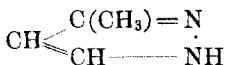


4. Eduard Buchner und Carl von der Heide:
Studien über Pyrazolderivate.

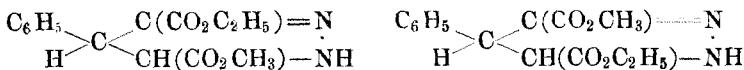
[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule in Berlin.]

(Eingegangen am 12. December 1901.)

Vor einigen Jahren hat Ludwig Knorr¹⁾ beim Abbau complicirterer Pyrazolderivate statt der erwarteten 3- und 5-Methylpyrazole



nur ein einziges, identisches Product erhalten. Angesichts dieser Thatsache war es etwas überraschend, dass nach Buchner und H. Dessaauer²⁾ bei der Addition von einerseits Zimmtsäureäthylester an Diazoessigsäuremethylester, und andererseits Zimmtsäuremethylester an Diazoessigsäureäthylester verschiedene Phenylpyrazolinderivate entstehen. Dass es sich dabei um eine verschiedene Stellung der Phenylgruppe handeln könnte, war von vornherein wenig wahrscheinlich, und ist nunmehr experimentell widerlegt; beide Producte leiten sich vom 4-Phenylpyrazolin ab. Demnach sind bei den vorliegenden Pyrazolin-derivaten die Stellungen 3 und 5 nicht gleichwertig und die Formeln:



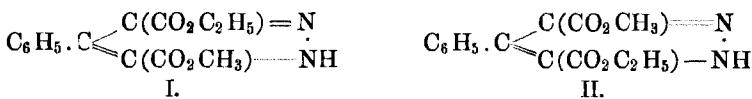
stellen wirkliche Structurisomere (Schmp. 76° und 107°) dar. Allerdings wäre zum Uebergang des einen Körpers in den anderen hier eine Verschiebung von zwei Wasserstoffatomen nothwendig; ferner sind diese Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur fest, im Gegensatz zum flüssigen 3- bzw. 5-Methylpyrazol. Auch in letzterem Falle müssen wir übrigens in Uebereinstimmung mit Knorr's neueren Forschungen³⁾ wohl annehmen, dass es sich nicht um wirkliche Identität der beiden Structurisomeren handelt, sondern dass das vorliegende Oel entweder ein Gemenge der sich wechselseitig umlagernden desmotropen Formen vorstellt (»Allelotropie« nach Knorr), oder dass in Folge einseitiger Umlagerung der beiden Isomeren bisher nur das eine aufzufinden war (Pseudomerie).

Wir haben nun das Verhalten unserer beiden isomeren Phenylpyrazolindicarbonsäureester beim Uebergang in Pyrazolderivate durch Oxydation mittels Brom in Chloroformlösung untersucht, und gefunden, dass dabei nur ein einziges Product, Schmp. 105°, entsteht. Bei der Reaction entwickelt sich Bromwasserstoff, der vielleicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 190 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 26, 259 [1893].

³⁾ Diese Berichte 30, 2389 [1897]; Ann. d. Chem. 306, 344 [1899].

das Resultat beeinflusst; auch ist es möglich, dass in der Lösung zwar ein allelotropes Gemisch der beiden Formen:



vorliegt, aus dem sich aber nur die eine krystallisiert ausscheidet. Welches der beiden Schemata I und II dem einzigen erhaltenen Körper zukommt, ist nicht festzustellen, weil die beiden tautomeren Verbindungsformen identisch functioniren müssten, eine Art von Tautomerie, die von Pechmann¹⁾ als virtuelle Tautomerie bezeichnet hat. Es soll noch versucht werden, die zweite desmotrope Form aufzufinden.

Als Folgerung aus der anscheinend bewiesenen Identität des 3- und 5-Methylpyrazols hat es Knorr²⁾ früher auch für »überaus wahrscheinlich« erklärt, dass keine isomeren 3- und 5-Phenylpyrazole existieren. Diese von Knorr jetzt wohl selbst verlassene Ansicht können wir schon deshalb nicht theilen, weil in letzterem Falle die beiden in Betracht kommenden Substituenten C_6H_5 und H viel verschiedener functioniren als in ersterem CH_3 und H^3 ; ferner weil das einzige, bisher bekannte 3- oder 5-Phenylpyrazol bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, demnach sicher eine bestimmte Constitution besitzt⁴⁾. Directe Versuchsergebnisse stehen derselben allerdings auch heute noch nicht entgegen. Denn von C-substituierten Phenylpyrazolen sind trotz zahlreicher Synthesen, zu welchen in den folgenden Abhandlungen noch einige neue dazu kommen, bisher nur zwei vom Schmp. 78° und 228° bekannt geworden, welche von dem Einen von uns gemeinsam mit M. Fritsch⁵⁾ beziehungsweise H. Dessauer⁶⁾ zuerst dargestellt, aber bezüglich der Stellung der Substituenten irrtümlich bezeichnet⁷⁾ und von Knorr und seinen Mitarbeitern⁸⁾ einerseits als 5- oder 3-, anderseits als 4-Phenylpyrazol richtig erkannt wurden. Merkwürdiger Weise sind ferner bisher auch nur zwei C-Pyrazolcarbonsäuren erhalten worden, welche, wie in den folgenden Abhandlungen gezeigt wird, mit den bekannten C-Phenylpyrazolen zusammengehören. Wenn wir für das Phenylpyrazol vom Schmp. 78° die Schreibweise Knorr's, 5(3)-Phenylpyrazol, acceptiren, so soll

¹⁾ Diese Berichte **28**, 878, 2362 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. **279**, 254 [1894].

³⁾ Vergl. dazu auch v. Pechmann, diese Berichte **28**, 877 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 2389 [1897]; Ann. d. Chem. **306**, 345 [1899].

⁵⁾ Diese Berichte **26**, 256 [1893]. ⁶⁾ Diese Berichte **26**, 258 [1893].

⁷⁾ Diese Berichte **27**, 3247 [1894]; vergl. dazu C. Stoehr, Journ. für prakt. Chem. [2], **55**, 260 [1897].

⁸⁾ Sjollema, Ann. d. Chem. **279**, 254 [1894]; Knorr, diese Berichte **28**, 688 [1895] u. ff.

damit nicht die Identität von 3- und 5-Phenylpyrazol als erwiesen betrachtet, sondern nur angedeutet werden, dass es unbekannt ist, ob sich die Phenylgruppe in 3- oder 5-Stellung befindet.

Addition von Diazoessigsäuremethyl- an Zimmtsäureäthylester.

Molekulare Mengen der Componenten werden im Wasserbade mit Rückfluss etwa 18 Stunden auf 60—90° so langsam steigend erhitzt, dass keine Stickstoffentwickelung eintritt; das Reactionsproduct erstarrt in der Kälte; der Krystallkuchen wird aus Aether umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 80—85 pCt. der Theorie. Der so erhaltenen 4-Phenylpyrazolindicarbonsäuremethyläthylester schmilzt bei 107°¹⁾.

Addition von Diazoessigsäureäthyl- an Zimmtsäuremethyl-Ester.

Die Componenten werden, wie oben beschrieben, erwärmt; das Reactionsproduct krystallisiert meistens nicht direct; man treibt deshalb überschüssige Diazoverbindung und unverbrauchten Zimmtsäureester mit Wasserdampf über. Aus der getrockneten und concentrirten Aetherlösung des Rückstandes scheiden sich dann derbe Krystalle eines 4-Phenylpyrazolindicarbonsäuremethyläthylesters, Schmelzpunkt 76°, aus²⁾.

4-Phenylpyrazol-dicarbonsäureäthylmethylester.

Diese Verbindung entsteht bei der Behandlung der beiden eben beschriebenen Additionsprodukte in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom. Erwärmung wird durch Einstellen in Wasser vermieden; nach 2 Tagen ist die Bromfarbe fast ganz verschwunden; man nimmt mit Aether auf, entfernt den Bromwasserstoff mit Soda, trocknet und dampft ein. Der Körper scheidet sich in derben, rhomboederähnlichen Krystallen oder in Nadelbüscheln aus. Schmelzpunkt 104—105°. Die Producte aus den beiden Pyrazolinderivaten waren nicht zu unterscheiden; ihr Gemenge schmolz bei 105°. Die beiden Analysen sind mit den Producten verschiedener Herkunft ausgeführt.

0.2212 g Sbst.: 0.4950 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.2198 g Sbst.: 0.4917 g CO₂, 0.1017 g H₂O. — 0.2561 g Sbst.: 23.1 ccm N (14°, 752 mm). — 0.1784 g Sbst.: 15.2 ccm N (14°, 758 mm).

C₁₄H₁₄O₄N₂. Ber. C 61.26, H 5.16, N 10.24.

Gef. » 61.03, 61.01, » 5.33, 5.19, » 10.55, 10.04.

¹⁾ Analyse s. diese Berichte 26, 259 [1893]. Die dort gebrauchte Nummerirung ist irrtümlich.

²⁾ Analyse s. diese Berichte 26, 259 [1893]. Die dortige Nummerirung ist unrichtig.

Bei der Verseifung durch Kochen mit Salzsäure lieferten die Oxydationsprodukte aus beiden Pyrazolinverbindungen die bekannte
4-Phenylpyrazol-dicarbonsäure¹⁾,

welche bei 243—246°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, unter Zersetzung schmilzt. Die Säure enthält, aus Wasser umkristallisiert, 2 Moleküle Krystallwasser, die zum Theil schon an der Luft äusserst rasch, vollständig aber erst bei 130° entweichen; stärker erhitzt, geht dieselbe unter Abspaltung von Kohlendioxyd in 4-Phenylpyrazol, Schmp. 228°, über.

0.4956 g Sbst.: 0.0654 g Gewichtsverlust (130°).

0.6032 g Sbst.: 0.0797 g » (130°).

$C_{11}H_8O_4N_2 + 2aq.$ Ber. H₂O 13.44 Gef. H₂O 13.19, 13.21.

0.2118 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.4399 g CO₂, 0.7035 g H₂O.

$C_{11}H_8O_4N_2.$ Ber. C 56.86, H 3.48.

Gef. » 56.64, » 3.89.

5. Wilhelm Behaghel und Eduard Buchner: 4-Pyrazol-carbonsäure aus 4-Phenylpyrazol²⁾.

(Eingegangen am 12. December 1901.)

Zur Darstellung des 4-Phenylpyrazols wurde Diazoessigsäureäthylester an Zimmtsäureäthylester addirt³⁾ und das entstehende Pyrazolinderivat in Schwefelkohlenstofflösung durch Brom oxydiert. Der so erhaltene 4-Phenylpyrazoldicarbonsäurediäthylester bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, kleine farblose Nadeln vom Schmp. 96°.

0.2530 g Sbst.: 0.5805 g CO₂, 0.1270 g H₂O. — 0.0760 g Sbst.: 6.7 ccm N (11°, 710 mm).

$C_{15}H_{16}O_4N_2.$ Ber. C 62.50, H 5.56, N 9.72.

Gef. » 62.57. » 5.58, » 9.81.

Beim Verseifen lieferte der Ester die bekannte 4-Phenylpyrazol-dicarbonsäure vom Zersetzungspunkt 243°, die beim Ueberhitzen unter Kohlendioxydabspaltung zur gesuchten Base, Schmp. 228°, führte. Behufs Abbau der Phenyl- zur Carboxyl-Gruppe war, wie in ähnlichen Fällen, erst Lockerung des Benzolringes nöthig. Die Nitrirung wurde durch 12-stündiges Stehen mit rauchender Salpetersäure bewerkstelligt, wobei sich mindestens zwei Producte, neben einem Mononitrokörper auch ein Dinitrophenylpyrazol, bilden. Analytisch

¹⁾ Buchner und Dessauer, diese Berichte 26, 260 [1893].

²⁾ Vergl. diese Berichte 27, 3249 [1894] und W. Behaghel, Dissertation, München 1895.

³⁾ Vergl. diese Berichte 21, 2643 [1888], 26, 258 [1893].