

untersucht wurde nur Letzteres, das aus sehr viel kochendem Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. 208—209° krystallisiert.

0.1200 g Sbst.: 26.3 ccm N (17°, 721 mm).

$C_9H_6O_4N_4$. Ber. N 23.98. Gef. N 24.03.

Für die Reduction mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade diente direct das Rohproduct der Nitrirung. Beim Uebersättigen mit Natroulauge schied sich schliesslich die Aminooverbindung in fester Form aus; dieselbe färbte sich an der Luft rasch dunkler und wurde daher sogleich der Oxydation mit Permanganatlösung erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade unterworfen. Nachdem ein kleiner Ueberschuss des Oxydationsmittels schliesslich durch Alkohol zerstört, hernach filtrirt und eine geringe Menge vorhandener Oxalsäure entfernt war, schied die eingedampfte Lösung auf Zusatz von Kupferacetat blaues, in Wasser ziemlich schwer lösliches, krystallinisches Kupfersalz aus, welches abfiltrirt und durch Schwefelwasserstoff zerstetzt wurde. Nach Einengen des Filtrates krystallisierte die 4-Pyrazolcarbonsäure¹⁾ vom Zersetzungspunkt 275° aus; die Ausbeute war gering.

0.0936 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 720 mm).

$C_4H_4O_2N_2$. Ber. N 25.0. Gef. N 25.2.

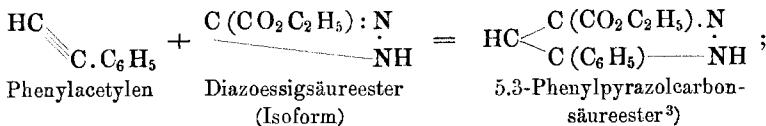
Beim Ueberhitzen der Säure wurde Pyrazol mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten.

6. Eduard Buchner und Louis Lehmann:
Phenylacetylen und Diazoessigsäureester²⁾.

(Mitgetheilt von E. Buchner.)

(Eingegangen am 12. December 1901.)

Die Vereinigung äquimolekularer Mengen dieser Körper erfolgt am besten durch Erhitzen im Einschmelzrohr, das in ein kochendes Wasserbad versenkt wird; nach 8 Stunden erstarrt fast die ganze Masse zu festen Krystallen, während beim Erhitzen der Röhren im Luftbade in Folge der Wärmebildung bei der Reaction gewöhnlich Explosion eintritt. Die Synthese des krystallisierten Productes verläuft, wie die Untersuchung ergab, nach dem Schema:



¹⁾ Buchner und Fritsch, Ann. d. Chem. 273, 253 [1892].

²⁾ Vgl. L. Lehmann, Dissertation. Kiel 1896.

³⁾ Der Körper kann ebenso gut auch 3-Phenylpyrazol-5-carbonsäureester sein.

für die Stellung der Phenylgruppe im Reactionsproduct ist die Ueberführung desselben in 5(3)-Phenylpyrazol entscheidend.

5.3-Phenylpyrazolcarbonsäureäthylester,
 $C_6H_5 \cdot C_3H_2N_2 \cdot CO_2C_2H_5$.

Aus Aether umkristallisiert, wird der Körper farblos und schmilzt bei 140^0 . Die Ausbeute an reinem Product beträgt gegen 50 pCt. der Theorie.

0.1532 g Sbst.: 0.3734 g CO_2 , 0.0796 g H_2O . — 0.1204 g Sbst.: 13.2 ccm N (12^0 , 760 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 66.67, H 5.55, N 12.96.
 Gef. » 66.46, » 5.77, » 13.01.

5.3-Phenylpyrazolcarbonsäuremethylester,
 $C_6H_5 \cdot C_3H_2N_2 \cdot CO_2CH_3$,

analog aus Phenylacetylen und Diazoessigsäuremethylester gewonnen und aus viel Aether umkristallisiert, schmilzt bei $181-182^0$.

0.1147 g Sbst.: 0.2725 g CO_2 , 0.0527 g H_2O . — 0.1992 g Sbst.: 25.3 ccm N (20.5^0 , 746 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 65.29, H 5.00, N 13.89.
 Gef. » 64.79, » 5.15, » 14.32.

5.3-Phenylpyrazolcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_3H_2N_2 \cdot CO_2H$.

Durch Kochen der beschriebenen Ester mit Natronlauge und Ansäuern als schwer löslicher Niederschlag erhalten. Krystallisiert aus siedendem Wasser in farblosen, dünnen Nadeln. Schmp. $233-234^0$ unter geringer Zersetzung. Dieselbe Säure haben L. Knorr und Sjollema bei der Oxydation des 3,5-Phenylmethylpyrazols¹⁾ und L. Knorr und Wenglein durch Condensation von Benzoylbrenztraubensäure mit Hydrazin²⁾ erhalten.

0.1331 g Sbst.: 0.3124 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.2698 g Sbst.: 34.5 ccm N (17^0 , 773 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. C 63.83, H 4.25, N 14.89.
 Gef. » 64.01, » 4.85, » 15.18.

5(3)-Phenylpyrazol, $C_6H_5 \cdot C_3H_3N_2$.

Zur Darstellung der freien Base wird die Säure auf $140-150^0$ erhitzt, so lange sich noch Kohlendioxyd entwickelt. Beim Fraktioniren geht hernach die Hauptmenge bei $305-307^0$ (759 mm) als gelbliches Oel über, das alsbald erstarrt. Aus viel kochendem Wasser erhält man den Körper als farbloses, krystallinisches Pulver vom

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 251 [1894]. ²⁾ Ebenda 279, 253, Anm. 3.

Schmp. 78°. Derselbe ist identisch mit dem von Buchner und Fritsch beschriebenen Phenylpyrazol, das von L. Knorr und Sjollema als 5(3)-Phenylpyrazol erkannt wurde.

0.1033 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.0905 g Sbst.: 15.5 ccm N (22°, 757 mm).

C₉H₈N₂. Ber. C 75.00, H 5.55, N 19.44.
Gef. » 74.92, » 5.88, » 19.68.

**7. Eduard Buchner und Christophor Hachumian:
5(3)-Pyrazolcarbonsäure aus 5(3)-Phenylpyrazol.**

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthsch. Hochschule in Berlin.

(Eingegangen am 12. December 1901.)

Am Kohlenstoff substituirte Phenylpyrazole sind bisher zwei bekannt geworden; ebenso hat man auch zwei C-Pyrazolcarbonsäuren kennen gelernt. Wie der Eine von uns gemeinsam mit W. Behaghel in einer der vorhergehenden Abhandlungen mitgetheilt hat, hängen von diesen vier Körpern zwei genetisch zusammen. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass auch das zweite Paar zusammengehört, indem die Oxydation des zweiten C-Phenylpyrazols zur zweiten bekannten C-Pyrazolcarbonsäure führt; beide Körper sind also 5(3)-Pyrazol-derivate. Nach Wenglein¹⁾ liefert die directe Oxydation des 5(3)-Phenylpyrazols unter Zerstörung des Pyrazolringes Benzoësäure; es musste also, wie in ähnlichen Fällen, vor der Oxydation die Widerstandskraft des Benzolringes durch Einfügung einer Nitro- beziehungsweise Amino-Gruppe gelockert werden. Diese Zwischenproducte und einige Abkömmlinge sind unten beschrieben. Im Anhang ist endlich eine kleine Lücke der Literatur ausgefüllt; durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Hydrazinhydrat hat von Rothenburg²⁾ ein Phenylpyrazolin dargestellt; die noch ausstehende Oxydation desselben hat uns lediglich das bekannte 5(3)-Phenylpyrazol, Schmp. 78°, ergeben; ein drittes C-Phenylpyrazol war also auch auf diesem Wege nicht zu erhalten.

Darstellung des 5(3)-Phenylpyrazols.

Da die Synthesen mittels Diazoessigsäureesters keine guten Ausbeuten ergaben, wurde für die folgenden Versuche Ausgangsmaterial nach dem Verfahren von L. Knorr durch Condensation von Natrium-

¹⁾ Dissertation, Jena 1895, 28.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 159 [1895]; 52, 53 [1895].