsfähigkeit beeinträchtigt so daß nur besonders wirksame Keton-Reagenzien, wie Methyl-hydrazin, sich lebhaft mit ihm umsetzen, und zweitens berücksichtigt, daß Semicarbazid ein schwächeres Keton-Reagens ist, aber auch nur geringe Neigung zur Anlagerung besitzt. Es kommt somit in jedem Fall darauf an, welche Widerstände im Molekül des Ausgangsmaterials gegen eine Umsetzung vorliegen, und welche Art das betreffende Hydrazin seiner Natur nach leichter überwinden kann.

Daß die Additionsreaktionen oft überraschend leicht eintreten und die Kondensation völlig zurückdrängen, beweist deutlich den reaktionsfördernden Einfluß, den Hydroxyl und substituierte Hydroxylgruppen auf Äthylen-Doppelbindungen ausüben, eine Tatsache, auf die bekanntlich K. H. Meyer⁹⁾ zuerst hingewiesen hat. Ähnlich kann der Zutritt eines ungesättigten Radikals wirken, denn Benzal-acetessigester mit seiner gehäuften Konjugation lagert Phenyl-hydrazin an, Äthyliden-acetessigester mit seiner einfachen oder gekreuzten Konjugation reagiert unter Wasser-Austritt mit ihm.

Wie unberechenbar mitunter der Einfluß beispielsweise der Ätherifizierung eines Keto-Enols auf den Verlauf seiner Umsetzung mit einem Hydrazin sein kann, beweisen besonders deutlich die unter 5–8 zusammengestellten Daten über die Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Benzoyl-aceton und Aceton-oxalester und deren *O*-Äthyläther. Im ersten Fall, beim Benzoyl-aceton, ändert die Ätherifizierung nicht das geringste an der Reaktion, denn sowohl das freie Keto-Enol wie auch sein Äther lagern so gut wie ausschließlich das Hydrazin an. Ebenso verhält sich auch der freie Aceton-oxalester; aber Ätherifizierung verwandelt hier die Reaktion in ihr Gegenteil, denn der Äther lagert nicht an, sondern kondensiert sich mit dem Hydrazin.

Wenn man auch keine unbedingt sichere Erklärung für diese Unterschiede geben kann, so liegt doch ein Deutungsversuch sehr nahe. Im Benzoyl-aceton und seinem Äther haftet an dem Kohlenstoffatom, das die Hydroxyl- oder Äthoxylgruppe trägt nur ein wenig umfangreicher Substituent, ein Methyl, das eine Anlagerung wenig hindert. Andererseits befindet sich neben dem Carbonyl ein reaktions-hemmendes Phenyl. Bei beiden Körpern sind daher die Bedingungen für die Addition günstiger als für die Kondensation. Im Aceton-oxalester ist dagegen das fragliche Kohlenstoffatom mit dem wesentlich stärker raum-erfüllenden Carboxäthyl verbunden, und neben dem Carbonyl steht an Stelle des Phenyls Methyl. Hier ist daher die Kondensation erleichtert, und demgemäß reagiert der *O*-Äthyläther. Daß sich nicht auch der freie Aceton-oxalester im gleichen Sinne umsetzt, liegt ent-

⁹⁾ A. 398, 66 [1913].

weder daran, daß das freie Hydroxyl die benachbarte Doppelbindung stärker aktiviert als das Äthoxyl, oder daran, daß der freie Ester eine verhältnismäßig starke Säure ist und als solche mit dem Hydrazin sofort ein Salz bildet.

So lückenhaft das Material der Tabelle auch noch ist, beweist es doch mit aller Deutlichkeit, daß man die Synthese eines Pyrazols aus dem Ester oder Äther eines Oxymethylen-Derivates oder eines 1,3-Diketons nur dann für die Bestimmung der Konstitution dieser Base verwerten kann, wenn sich das primäre Produkt der Reaktion fassen läßt. In den anderen Fällen bleibt die Struktur des Endproduktes, des Pyrazols, ungewiß, da regelmäßig ein doppelter Verlauf der Reaktion denkbar ist. Der wichtigste der früheren vermeintlichen Beweise für die Konstitution der damals erhaltenen Dialkylpyrazole ist somit hinfällig geworden¹⁰⁾.

Warum seinerzeit die isomeren Formen der Dialkylpyrazole nicht aufgefunden wurden, läßt sich nachträglich nicht mehr in allen Fällen mit Sicherheit feststellen. Bei den Benzylierungsversuchen liegt allerdings der Grund klar zu Tage, denn sowohl bei der Benzylierung des 3(5)-Methylpyrazols nach den verschiedenen Verfahren, als auch bei der Kondensation von Oxymethylen-aceton-benzoat mit Benzylhydrazin entsteht das 1-Benzyl-3-methylpyrazol bei weitem als Hauptprodukt, und es ist auch uns nicht gelungen, die geringe Beimengung des Isomeren abzutrennen und diese Base oder ihr Pikrat bei einem dieser Versuche in reinem Zustand zu gewinnen, obwohl wir inzwischen ihre Eigenschaften an den Präparaten kennen gelernt hatten, die wir aus der entsprechenden *N*-Benzylmethylpyrazol-carbonsäure erhalten hatten. Daraus erklärt sich die Nichtauffindung des 1,5-Derivates bei den früheren Versuchen.

Bei der Methylierung des Methylpyrazols hatte man regelmäßig im Laufe der Aufarbeitung Rohpikrate erhalten, die unscharf um 120° herum schmolzen und sich durch Methylalkohol in einen schwer- und einen leichtlöslichen Anteil zerlegen ließen. Der erste, vom Schmp. 172°, war das Salz des vermeintlichen 1,3-Dimethylpyrazols, das jetzt als 1,5-Derivat erkannt worden ist. Der zweite konnte ein Gemisch sein der Pikrate des Isomeren und des Ausgangsmaterials, das z. T. unverändert geblieben war. Da die Schmelzpunkte dieser beiden Substanzen — 137° und 144° — ziemlich nahe beieinander liegen, scheint hier eine Verwechslung vorgekommen zu sein, die vielleicht auf eine Unterlassung der notwendigen Mischprobe zurückzuführen ist. Daß das isomere Dimethylpyrazol auch bei der Spaltung des Trimethylpyrazoliumjodids und bei der Kondensation des Oxymethylenaceton-benzoats mit Methylhydrazin übersehen wurde, ist dagegen nicht verständlich, da bei diesen Versuchen kein Methylpyrazol im Reaktionsgemisch sein konnte, das hätte irreführen können. Zum Teil mögen die geringen Mengen, mit denen gearbeitet wurde, Schuld daran sein, jedoch genügt dies nicht zur Erklärung. Übrigens haben auch Jowett und Potter¹¹⁾ das Spaltungsprodukt des Trimethylpyrazoliumjodids für eine einheitliche Substanz angesehen; die Derivate und Umwandlungsprodukte, die sie aus dem tatsächlich vorliegenden Gemisch darstellten, werden vermutlich gleichfalls Mischprodukte sein.

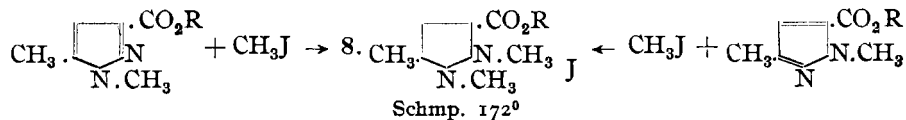
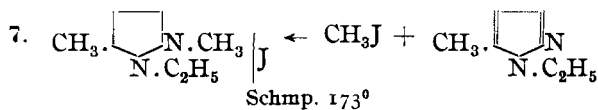
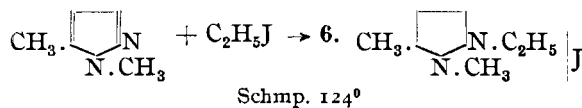
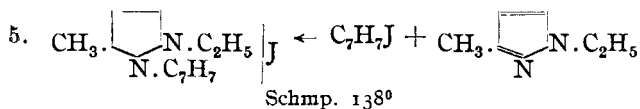
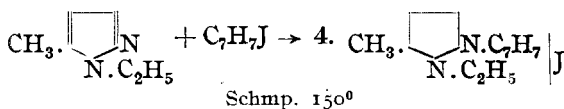
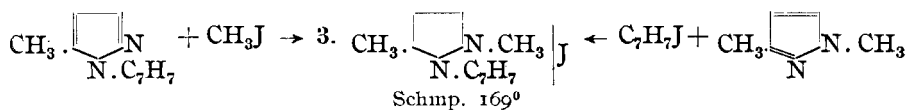
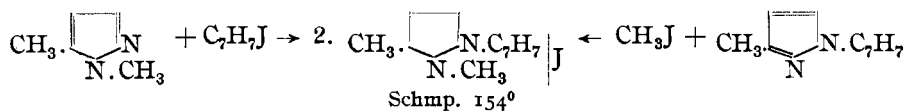
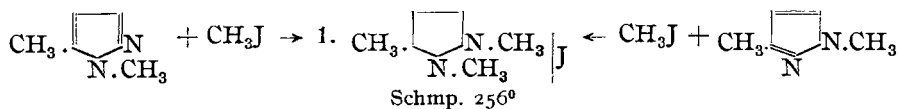
¹⁰⁾ Auf die Beziehungen zwischen den Dimethylpyrazolen und den entsprechenden Pyrazolinen soll bei anderer Gelegenheit eingegangen werden.

¹¹⁾ Soc. 88, 468 [1903].

Noch unerklärlicher ist das Übersehen des zweiten *N*-Äthyl-methyl-pyrazols, denn es entsteht bei der Äthylierung des Methyl-pyrazols mit und ohne Alkali in reichlicher Menge, und die Trennung der Isomeren über die Pikrate durch Methylalkohol bietet keine Schwierigkeit.

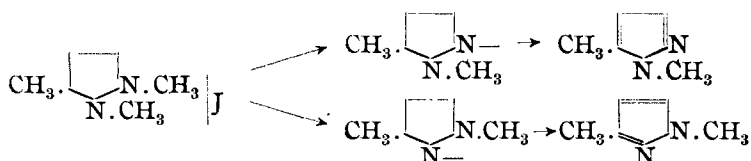
So lebhaft zu bedauern die experimentellen Fehler der früheren Untersuchung auch sind, haben sie wenigstens das eine Gute gehabt, daß die scheinbare Nicht-existenz der einen Art von Dialkyl-pyrazolen den Anstoß zu einer genaueren Erforschung der Isomerie-Verhältnisse in der Pyrazol-Reihe gegeben hat, die schon manches Interessante zutage förderte und weitere, für die Valenzlehre nicht unwichtige Ergebnisse verspricht. Hier sei nur noch kurz über das Verhalten einiger quartärer Pyrazoliumsalsze bei der Spaltung berichtet, das z. T. recht unerwartet ist:

Für die Versuche dienten die folgenden Salze, die z. T. auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt wurden:



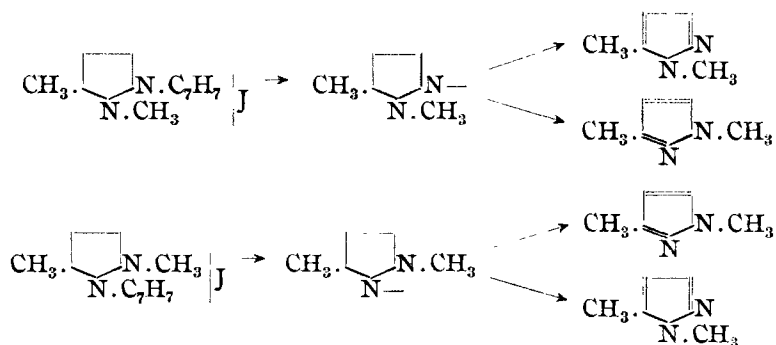
Die Identität der aus verschiedenen Komponenten aufgebauten Salze der 1.—3. und der letzten Reihe entspricht früheren Beobachtungen an ähnlichen Pyrazol-¹²⁾ und Indazol-Derivaten¹³⁾ und beweist von neuem, daß das Jodatom in diesen Substanzen nicht einem bestimmten Stickstoffatom zuzuteilen ist, sondern ionogen an den ganzen Komplex gebunden ist. Im Gegensatz zu den Schwierigkeiten, die sich bei den entsprechenden Salzen des 3,5-Methyl-chlor-pyrazols¹²⁾ ergeben hatten, ließ sich hier Identität oder Verschiedenheit der einzelnen Verbindungen in einfacher Weise durch ihre Schmelzpunkte feststellen, da diese bei den Isomeren deutlich verschieden sind, und Gemische der Isomeren starke Depressionen aufweisen.

Über die mit den vorstehenden 8 Salzen ausgeführten Spaltungsversuche ist Folgendes zu berichten: Beim Trimethyl-pyrazolium-jodid (Nr. 1) verlief die Spaltung nach dem Schema:



Da beide Dimethyl-pyrazole in ungefähr gleicher Menge als Spaltbasen auftreten, darf man schließen, daß die Stellung des kernständigen Methyls keinen merklichen Einfluß auf die Festigkeit der Bindung der anderen Methyls an den beiden Stickstoffatomen ausübt.

Überraschend war der Spaltungsverlauf bei den isomeren Salzen 2 und 3, der durch folgende Formelreihen wiedergegeben wird:

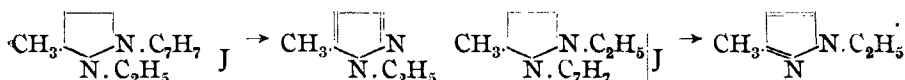


Daß in beiden Fällen ausschließlich das Benzyl als Jodid austritt, war nach Analogien vorauszusehen und entspricht der bekannten geringen Haftfestigkeit dieses Radikals. Unerwartet war dagegen, daß auch hier regelmäßig Gemische der isomeren Dimethyl-pyrazole gebildet werden. Einmal wurde etwas mehr 1,5-Derivat erhalten, im allgemeinen entstanden aber wieder ungefähr gleiche Mengen beider Basen. Es lagern sich also nach Lösung eines Moleküls Benzyljodid die entstehenden isomeren Basen mit anscheinend gleicher Leichtigkeit partiell ineinander um, so daß derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird. Daß die fertigen Basen nach allen

¹²⁾ J. pr. [2] **110**, 167ff. [1925]. ¹³⁾ vergl. z. B. **B. 53**, 1186 [1920].

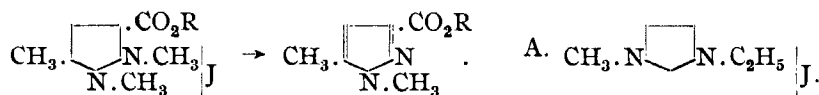
bisherigen Beobachtungen zu dieser Umlagerung nicht fähig sind, sei nochmals ausdrücklich betont.

Ein anderes Bild bot die Spaltung der Salze 4 und 5. Zwar wurde wiederum der Regel entsprechend nur Benzyl abgespaltet, aber das am Stickstoff fester als Methyl haftende Äthyl blieb in beiden Fällen an seinem Platz; denn es wurde das eine Mal einheitliches 1-Äthyl-5-methyl-pyrazol, das andere Mal ebenso einheitliches 1-Äthyl-3-methyl-pyrazol als Spaltbase gefunden:



Ebenso einfach verlief wider Erwarten die Spaltung der beiden Äthyl-methyl-pyrazoliums Salze 6 und 7. Aus beiden Salzen trat nur das Methyl aus, und da das Äthyl wiederum seinen Platz nicht verließ, war das Spaltprodukt im einen Fall reines 1-Äthyl-3-methyl-pyrazol, im anderen reines 1-Äthyl-5-methyl-pyrazol. Das Schema der Spaltung entspricht dem vorstehenden. Dieses Ergebnis war nicht vor auszusehen, da man den Unterschied in der Valenz-Beanspruchung zwischen Methyl und Äthyl nicht sonderlich hoch einzuschätzen pflegt, und nach Angabe von Sarasin¹⁴⁾ aus dem Methyl-äthyl-imidazoliumjodid von der Formel A, in dem die beiden Alkyle an gleichwertige Stickstoffatome gebunden sind, nicht ausschließlich Methyl-, sondern auch Äthyljodid abgespaltet wird. Andererseits steht das Verhalten der Dimethyl-äthyl-pyrazoliumjodide in bestem Einklang mit den Beobachtungen v. Brauns¹⁵⁾, denen zufolge bei der Zersetzung tertiäre Basen mit verschiedenen gesättigten Radikalen stets nur eines von ihnen, und zwar das leichteste, austritt. Das abweichende Verhalten der Indazoliums Salze¹⁶⁾ bedeutet keinen Widerspruch dagegen, da in diesen Verbindungen die beiden ungleichwertigen Stickstoffatome die Alkyle verschieden stark binden.

Das letzte Salz endlich, der Carbonsäureester des Trimethyl-pyrazoliumjodids (Nr. 8), zerfällt beim Erhitzen glatt in Jodmethyl und den 1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäureester:



Hier liegen also die Verhältnisse wie beim Chlor-methyl-pyrazol, d. h. der negative Substituent schwächt die Bindekraft des benachbarten Stickstoffatoms, und daher wird nur das an ihm haftende Methyl abgespaltet.

Wir glauben, die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse der Spaltungsversuche als gesichert ansehen zu dürfen, da für alle in Betracht kommenden Verbindungen gute Trennungs- und Erkennungsmethoden zur Verfügung standen, und alle Reaktionsprodukte bis zu den letzten Mutterlaugen aufgearbeitet wurden. Nur Spuren von Nebenprodukten könnten der Beobachtung entgangen sein.

Aus der Gesamtheit der mitgeteilten Versuche geht hervor, daß 1,3- und 1,5-Dialkyl-pyrazole im Gegensatz zu der früheren Anschauung an sich gleichwertige Gebilde darstellen; eine Vorzugsstellung der einen oder der anderen

¹⁴⁾ Helv. 6, 371 [1923].¹⁵⁾ B. 40, 3933ff. [1907].¹⁶⁾ B. 58, 1360 [1925].

Form macht sich erst bemerkbar, wenn gewisse Substituenten in das Molekül eintreten. So unterscheidet sich z. B. Benzyl von den einfachen Alkylen dadurch, daß es die 1.3-Stellung zu einem kernständigen Alkyl bevorzugt, während umgekehrt Chlor, Phenyl und Carboxäthyl als Substituenten an den Kohlenstoffatomen des Kerns die Entstehung von 1.5-Dialkyl-Derivaten begünstigen.

Die sich hieran anschließenden weiteren Probleme sollen nach Abschluß der dazu erforderlichen Versuchsreihen erörtert werden; wieweit sich daraus Schlüsse auf den Bau der Stamm-Pyrazole ziehen lassen werden, läßt sich im Augenblick noch nicht übersehen.

Beschreibung der Versuche.

1. Benzyl-Derivate der 3.5-Methyl-pyrazol-carbonsäure und des 3(5)-Methyl-pyrazols.

Zur Benzylierung des 3.5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-äthylesters kochte man eine Lösung von 15.4 g Ester, 25 g Benzylchlorid und 2.3 g Natrium in absol. Alkohol unter Rückfluß bis zur neutralen Reaktion, arbeitete in der üblichen Weise auf und rektifizierte das Reaktionsgemisch im Vakuum. Unter 9 mm Druck gingen folgende Fraktionen über: I. 58—68°, II. 152—175°, III. 206—218°; das Mengenverhältnis von II : III war etwa wie 2 : 3. Die erste Fraktion vernachlässigte man, da sie vermutlich im wesentlichen aus Benzylchlorid und Benzyl-äthyl-äther bestand. Von der dritten siedete bei erneuter Destillation der größte Teil unter 11 mm Druck bei 216°. Diese Substanz, ein dickflüssiges, farbloses, in den meisten organischen Mitteln ziemlich leicht lösliches Öl, war der 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester. $d_4^{20} = 1.125$; $n_{D,16}^{20} = 1.5487$.

0.1041 g Sbst.: 10.3 ccm N (12°, 755 mm). — $C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 11.5. Gef. N 11.6.

Bei der Rektifikation der zweiten Fraktion ging der fünfte Teil unter 9 mm Druck konstant bei 150—152° über, erstarrte und erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Da der Hauptteil der Fraktion nicht auf einen konstanten Siedepunkt gebracht werden konnte, behandelte man das Öl in niedrigsiedendem Petroläther mit Claisenscher Lauge. Der alkalisch unlösliche Rückstand siedete nunmehr unter 9 mm Druck konstant bei 170—171° und war der isomere 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester. Wasserhelles, zähflüssiges Öl, in den meisten organischen Mitteln ziemlich leicht löslich. $d_4^{20} = 1.110$; $n_{D,16}^{20} = 1.5409$.

0.1335 g Sbst.: 13.4 ccm N (13°, 741 mm). — $C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 11.5. Gef. N 11.5.

Aus der alkalischen Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure eine weiße Substanz aus, die roh bei 126—128° schmolz und sich durch die Mischprobe als annähernd reine 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure erwies. Als man daraufhin eine Probe des Esters vom Sdp. 216° mit Claisenscher Lauge verrieb, wurde er rasch verseift, während der isomere Ester bei gleicher Behandlung unangegriffen blieb.

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

Wurde durch Verseifung des hochsiedenden Esters erhalten. Weißes, kristallinisches Pulver vom Schmp. 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; kann aus Benzol oder Wasser, in dem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, umkristallisiert werden.

0.0520 g Sbst.: 6.0 ccm N (15°, 743 mm). — $C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 13.0. Gef. N 13.1.

Das in bekannter Weise dargestellte 4-Brom-Derivat schmolz nach dem Verdampfen des Eisessigs roh bei 183°; durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 186°. Weiße, körnige Krystalle; in Äther leicht löslich, schwer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser.

0.1276 g Subst.: 10.5 ccm N (12°, 743 mm). — $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

Durch Kochen mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure wurde die gebromte Säure leicht in ihren Methylester übergeführt, der als Rohprodukt bei 80—81.5° schmolz und beim Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 70—80°) seinen Schmelzpunkt nicht änderte. Feine, weiße Kryställchen; leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.0980 g Subst.: 7.9 ccm N (14°, 743 mm). — $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. N 9.1. Gef. N 9.2.

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

Aus dem Ester vom Sdp.₉ 170°. Wurde durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Wasser gereinigt. Weißes, krystallines Pulver vom Schmp. 156°. In Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

0.0494 g Subst.: 5.65 ccm N (15°, 743 mm). — $C_{12}H_{11}O_2N_2$. Ber. N 13.0. Gef. N 13.0.

Das 4-Brom-Derivat der Säure, das roh bei 175° schmolz, wurde durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure gereinigt. Weiße Nadelchen vom Schmp. 176—177°. In Äther und Alkohol leicht löslich, in Benzol mäßig, in Wasser sehr schwer.

0.0897 g Subst.: 7.4 ccm N (12°, 743 mm). — $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

1-Benzyl-5-methyl-pyrazol.

Die durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure vom Schmp. 133° entstandene Base ging ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei etwa 265° (unkorr.) über. Wasserhelles, ziemlich dickflüssiges Öl; mit den meisten organischen Mitteln leicht mischbar. Sdp.₉ 132°; $d_4^{20} = 1.062$; $n_{D,20}^{20} = 1.5557$.

0.0510 g Subst.: 7.4 ccm N (18°, 748 mm). — $C_{11}H_{11}N_2$. Ber. N 16.3. Gef. N 16.4.

Das Pikrat der Base fällt aus verd. ätherischer Lösung sofort als hellgelbes Krystallpulver aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 109°. Das salzsaure Salz, das beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine trockne ätherische Lösung der Base krystallinisch ausfällt, schmilzt bei 148—149° und ist luftbeständig.

1-Benzyl-3-methyl-pyrazol.

Aus der Säure vom Schmp. 156°. Wasserhelles, ziemlich dickflüssiges Öl. Sdp.₉ 130°; $d_4^{20} = 1.049$; $n_{D,20}^{20} = 1.5518$.

0.0597 g Subst.: 8.5 ccm N (14°, 746 mm). — $C_{11}H_{11}N_2$. Ber. N 16.3. Gef. N 16.4.

Das Pikrat krystallisiert aus Äther langsam, bildet feine Nadelchen, schmilzt bei 114° und ist in Alkohol sehr leicht löslich. Mit dem bereits bekannten Pikrat eines Benzyl-methyl-pyrazols gibt es keine Depression; der Schmelzpunkt eines Gemischs mit dem Isomeren liegt etwa bei 95°. Das salzsaure Salz, wie das Isomere gewonnen, schmilzt unscharf bei ungefähr 105° und zersetzt sich allmählich.

2. Quartäre Pyrazoliumsalze und ihre Spaltung.

Diese Salze wurden in der Regel durch 1-tägiges Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten — Dialkyl-pyrazol und Alkyljodid — im Rohr auf 100° dargestellt. Man spülte die meist festen, mitunter jedoch noch öligen Reaktionsprodukte mit wenig heißem absol. Alkohol heraus und ließ erkalten. Der größte Teil des entstandenen Salzes schied sich dann in schönen, weißen Krystallen aus; den Rest gewann man aus der Mutterlauge durch

Äther. Zum Schluß wurden die Substanzen aus absol. Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Zur Spaltung erhitze man die Salze im Luftbad über ihren Schmelzpunkt und destillierte die Spaltbasen über. War das Destillat infolge Zersetzung von Benzyljodid dunkel gefärbt, so wurde es in ätherischer Lösung durch schweflige Säure entfärbt.

1.2.3- = 1.2.5-Trimethyl-pyrazoliumjodid. Da dieses Salz aus jedem der beiden Dimethyl-pyrazole entsteht, verwendete man zu seiner Darstellung ein Gemisch der Isomeren. Schmp. 256° , wie angegeben. Das bei der Spaltung entstandene Öl ging zwischen 140° und 150° über; das daraus gewonnene Pikrat schmolz in rohem Zustand unscharf bei $117-125^{\circ}$ und ließ sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in ungefähr gleiche Teile vom Schmp. 172° und 135° zerlegen. Ob die zugehörigen Basen, das 1.5- und 1.3-Dimethyl-pyrazol tatsächlich in gleicher Menge entstanden waren, ist fraglich, da die Gesamtausbeute an Basen bei diesem Versuch nur 50% d. Th. betrug.

Jodäthylat des 1.5-Dimethyl-pyrazols. Derbe, kleine Prismen vom Schmp. $124-125^{\circ}$.

0.0982 g Sbst.: 3.90 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₇H₁₃N₂J. Ber. J 50.4. Gef. J 50.4.

Bei der Spaltung gewann man in einer Ausbeute von 90% d. Th. eine Base, deren Pikrat ohne weitere Reinigung bei 112° schmolz und mit dem reinen Salz des 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols vom Schmp. $114.5-115.5^{\circ}$ keine Depression gab. Es war also nur die genannte Base entstanden.

Jodmethylat des 1-Äthyl-5-methyl-pyrazols. Diese Verbindung zersetzt sich an der Luft und wurde wegen ihrer Empfindlichkeit durch Ausfällen mit Äther aus ihrer Lösung in kaltem absol. Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 173° .

0.1166 g Sbst.: 4.65 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₇H₁₃N₂J. Ber. J 50.4. Gef. J 50.6.

Die Ausbeute an Spaltbase betrug 95% d. Th. Das Pikrat schmolz roh bei 136° , gemischt mit reinem Pikrat des 1-Äthyl-5-methyl-pyrazols (Schmp. 143°) bei 140° . In der Mutterlauge befand sich nur etwas Pikrinsäure. Es war also das Ausgangsmaterial glatt zurückgebildet worden.

Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-pyrazols. Glänzende, kleine Blättchen vom Schmp. 167° .

0.1396 g Sbst.: 4.45 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₂H₁₅N₂J. Ber. J 40.4. Gef. J 40.5.

Das entsprechende Pikrat krystallisiert aus Wasser in hellgelben Nadeln und schmilzt bei $128-129^{\circ}$.

Zur Spaltung wurde das Jodid auf etwa 190° erhitzt. Die entstandenen Produkte gingen innerhalb eines weiten Intervalles über und wurden nach der Behandlung mit schwefliger Säure nochmals destilliert, wobei sie zwischen 140° und 150° übergingen. Das Pikrat schmolz in rohem Zustand bei ungefähr 117° ; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt man daraus ungefähr gleiche Mengen vom Schmp. 170° und 134° . Es lagen also die Pikrate des 1.3- und 1.5-Dimethyl-pyrazols vor.

Jodbenzylat des 1.3-Dimethyl-pyrazols. Das Präparat schmolz bei $169-170^{\circ}$ und gab mit der eben beschriebenen Substanz keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Die Substanzen waren also identisch, und demgemäß verlief auch die Spaltung des Salzes ebenso wie in dem besprochenen Fall.

Jodmethylat des 1-Benzyl-3-methyl-pyrazols. In diesem Falle wurden die Komponenten ausnahmsweise 2 Arbeitstage erhitzt, da die An-

lagerung nur langsam erfolgte. Glänzende, feine Kryställchen vom Schmp. 154° . Ein Gemisch mit dem Isomeren vom Schmp. 167° (170°) schmolz bei ungefähr 130° .

0.1632 g Sbst.: 5.2 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₂H₁₅N₂J. Ber. J 40.4. Gef. J 40.4.

Das entsprechende Pikrat scheidet sich aus Wasser in tief dunkelgelb gefärbten Blättchen ab, die bei 132° schmelzen.

Die Spaltung, die bei etwa 220° vorgenommen wurde, lieferte ein Basengemisch, dessen Pikrat roh bei 125° schmolz. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 172° , und auch die sonstigen Eigenschaften zeigten an, daß die Substanz das Salz des 1.5-Dimethyl-pyrazols war. Nach starkem Einengen der Mutterlauge fiel ein Niederschlag aus, der tiefgelb gefärbt war, bei 134° schmolz und sich auch im übrigen als das Pikrat des 1.3-Dimethyl-pyrazols erwies. Das Mengenverhältnis von 1.5- : 1.3-Derivat war etwa wie 3 : 2.

Jodbenzylat des 1.5-Dimethyl-pyrazols. Schmp. 154° ; identisch mit dem vorigen Körper. Aus dem Gemisch der Spaltbasen wurden ungefähr gleiche Mengen der Pikrate vom Schmp. 172° und 135° gewonnen.

Jodbenzylat des 1-Äthyl-5-methyl-pyrazols. Derbe Prismen vom Schmp. 150 — 151° . Gab keine Depression mit dem bei 149.5 — 150.5° schmelzenden Körper, den Broche aus 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol und Jodäthyl gewonnen hatte.

0.1582 g Sbst.: 4.85 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₃H₁₇N₂J. Ber. J 38.7. Gef. J 38.9.

Die Ausbeute an Spaltbase betrug 75% d. Th. Das rohe Pikrat schmolz bei 135° ; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol war der Schmelzpunkt des reinen 1-Äthyl-5-methyl-pyrazol-Pikrats — 143° — erreicht. In der Mutterlauge wurde keine Spur des Isomeren gefunden.

Jodbenzylat des 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols. Weiße, strahlenförmig verwachsene, derbe Krystalle vom Schmp. 138° . Der Misch-Schmelzpunkt mit der vorhergehenden Verbindung lag bei etwa 120° .

0.0950 g Sbst.: 2.9 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₃H₁₇N₂J. Ber. J 38.7. Gef. J 38.7.

Das entsprechende Pikrat fällt aus Wasser als hellgelbes Pulver aus und schmilzt bei 85 — 86° .

Bei der Spaltung entstand ein konstant siedendes Öl, dessen Pikrat sofort den richtigen Schmelzpunkt (114°) des pikrinsauren 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols besaß. In der Mutterlauge befand sich keine Spur des Isomeren.

Jodmethylat des 1.3- und 1.5-Dimethyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure-methylesters. Wurde aus einem Gemisch der beiden Ester dargestellt. Weiße Blättchen vom Schmp. 172° .

0.2046 g Sbst.: 6.9 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₈H₁₃O₂N₂J. Ber. J 42.9. Gef. J 42.8.

Nach einem geringen Vorlauf, der bis etwa 50° überging, siedete die Hauptmenge der Spaltungsprodukte unter 9 mm Druck konstant bei 144° und erstarrte in der Vorlage vollkommen. Die Substanz erwies sich als reiner 1.5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester.

3. Alkylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols.

Methylierung: Um die für eine Trennung in Betracht kommenden Eigenschaften der Pikrate kennen zu lernen, die aus den Reaktionsgemischen möglicherweise erhalten werden konnten, stellte man folgende Versuche an:

Zu je 3 Tropfen des Monomethyl- und der beiden Dimethyl-pyrazole in je 2 ccm Äther gab man eine feuchte ätherische Pikrinsäure-Lösung. Die Salze der beiden Dimethyl-Derivate fielen sofort aus, während sich das Pikrat der einfach methylierten Base erst nach einiger Zeit abzuscheiden begann; auch mußte man zur Vervollständigung der Ausscheidung die Lösung erheblich einengen. Weiter stellte man durch quantitative Versuche fest, daß sich bei Zimmertemperatur in 5 g Äther lösen: 0.0193 g 3(5)-Pikrat, 0.0105 g 1.3-Pikrat und 0.0041 g 1.5-Pikrat.

Drittens versetzte man ein Gemisch von 3 Tropfen 3(5)-Methyl- und 12 Tropfen 1.5-Dimethyl-pyrazol mit einer verd. ätherischen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure. Der sofort ausfallende Niederschlag schmolz roh bei 169°, war also fast reines 1.5-Pikrat, aus der Mutterlauge schied sich beim Absaugen des Äthers ein Pikrat vom Schmp. 120° aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich aus ihm noch eine geringe Menge des 1.5-Pikrats (Schmp. 171°) gewinnen; der Hauptteil fiel erst nach starkem Eindampfen der alkoholischen Lösung aus und erwies sich als 3(5)-Pikrat.

Für die Art der Aufarbeitung eines Methylierungsversuches möge folgendes Beispiel genügen: Eine Lösung von 25 g 3(5)-Methyl-pyrazol, 58 g Methyljodid und 6.8 g Natrium in absol. Methylalkohol kochte man bis zur neutralen Reaktion — etwa 3 Stdn. —, destillierte den Methylalkohol möglichst ab, gab Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen Jodnatriums hinzu, schüttelte 15-mal mit Äther durch, trocknete die vereinigten ätherischen Auszüge über Natriumsulfat und destillierte den Äther mit Aufsatz ab. Eine Probe des methylalkoholischen Destillats ließ auf Zusatz von Pikrinsäure nach einigem Reiben in reichlicher Menge ein Pikrat ausfallen, das roh bei 130° schmolz und mit reinem pikrinsaurem 1.3-Dimethyl-pyrazol keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab. Man versetzte darauf das ganze Destillat mit 10 ccm konz. Salzsäure, destillierte den Methylalkohol mit Aufsatz aus einem Bad von 75° vorsichtig ab, übersättigte den Rückstand mit Lauge, schüttelte 7-mal mit Äther aus und verfuhr weiter wie oben. Der Rückstand gab ein Rohpikrat vom Schmp. 134°, das mit dem Pikrat des Ausgangsmaterials (Schmp. 143°) eine große, mit dem Salz des 1.3-Dimethyl-pyrazols (Schmp. 137°) keine Depression gab¹⁷⁾.

Der Rückstand der ursprünglichen ätherischen Auszüge lieferte bei der Rektifikation bis 148° einen geringen Vorlauf; das meiste siedete zwischen 148° und 155°; der Rest — etwa $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge — ging unter raschem Ansteigen des Thermometers bis 203° über. Dieser Teil erwies sich im wesentlichen als Ausgangsmaterial. Der Vorlauf wurde durch sein Pikrat, das bei 137° schmolz, als 1.3-Dimethyl-Derivat erkannt. Das aus dem Hauptlauf gewonnene Pikrat schmolz roh bei etwa 115°. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus viel Alkohol — 1 l auf 30 g Salz — brachte man den Schmelzpunkt auf 171°, erhielt also reines 1.5-Derivat. Nachdem aus der Mutterlauge der Alkohol zum größten Teil abdestilliert worden war, schied sich beim Erkalten ein Niederschlag aus, der ohne weitere Reinigung bei 134° schmolz und mit dem Pikrat des 1.3-Dimethyl-Derivats keine Depression gab. Im ganzen wurden etwa gleiche Mengen der beiden Pikrate gewonnen.

Um auch die Methylierung ohne Alkali zu wiederholen, erhitzte man 5 g 3(5)-Methyl-pyrazol mit 15 g Methyljodid im Rohr auf 100°. Das Reaktionsprodukt, das in einer Ausbeute von 86% d. Th. gewonnen wurde, lieferte nach der üblichen Aufarbeitung ein Rohpikrat vom Schmp. 115°, das sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in ungefähr gleiche Mengen zweier Pikrate vom Schmp. 172° und 137° zerlegen ließ.

¹⁷⁾ Die Leichtflüchtigkeit des 1.3-Dimethyl-pyrazols mit den Dämpfen von Methylalkohol wurde bei der früheren Untersuchung nicht erkannt; dies hat dazu beigetragen, daß dieses Isomere übersehen wurde.

Zur Äthylisierung mit Alkali kochte man 8 g 3(5)-Methyl-pyrazol, 20 g Äthylbromid und 2,5 g Natrium in absol. Alkohol 2 Stdn., arbeitete auf und rektifizierte das Reaktionsgemisch. Die erste Fraktion — 4,85 g — ging zwischen 150° und 175° über, bei der zweiten — 2,7 g — stieg das Thermometer rasch von 175° bis auf 203°, ein Zeichen, daß noch Ausgangsmaterial vorhanden war. Als man zur ätherischen Lösung der ersten Fraktion Pikrinsäure setzte, fielen 10 g Pikrat sofort aus; weitere 4 g gewann man aus der Mutterlauge. Der Schmelzpunkt lag zwischen 95° und 100°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol genügte, um das in diesem Produkt enthaltene, schwer lösliche Pikrat des 1,5-Derivats vom Schmelzpunkt 143° von dem leichter löslichen, bei 114° schmelzenden Salz des 1,3-Isomeren zu trennen. Von beiden wurden etwa gleiche Mengen erhalten.

Beim Erhitzen von 5 g 3(5)-Methyl-pyrazol mit der 3-fachen Gewichtsmenge Äthylbromid ohne Alkali auf 100° gewann man 5,9 g = 90% d. Th. eines Basengemisches, das zwischen 150° und 170° übergang und ein Rohpikrat vom Schmp. 95—100° lieferte. Durch Methylalkohol ließ es sich in etwa 1 Tl. Pikrat vom Schmp. 143° und etwa 2 Tln. des bei 114° schmelzenden isomeren Salzes zerlegen.

Benzylierung mit Alkali: 10 g Methyl-pyrazol, 15,5 g Benzylchlorid und 2,8 g Natrium in absol. Alkohol wurden 7 Stdn. gekocht. Bei der Rektifikation des Reaktionsgemisches ging unter 9 mm Druck die erste Fraktion — etwa $\frac{1}{3}$ — von 70° bis 78° über, enthielt also Benzylchlorid und Benzyläthyläther. Nach einer unbedeutenden Zwischenfraktion von 78—126° siedete die Hauptmenge — etwa $\frac{2}{3}$ — bei 126—132°, davon das meiste bei 132°. Die Behandlung mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung lieferte ein Pikrat, dessen Schmelzpunkt anfangs bei 95° lag, durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol aber auf 114° gebracht werden konnte. Ein Gemisch mit dem Salz des reinen 1-Benzyl-3-methyl-pyrazols vom gleichen Schmelzpunkt schmolz bei derselben Temperatur.

Nach sehr starkem Einengen der Lösung fiel eine zweite Menge Pikrat aus, die ebenfalls bei 95° schmolz. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol erbrachte nur geringe Mengen eines Pikrats vom Schmp. 143°, das sich als Salz des Ausgangsmaterials erwies. Aus den benzolischen Mutterlaugen erhielt man wiederum Produkte, die bei 90—95° schmolzen und sich weder durch Benzol, noch durch Methyl- oder Äthylalkohol, noch durch Ligroin in ihre Bestandteile zerlegen ließen. Dagegen erhielt man aus dem Rohpikrat der zweiten Fraktion, als man es aus sehr viel Äthylalkohol umkrystallisierte und die Lösung unter starker Kühlung längere Zeit stehen ließ, in geringer Menge ein Pikrat, das für sich und gemischt mit reinem 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol-Pikrat bei 109° schmolz. Damit war nachgewiesen, daß auch etwas von dieser Base bei der Benzylierung des Methyl-pyrazols entstanden war.

Die Aufarbeitung eines Benzylierungsversuchs, bei dem 10 g Methyl-pyrazol und 15,5 g Benzylchlorid ohne Alkali 5 Stdn. auf 100° erhitzt wurden, führte zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

4. Kondensationen mit Hydrazinen.

α -Brom-crotonaldehyd und Methyl-hydrazin.

Man arbeitete genau in der früheren Weise und erhielt eine Base, deren Pikrat ohne weitere Reinigung bei 172° schmolz. Aus der Mutterlauge

wurde noch eine kleine Menge derselben Verbindung erhalten; in der letzten Mutterlauge fand sich etwas Pikrinsäure. Es war also, in Übereinstimmung mit dem früheren Befund, nur das damals als 1.3-Derivat angesehene 1.5-Dimethyl-pyrazol entstanden.

β -Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal und Phenyl-hydrazin.

Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 3.8 g Acetal, 2.2 g Phenyl-hydrazin und 2 g Natriumcarbonat blieb 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Man destillierte darauf den Alkohol ab, säuerte stark mit Salzsäure an, schüttelte mit Äther durch, kochte die wäßrige Lösung zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Phenyl-hydrazins mit Kupfersulfat, nahm die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte. Bei 254° ging in einer Ausbeute von 85% d. Th. eine Base über, die in der Vorlage völlig erstarrte und ohne weitere Reinigung bei 35° schmolz. Es lag also einheitliches 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol vor.

β -Äthoxy-crotonaldehyd-acetal und Methyl-hydrazin.

5.64 g Acetal gab man zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 4.8 g schwefelsaurem Methyl-hydrazin und 9.6 g Natriumacetat, schüttelte auf der Maschine, bis die Öltröpfchen des Acetals verschwunden waren, und ließ über Nacht stehen. Man filtrierte darauf vom Natriumsulfat ab, verjagte aus der rotgefärbten Flüssigkeit den Alkohol und arbeitete wie bei dem vorigen Versuch auf. Das Reaktionsprodukt, 1.4 g Base = 50% d. Th., ging zwischen 130° und 150° über und gab ein Pikrat, das roh bei 120—125° schmolz. Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol ließ sich das Produkt in die bekannten Pikrate vom Schmp. 172° und 135° zerlegen, die in ungefähr gleichen Mengen entstanden waren.

Eine Wiederholung des Versuchs in soda-alkalischer Lösung verlief in der gleichen Weise.

Oxymethylen-aceton und Methyl-hydrazin.

a) Zu einer von abgeschiedenem Natriumsulfat befreiten wäßrigen Lösung von 10 g Methyl-hydrazin-Sulfat und 5.4 g Ätznatron wurden 14.4 g Oxymethylen-aceton-Natrium gegeben, wobei sofort der typische Pyrazol-Geruch auftrat. Nach dem Stehen über Nacht versetzte man mit konz. Natronlauge, ätherte 8-mal aus und arbeitete weiter in gewohnter Weise auf. Man erhielt 3.3 g Base, die zwischen 135° und 145° übergang; das Rohpikrat schmolz bei 125°. Die Trennung durch Methylalkohol ergab ungefähr 9 Tle. Pikrat vom Schmp. 171° auf 5 Tle. Pikrat vom Schmp. 137°.

b) Die Kondensation wurde in saurer Lösung wiederholt, indem man 9.4 g Methyl-hydrazin-Sulfat, 19 g Natriumacetat, 14 g Natriumsalz des Oxymethylen-acetons und 9 g Eisessig samt der nötigen Menge Wasser zusammengab. Aufarbeitung wie üblich. Erhalten wurden 5.3 g Öl, von dem etwa $\frac{2}{3}$ von 140—165° übergangen, der Rest erst bei 290°. Die niedrige Fraktion gab ein Rohpikrat vom Schmp. 125—135°, aus dem man die beiden Pikrate vom Schmp. 172° und 137° im Verhältnis von etwa 5 : 4 gewann.

Oxymethylen-aceton-benzoat.

Der Ester wurde nach der früheren Vorschrift dargestellt; die Ausbeute konnte ein wenig — von 60% auf 65—70% — erhöht werden.

Um über die Struktur des Benzoylderivates keinen Zweifel zu lassen, oxydierte man es, indem man zu einer wäßrig-acetonischen Lösung von 5 g

der Substanz unter Schütteln und Kühlen 11.6 g feinst gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen zufügte. Nach 2 Stdn. filtrierte man vom Braunstein ab, wusch ihn mit Aceton nach und saugte aus dem Filtrat das Aceton möglichst ab. Beim Ansäuern schied sich Benzoesäure aus, die durch Filtrieren entfernt wurde. Die wäßrige Lösung zog man darauf mehrfach mit Äther aus, verdampfte ihn, nahm das zurückbleibende Öl in Alkohol auf und gab eine wäßrige Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin hinzu. Es schied sich sofort ein Niederschlag ab, der durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wurde. Das ockergelbe, kristallinische Pulver schmolz bei 211–212° und wurde durch Analyse und Vergleichspräparat als das *p*-Nitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure erkannt.

0.0862 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 758 mm). — $C_9H_9O_4N_3$. Ber. N 18.8. Gef. N 18.9.

Längeres Stehen in Eisessig verträgt das Benzoat, wie schon früher festgestellt wurde. Als man aber zu einer gekühlten Mischung von 50 ccm Eisessig und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ g Benzoat gab, wurde es augenblicklich verseift, denn obwohl man sofort Wasser zu der Lösung gab, fiel nichts mehr aus.

Oxymethylen-aceton-benzoat und Phenyl-hydrazin.

Der frühere Versuch wurde in genau derselben Weise wiederholt. In einer Ausbeute von 86% d. Th. erhielt man reines 1-Phenyl-3-methylpyrazol, das bei 254° siedete und bei 35–36° schmolz. Ein Zwischenprodukt konnte nicht gefaßt werden.

Oxymethylen-aceton-benzoat und Methyl-hydrazin.

Auch diese Kondensation wurde mit den gleichen Mengen und in gleicher Weise wie früher wiederholt, nur ließ man das Gemisch über Nacht stehen. Die Ausbeute an Pyrazol, die früher nur 28% d. Th. betragen hatte, konnte zwar auf 40% gesteigert werden, war aber immer noch sehr unbefriedigend. Das Basengemisch, 1.2 g, ging zwischen 140° und 150° über und lieferte ein Rohpikrat vom Schmp. 128–135°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt man daraus Pikrate vom Schmp. 171° und 136° in ungefähr gleichem Betrag.

Oxymethylen-aceton-benzoat und Benzyl-hydrazin.

Zu einer Lösung von 5.5 g Benzoat in Eisessig gab man 4.6 g salzsaures Benzylhydrazin und 4 g Natriumacetat in Wasser, ließ das Ganze über Nacht stehen und arbeitete dann, wie immer, auf. Gewonnen wurden 3.6 g Basen = 73% d. Th., die unter 9 mm Druck bei 130–133° siedeten. Auf Zusatz von Pikrinsäure zur ätherischen Lösung des Produktes trat zuerst nur eine gelbliche, milchige Trübung auf; nach einigem Kratzen schieden sich aber 7 g Pikrat aus, das bei 105° schmolz. Alle Versuche, durch Krystallisation aus verschiedenen Mitteln den Schmelzpunkt zu verbessern, waren erfolglos. Gemische ungefähr gleicher Mengen des Produktes mit dem 1.3-Pikrat vom Schmp. 114° schmolzen bei 110°, wogegen Mischungen mit dem 1.5-Derivat vom Schmp. 109° schon bei 95° zusammenschmolzen. Das Produkt bestand somit allem Anschein nach überwiegend aus dem Pikrat des 1-Benzyl-3-methylpyrazols, enthielt jedoch etwas von dem Isomeren beigemischt.

Bestätigt wurde dies durch die Untersuchung des aus den Salzen freigemachten Basengemisches, denn für dieses wurde $d_4^{20} = 1.053$ gefunden, während für das reine 1.3-Derivat $d_4^{20} = 1.049$, und für reines 1.5-Derivat $d_4^{20} = 1.062$ ist.

Oxymethylen-aceton-benzoat und Semicarbazid.

Der Versuch wurde genau nach der Vorschrift von Daniel¹⁸⁾ angestellt und verlief in gleicher Weise, nur lag der Schmelzpunkt des Semicarbazons nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 181°, statt bei 178—179°. Die analytische Untersuchung des Körpers wurde durch eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ergänzt.

0.1244 g Sbst.: 0.2664 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₃N₃. Ber. C 58.3, H 5.3, Gef. C 58.4, H 5.5.

Aceton-oxalsäure-äthylester und Methyl-hydrazin.

Zu einer Lösung von 20 g Natriumsalz des Esters in 100 g Wasser gab man unter Kühlung erst 16 g Methyl-hydrazin-Sulfat und dann 4.5 g Ätznatron, trennte das ausgeschiedene Öl ab, zog die wäßrige Schicht 4-mal mit Äther aus, vereinigte Öl und ätherischen Auszug, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte zum Schluß. Bei der ersten Destillation wurden unter 10 mm Druck folgende Fraktionen aufgefangen: I. 96—100°, II. 110—154°, III. 154°. Nach mehrmaliger Destillation erhielt man schließlich 5 g vom konstanten Siedepunkt 98° und 9.8 g vom konstanten Siedepunkt 154°, gleichfalls unter 10 mm Druck.

Die höher siedende Fraktion erstarrte zu farblosen, strahlenförmig angeordneten Krystallen. Dieser Körper, der 1.5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 70°) bei 40—42°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

0.1646 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 758 mm). — C₈H₁₂O₂N₂. Ber. N 16.7. Gef. N 16.7.

Durch Verseifung des Esters entstand die bereits bekannte Säure vom Schmp. 175°.

Die niedriger siedende Fraktion, der 1.3-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester, blieb ölig. Wasserhell, leicht mischbar mit organischen Mitteln.

0.1128 g Sbst.: 16.3 ccm N (16°, 758 mm). — C₈H₁₂O₂N₂. Ber. N 16.7. Gef. N 16.7.

Das Verseifungsprodukt war die gleichfalls bekannte Säure vom Schmp. 207°.

O-Äthyl-aceton-oxalsäure-äthylester oder α-Äthoxy-β-acetyl-acrylsäure-äthylester.

Ein nach Claisen dargestelltes Präparat besaß folgende Konstanten:

Sdp.₉ = 125°; Claisen: Sdp.₁₁ = 127—129°. — $d_4^{15.1} = 1.0649$. — $d_4^{20} = 1.060$. — $n_D = 1.47064$, $n_{16} = 1.47560$, $n_D = 1.48856$ bei 15.1°. — $n_{16}^{20} = 1.4734$.

	M _α	M _D	M _β —M _α
Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₅ (O ₂)'' (186.11).	46.36	46.60	0.82
Gef.	48.82	49.26	1.58
EM.	+ 2.46	+ 2.66	+ 0.76
EM.	+ 1.32	+ 1.43	+ 93 %.

¹⁸⁾ J. pr. [2] 110, 260 [1925].

Die Oxydation des Körpers wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie die des Oxymethylen-aceton-benzoats, und die als Spaltprodukt entstandene Brenztraubensäure wieder in Gestalt ihres *p*-Nitrophenylhydrazons nachgewiesen. Allerdings erlaubte die geringe Menge keine völlige Reinigung, doch gab das Präparat, das bei 200° schmolz, in Mischung mit einem reinen Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

O-Äthyl-aceton-oxalester und Methyl-hydrazin.

Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 3,7 g *O*-Äther, 3 g Methyl-hydrazin-Sulfat und 3 g calc. Soda ließ man über Nacht stehen, verdampfte dann den Alkohol und arbeitete in der üblichen Weise auf. Bei der Rektifikation des Reaktionsgemisches ging unter 9 mm Druck ein Vorlauf (0,4 g) zwischen 115° und 144° über, dann folgte eine größere Fraktion (2,2 g) konstant bei 144°. Diese Substanz erstarrte, schmolz bei 40–42° und erwies sich dadurch als der 1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester.

Die niedrige Fraktion verseifte man, verrieb das entstandene Säuregemisch mit siedendem heißem Wasser, in dem die Säure vom Schmp. 207° kaum löslich ist, und filtrierte rasch ab. Der geringe Rückstand erwies sich als diese Säure; aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten ein wenig der isomeren, bei 176° schmelzenden Säure. Schätzungsweise waren im ganzen bei dem Versuch 80–90% 1,5-Dimethyl-Derivat und 20–10% 1,3-Verbindung gebildet worden.

O-Äthyl-aceton-oxalester und Phenyl-hydrazin.

3,7 g *O*-Äther, 2,2 g Phenyl-hydrazin und 1 g calc. Soda ließ man in wäßriger Lösung 1 Tag stehen, verdampfte den Alkohol und säuerte an, wobei ein Niederschlag ausfiel. Man nahm darauf das ganze Reaktionsgemisch in Äther auf, schüttelte mit Soda durch, verdampfte und destillierte das zurückgebliebene Öl im Vakuum. Unter 18 mm Druck ging es bei 180–182° über und lieferte bei der Verseifung mit alkohol. Lauge eine Säure, die roh bei 180°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182° schmolz. Aus der Sodalösung schied sich beim Ansäuern ein fester Körper ab, der gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert wurde und konstant bei 195° schmolz. Der Schmelzpunkt eines Gemisches beider Substanzen lag bei etwa 165°.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs erhielt man nur das Öl vom angegebenen Siedepunkt; die zugehörige Säure schmolz diesmal bei 184°. Obwohl es nicht gelang, den Schmelzpunkt auf 189–190° zu treiben, bei welcher Temperatur nach Claisen und Roosen¹⁹⁾ die 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure schmilzt, lag doch diese Verbindung vor, denn bei der trocknen Destillation der Säure entstand glatt das krystallinische 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol. Möglicherweise enthielten unsere Präparate der Säure Spuren der isomeren 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure beigemischt, doch ließ sich diese Verbindung in dem Reaktionsgemisch nicht nachweisen. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den *O*-Äther des Aceton-oxalesters hatte somit, wenn nicht ausschließlich, so doch jedenfalls ganz überwiegend zunächst normale Kondensation stattgefunden.

Die Untersuchung des Körpers vom Schmp. 195° steht noch aus.

¹⁹⁾ A. 278, 288 [1894].

Aceton-oxalester und Phenyl-hydrazin.

Die Kondensation des freien Aceton-oxalesters mit Phenyl-hydrazin wurde genau nach den Angaben von Claïsen und Roosen²⁰⁾ durchgeführt und lieferte im Einklang mit den Beobachtungen dieser Forscher nur die 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure, die, wie angegeben, wasserhaltig bei 106°, wasserfrei bei 136° schmolz. Die erste Phase dieser Reaktion besteht also der Hauptsache nach in einer Anlagerung des Hydrazins an den Keto-Enol-ester. Daß es daneben in ganz untergeordnetem Maße auch zu einer Kondensation kommt, wurde bereits erwähnt.

Marburg, Chemisches Institut.

209. Paul Levy: Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 5. Mai 1926.)

Die Feststellung der Zahl der Äthylen-Bindungen in der den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildenden Abietinsäure ist für die Aufstellung der Konstitutionsformel dieser Säure von großer Bedeutung und hat schon zahlreiche Forscher beschäftigt. Auf Grund der zuerst von mir dargestellten Tetrahydroxy-abietinsäure, $C_{20}H_{34}O_6$ ¹⁾ und Dihydrobrom-abietinsäure, $C_{20}H_{32}Br_2O_2$ ²⁾, nahm ich³⁾ an, daß in der Abietinsäure 2 doppelte Bindungen vorkommen, was eine Zeit lang auch unbestritten war.

Neuerdings hat aber meine Auffassung den Widerspruch anderer Forscher erweckt, weil sie entweder aus dem bei der Oxydation der Abietinsäure in alkalischer Lösung vermittels Kaliumpermanganats entstehenden Säuregemisch die daraus von mir gewonnene Tetrahydroxysäure überhaupt nicht zu isolieren vermochten, oder, wie Wienhaus⁴⁾, der Ansicht sind, daß ich zu meinen Versuchen nicht unveränderte Abietinsäure, wie sie im amerikanischen Kolophonium enthalten ist, sondern Silvinsäure, d. i. nach Wienhaus durch Mineralsäuren isomerisierte Abietinsäure, benutzt hätte.

Diese Vermutung von Wienhaus trifft indessen nicht zu, da ich und meine Mitarbeiter zu den Oxydationen stets nur Abietinsäure in Form des Natriumsalzes verwendet haben, wie solches sich bei der Einwirkung von in Alkohol gelöstem Natriumalkoholat auf alkoholische Kolophonium-Lösung abscheidet. Diesbezügliche nähere Angaben finden sich in meinem D. R. P. 221889.

Das so bequem darstellbare Natrium-abietinat, welches von Ruzicka und Meyer⁵⁾, wie sie ausdrücklich erwähnen, nicht erhalten werden konnte, läßt sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet aus diesem Lösungsmittel umkrystallisieren und stellt in trockenem Zustande eine schnee-weiße Masse dar, welche in Wasser ziemlich löslich ist. In dieser Lösung oxydierten wir das abietinsäure Natrium stets mit Kaliumpermanganat, bei welcher Operation die Gegenwart von Mineralsäuren ausgeschlossen ist,

²⁰⁾ a. a. O., S. 278.

¹⁾ B. 42, 4305 [1909].

²⁾ B. 40, 3659 [1907].

³⁾ Z. a. Ch. 81, 146 [1913].

⁴⁾ Z. Ang. 34, 256, 257 [1921].

⁵⁾ Helv. 5, 318 [1922].