

Ebenso blieb der Stokes'sche Amidophosphorsäurediphenylester<sup>1)</sup>,  $\text{NH}_2\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , beim Kochen mit Sulfurylechlorid in Chloroformlösung unverändert.

Bern, Anorganisches Universitätslaboratorium.

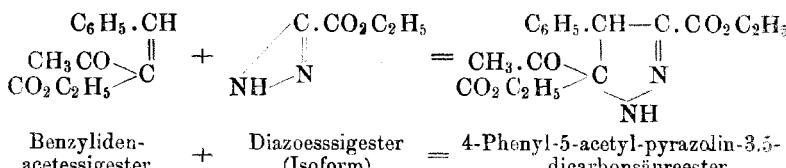
**117. Eduard Buchner und Heinrich Schröder:**

**Dérivate des 1.2-Pyrons oder Cumalins aus Pyrazolinen<sup>2)</sup>.**

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule in Berlin.]  
(Eingegangen am 13. Februar 1902; vorgetr. in der Sitzung am 20. Jan. von  
Hrn. E. Buchner.)

Pyrazolin carbonsäureester spalten, sofern sie nicht am Stickstoff substituiert sind, nach den Untersuchungen von Buchner und seinen Mitarbeitern beim Erhitzen glatt den gesamten Stickstoff ab und liefern Trimethylenderivate. Von geeigneten Acetylpyrazolin carbonsäureestern ausgehend, konnte man auf diesem Wege vielleicht zu Carbonsäuren des Acetyltrimethylene gelangen, also zu Trimethylen-derivaten mit dem Ringe benachbarter Carbonylgruppe. Solche Körper haben an Interesse gewonnen, seitdem Adolph Baeyer eine derartige Atomgruppierung im Caron nachgewiesen hat. Das Acetyltrimethylen selbst, sowie die 1.1-Acetyltrimethylene carbonsäure sind schon bekannt; der oben skizzirte Weg versprach aber zur 1-Acetyltrimethylene-2-carbonsäure, bezw. nahen Abkömmlingen derselben, zu führen. So konnte z. B. das Additionsproduct von Benzylidenacetessigester ( $\alpha$ -Acetylzimmtsäureester) und Diazoessigester, der Phenylacetylpyrazolin dicarbonsäureester, voraussichtlich einen 1-Phenyl-2-acetyltrimethylene-2.3-dicarbonsäureester liefern.

Wie schon Buchner und A. Papendieck<sup>3)</sup> gezeigt haben, verläuft nun der erste Theil dieser Reactionen, die Synthese des Pyrazolinderivates, ohne Schwierigkeit entsprechend den Formeln:



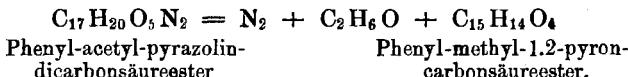
Auch die Stickstoffabspaltung beim Destilliren erfolgt in gewohnter Weise. Wie sich aber bei näherer Untersuchung heraus-

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 15, 198.

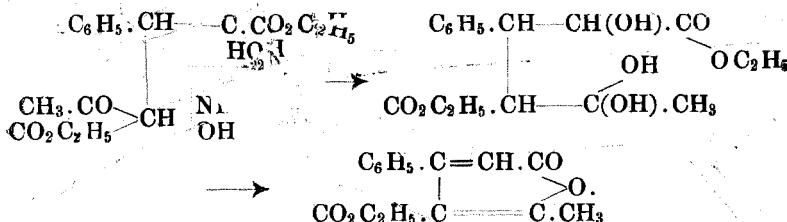
<sup>2)</sup> Vergl. die Inauguraldissertation von H. Schröder, Berlin 1902.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 221 [1895].

stellte, ist das krystallisierte Endproduct vom Schmp. 104° nicht der erwartete Trimethylenabkömmling; neben der Stickstoffentwickelung tritt vielmehr eine experimentell nachweisbare Abspaltung von Aethyl-alkohol ein, nach der Gleichung:



Der Vorgang verläuft also gegen die sonstige Regel, und es entsteht dabei, indem sich die Acetylgruppe aufrichtet und mit einem der Carboxäthyle an einer Ringschließung beteiligt, ein Derivat des 1,2-Pyrons oder Cumalins. Nimmt man behufs Formulirung der ziemlich complicirten Reaction die intermediäre Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser an — der dabei auftretende Alkohol könnte allenfalls eine ähnliche Rolle spielen — so lässt sie sich in folgender Weise wiedergeben:



Der erhaltene Körper ist also 4-Phenyl-6-methyl-1,2-pyron-5-carbonsäureester. Für seine Pyronnatur liegen mehrere Beweise vor. Zunächst liefert er beim Kochen mit Natronlauge nach dem Ansäuern die bekannte  $\beta$ -Phenylglutaconsäure<sup>1)</sup> vom Schmp. 154°, wobei nach den Schemata:



Essigsäureabspaltung eintritt, die qualitativ und quantitativ verfolgt werden konnte. Analog zerfallen die Dimethyl-1,2-pyroncarbonsäure oder Isodehydracetosäure auf gleichem Wege in Essigsäure und  $\beta$ -Methylglutaconsäure (Homomesaconsäure<sup>2</sup>) und die Cumalinsäure, eine 1,2-Pyron-5-carbonsäure, in Glutaconsäure und Ameisensäure<sup>3</sup>).

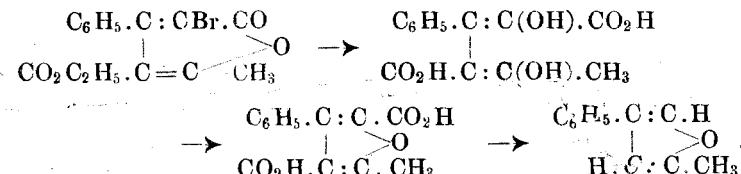
Der fragliche Phenylmethylpyroncarbonsäureester, welcher nach der obigen Constitutionsformel noch ein Wasserstoffatom direct am Pyronkern enthalten soll, giebt ferner mit Brom schon in der Kälte

<sup>1)</sup> A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 49, 23 [1894].

<sup>2)</sup> Hantzsch, Ann. d. Chem. 222, 31 [1884].

<sup>3)</sup> v. Pechmann, Ann. d. Chem. 264, 301 [1891].

unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein krystallisiertes Monobromsubstitutionsproduct, Schmp. 72°, ganz entsprechend den Beobachtungen von Hantzsch<sup>1)</sup> am Isodehydracetsäureester und von v. Pechmann an der Cumalinsäure<sup>2)</sup>. Die Analogie geht aber noch weiter; denn der Bromkörper liefert bei gelinder oder energischer Behandlung mit Kalilauge entweder Phenylmethylfurandicarbonsäure oder ein neutrales Product, 3-Phenyl-5-methylfuran, wie es folgende Schemata zum Ausdruck bringen:



Auf völlig analogem Wege hat F. Feist aus der Isodehydracetsäure<sup>3)</sup> und der Cumalinsäure<sup>4)</sup> ebenfalls Furankomplexe erhalten; die Reaction ist also typisch für 1,2-Pyronkörper.

Schliesslich hat sich noch ergeben, dass Phenyl-6-methyl-1,2-pyron-5-carbonsäureäthylester, Schmp. 104°, vor kurzem auf ganz anderem Wege synthetisch dargestellt worden ist, und zwar von Ruhemann<sup>5)</sup> aus Phenylpropionsäureester und Acetessigester, also auf einem Wege, der notorisch zu 1,2-Pyronderivaten führen muss, ähnlich wie Anschütz, Bendix und Kerp<sup>6)</sup> aus  $\beta$ -Chlorisocrotonsäureester und Natracet-essigester Isodehydracetsäureester erhalten.

Ausser Benzylidenacetessigester haben wir auch noch Aethyliden-acetessigsäuremethylester ( $\alpha$ -Acetylcrotonsäureester) an Diazoessigsäuremethylester addirt und aus dem erst erhaltenen Pyrazolinderivat den Gesamtstickstoff durch Erhitzen abgespalten. Es resultiert ein krystallisirender Körper, Schmp. 67°, der sich bei directem Vergleich, ganz nach unserer Vermuthung, als identisch erwies mit nach Hantzsch hergestelltem 4,6-Dimethyl-1,2-pyron-5-carbonsäuremethylester (Isodehydracetsäureester).

Der Uebergang von 5-Acetylpyrazolin-3-carbonsäureestern beim Erhitzen in 1,2-Pyronderivate scheint demnach eine allgemeine Reaction zu sein und lässt keine grosse Beständigkeit von 1-Acetyltrimethylen-2-carbonsäureestern voraussehen, die wahrscheinlich alle Neigung zeigen werden, sich unter Aufspaltung des Trimethylenringes in  $\delta$ -Lactone bzw. 1,2-Pyrone umzulagern.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 16, 18 [1884].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2397 [1884]; Ann. d. Chem. 264, 276 [1891].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 754 [1893]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 1992 [1901].

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. 75, 251 [1899]. <sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 259, 181 [1890].

## Experimentelles.

**4-Phenyl-5-acetyl-pyrazolin-2,5-dicarbonsäuremethylester  
aus Benzylidenacetessigester und Diazoessigester.**

Während Buchner und Papendieck ihre Versuche unter Benutzung der Aethylester ausgeführt haben<sup>1)</sup>, wurden von uns zunächst die Methylester herangezogen, in der trügerischen Hoffnung hier bessere Ausbeuten an krystallisirtem Product zu erlangen; wir kehrten später wieder zu den Aethylestern zurück. Nach Claisen dargestellter Benzylidenacetessigsäuremethylester, der trotz mehrmaligem Fractioniren nur als hellgelbes Oel zu erhalten war, wurde mit der molekularen Menge Diazoessigsäuremethylester 4 Tage am Rückflusskühler erhitzt, bei allmählig von 45—60° steigender Temperatur, wobei nur geringe Gasentwicklung auftrat. Nach längerem Stehen erstarrt die ganze Masse; es wird aus Aether umkrystallisiert. Schmp. 103°. Ausbeute gegen 60 pCt. der Theorie.

0.2208 g Sbst.: 0.4794 g CO<sub>2</sub>, 0.1042 g H<sub>2</sub>O. — 0.2445 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 764 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 59.16, H 5.31, N 9.22.  
Gef. » 59.21, » 5.29, » 9.21.

Dass die Acetylgruppe in dem vorliegenden Körper noch vorhanden ist, wird durch die Existenz eines Phenylhydrazons (s. u.) sehr wahrscheinlich gemacht; die 4-Stellung der Phenylgruppe, sowie das Vorliegen eines Pyrazoliderivates ergibt sich aus der Uebersführung des zugehörigen Aethylesters in den bekannten 4-Phenylpyrazoldicarbonsäureäthylester (s. u.).

**Phenylhydrazon des Methylesters.** Aus 50-procentiger Essigsäure als gelbes krystallinisches Pulver erhalten, das sich bei 155—157° stürmisch zersetzt.

0.1349 g Sbst.: 17.8 ccm N (24°, 756 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 14.24. Gef. N 14.83.

**4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonsäureäthylester.** Bei der Behandlung des Additionsproductes von Benzylidenacetessigsäureäthylester und Diazoessigsäureäthylester mit Brom in Chloroformlösung entsteht derselbe 4-Phenylpyrazolcarbonsäureester, den W. Bechagel und Buchner<sup>2)</sup> kürzlich beschrieben haben. Hierdurch ist die 4-Stellung der Phenylgruppe erwiesen. Der Körper ist bromfrei und beständig in sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat; Schmp. 96°.

0.1524 g Sbst.: 0.3482 g CO<sub>2</sub>, 0.0806 g H<sub>2</sub>O. — 0.1419 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 764 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.44, H 5.61, N 9.74.  
Gef. » 62.31, » 5.93, » 9.95.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 221 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 34 [1902].

Bei dem Uebergang des Pyrazolinderivates in den Pyrazolabkömmling wird hier ein Atom Wasserstoff und die Acetylgruppe abgespalten, ähnlich wie von Pechmann und Burkard<sup>1)</sup> in einem analogen Falle einmal Abspaltung von einem H-Atom und einer Carboxylgruppe beobachten konnten.

#### 4-Phenyl-6-methyl-1,2-pyron-5-carbonsäureäthylester.

30 g des Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureäthylesters wurden im Metallbad unter Durchleiten von Kohlendioxyd während 1 $\frac{1}{2}$  Stunden langsam steigend von 160—230° erhitzt und die Temperatur schliesslich 1/2 Stunde auf dieser Höhe erhalten; dabei tritt Abspaltung von Stickstoff und von Alkohol ein, wie sich bei Untersuchung der übergegangenen Tröpfchen mittels der Jodoformprobe ergab. Der Rückstand war ein dunkelbraunes Oel, aus dem sich nur wenige Nadelchen, identisch mit dem zu beschreibenden Hauptprodukt, ausschieden; er wurde deshalb im Vacuum fractionirt; die Hauptpartie (z. B. 18.7 g) ging zwischen 200—217° (13 mm Druck) über und erstarrte zu einem Drittel bis zur Hälfte. Das von den Krystallen abgesaugte Oel setzte bei längerem Stehen immer wieder von den gleichen Krystallen ab; trotzdem scheint es ein Gemenge verschiedener Substanzen zu sein. Den ursprünglich erwarteten Phenylacetyltrimethylendicarbonsäureester konnten wir aber auch mit Hilfe von Phenylhydrazin darunter nicht nachweisen.

Die Krystalle wurden aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, wobei farblose, seidenglänzende, oft centimeterlange Nadeln resultirten. Schmp.<sup>2)</sup> 104°. Enthält keinen Stickstoff, reducirt ammonikalische Silberlösung und entfärbt bei Gegenwart von Soda Permanganat.

0.1491 g Sbst.: 0.3810 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O. — 0.1838 g Sbst.: 0.4706 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.73, H 5.48.

Gef. » 69.68, 69.83, » 5.58, 5.59.

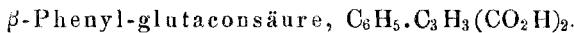
Der Körper ist seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach Phenyl-methyl-1,2-pyroncarbonsäureester; die Stellung der Substituenten folgt aus seiner Bildung. Zum Verseifen dieses Esters genügt nicht einfaches Stehen mit Wasser, wie dies v. Pechmann<sup>3)</sup> für den Ester der nahe verwandten Cumalinsäure (1,2-Pyron-5-carbonsäure) festgestellt hat. Durch gelinde Alkaliwirkung haben wir einmal daraus eine sehr wasserlösliche, aus Aether in Blättchen krystal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3597 [1900].

<sup>2)</sup> Die vorläufige Angabe von Buchner und Papendieck, diese Berichte 28, 224 [1895], 101° ist zu niedrig.

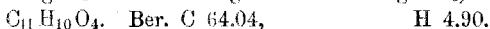
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 264, 281.

lisirende Säure, die bei 205° unter Braunfärbung schmolz, erhalten können; die minimale Ausbeute verhinderte aber eine Untersuchung; vermutlich lag Phenyl-methyl-pyroncarbonsäure oder Phenylacetyl-glutaconsäure vor. Kochen des Esters mit viel Alkali führt neben Essigsäure zu:



Wird der obige Pyroncarbonsäureester (1 Mol.) mit 12-prozentiger Natronlauge (12 Mol.) gekocht und dann mit Salzsäure angesäuert, so fällt ein Öl aus, das bald ersärrt und aus heissem Wasser oder Essigester umkrystallisiert oder aus Aetherlösung durch Ligroin gefällt wird. Eine sodaalkalische Lösung der erhaltenen Säure entfärbt Permanganat augenblicklich. Schmp. 154°. Der Körper ist identisch mit  $\beta$ -Phenyl-glutaconsäure<sup>1)</sup> vom gleichen Schmelzpunkt.

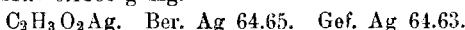
0.1377 g Sbst.: 0.3233 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1771 g Sbst.: 0.4172 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O. — 0.1580 g Sbst.: 0.3705 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O.



Gef. » 64.03, 64.25, 63.95, » 5.12, 5.23, 4.84.

Wie im allgemeinen Theil auseinandergesetzt ist, muss bei der Behandlung des Pyroncarbonsäureesters mit kochender Natronlauge, neben Phenylglutaconsäure, der Theorie nach Essigsäure entstehen. Wir haben deshalb in die Mutterlauge von der Phenylglutaconsäure Wasserdampf eingeleitet und aus dem sauren Destillat das Silbersalz dargestellt. Dasselbe besass in der That den Metallgehalt des Silber-acetates.

0.2016 g Sbst.: 0.1303 g Ag.



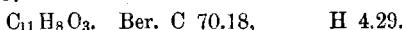
Die Bildung der Essigsäure wurde durch Titriren der flüchtigen Säure auch quantitativ verfolgt.

1.6972 g Pyroncarbonsäureester lieferten flüchtige Fettsäure, entsprechend 648 ccm 1/100-Normal-Natronlauge.



$\beta$ -Phenyl-glutaconsäureanhydrid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), wird beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Acetylchlorid erhalten; die Säure geht dabei für einen Augenblick in Lösung, bald aber scheidet sich das krystallinische Anhydrid wieder aus, das aus Essigester in glitzernden Blättchen krystallisiert. Zersetzt sich bei 197–199° unter Braunfärbung.

0.1192 g Sbst.: 0.3050 g CO<sub>2</sub>, 0.0461 g H<sub>2</sub>O. — 0.1314 g Sbst.: 0.3368 g CO<sub>2</sub>, 0.0513 g H<sub>2</sub>O.



Gef. » 69.79, 69.91, » 4.33, 4.38.

<sup>1)</sup> A. Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 49, 23 [1894].

Durch Kochen mit Natronlauge geht das Anhydrid unter Gelbfärbung in Lösung; beim Ansäuern fällt wieder die ursprüngliche Säure vom Schmp. 154° aus, welche demnach wohl als *cis*- $\beta$ -Phenylglutaconsäure zu betrachten ist. Im Gegensatz zu *cis*-Glutaconsäureanhydrid, welches schon in der Kälte durch Sodalösung in das Natriumsalz der zugehörigen Säure übergeführt wird<sup>1)</sup>, kann  $\beta$ -Phenylglutaconsäureanhydrid merkwürdiger Weise aus heißer Sodalösung unverändert umkrystallisiert werden.

**3-Brom-4-phenyl-6-methyl-1,2-pyron-5-carbonsäureäthylester,  $C_{15}H_{13}O_4Br$ .**

10 g (1 Mol.) des Ester vom Schmp. 104° werden in 20 ccm Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst und tropfenweise unter Kühlung durch Wasser 6.2 g Brom (2 Atome), ebenfalls in 10 ccm des Lösungsmittels gelöst, eingetragen, wobei lebhafte Bromwasserstoffentwickelang und Selbsterwärmung zu bemerken ist; nach 24-stündigem Stehen wird mit Aether verdünnt, zur Entfernung des Bromwasserstoffs mit Bicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und die Lösungsmittel im Vacuum entfernt. Der Rückstand krystallisiert aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln, die bei 72° schmelzen und viel Brom enthalten. Ausbeute 12 g.

0.1446 g Sbst.: 0.2828 g  $CO_2$ , 0.0531 g  $H_2O$ . -- 0.2340 g Sbst.: 0.1324 g AgBr. — 0.2437 g Sbst.: 0.1378 g AgBr.

$C_{15}H_{13}O_4Br$ . Ber. C 53.39, H 3.89, Br 23.72.

Gef. » 53.34, » 4.12, » 24.05, 24.04.

Versuche, aus dem Bromester durch starkes Alkali eine ungesättigte Säure zu erhalten, ähnlich wie Feist<sup>2)</sup> aus Bromisodehydracetsäureester (Brom-4,6-dimethyl-1,2-pyron-5-carbonsäureester) eine sog. Methyltrimethenylcarbonsäure darzustellen vermochte, gelangen ebensowenig, wie Feist<sup>3)</sup> den analogen Vorgang beim Brom-1,2-pyron-5-carbonsäureester zu verwirklichen vermochte. Uebereinstimmend mit den Resultaten bei letzterem Körper erhielten auch wir bei unserem Phenylpyronabkömmling nur Furanderivate.

**3-Phenyl-5-methyl-furan-2,4-dicarbonsäure,  $(C_6H_5)(CH_3).C_4O.(CO_2H)_2$ .**

Wird der gebromte Ester (1 g) mit starker Kalilauge (12 g KOH in 30 g Wasser) übergossen, wobei eine prächtige Rosafarbe auftritt, sodann erwärmt, bis eben Lösung erreicht und die Farbe in hellbraun übergegangen ist, so lässt sich, nachdem unter Abkühlung mit Schwefelsäure angesäuert wurde, durch Aether eine Säure ausziehen, die beim Einengen in farblosen Nadeln krystallisiert und von öligem Bei-

<sup>1)</sup> Buchner, diese Berichte 27, 881 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 759 [1893]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 1993 [1901].

mengungen durch Aufstreichen auf einen Thonteller getrennt wird. Sie zersetzt sich unter Bräunung bei  $224^{\circ}$ , entwickelt aus Sodalösung Kohlendioxyd und entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung sofort<sup>1)</sup>. Die Analyse bestätigte obige Zusammensetzung. Die Stellung der Substituenten ergiebt sich aus der Bildungsweise.

0.1160 g Sbst.: 0.2689 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{13}H_{10}O_5$ . Ber. C 63.41, H 4.07.  
 Gef. » 63.20, » 4.29.

**3-Phenyl-5-methyl-furan,  $C_6H_5 \cdot C_4H_2O \cdot CH_3$ .**

Kocht man den gebromten Ester mit einem Ueberschuss von 40-prozentiger Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflussskühler, so scheidet sich ein dunkelbraunes Harz ab, das nach Abgiessen der alkalischen Flüssigkeit und längerem Stehen strahlenförmig krystallisiert; es wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert, wobei farblose, haarfeine Nadeln erhalten werden. Die Ausbeute beträgt gegen 30 pCt. der Theorie. Das Product entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung sofort. Schmp. 80—81°. Ist geruchlos.

0.0900 g Sbst.: 0.2743 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{10}O$ . Ber. C 83.49, H 6.38.  
 Gef. » 83.11, » 6.77.

Der Körper ist durch seine Unlöslichkeit in Alkali als neutrales Product charakterisiert; er stellt ein Isomeres des bekannten 5-Phenyl-2-methylfurans (Schmp. 41°) von Paal<sup>2)</sup>, sowie von Fittig und Schloesser<sup>3)</sup> dar. Auffallend ist, dass die Substanz fast gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie ein von Paal<sup>4)</sup> unter dem Namen Dehydroacetophenonaceton beschriebenes Isomeres,  $C_{11}H_{10}O$ , vom Schmp. 82—83°, noch unbestimmter Constitution; wir konnten aus Materialmangel nicht entscheiden, ob unser Körper etwa damit identisch ist.

**4-Methyl-5-acetyl-pyrazolin-3,5-dicarbonsäuremethylester aus Aethylidenacetessigester und Diazoessigester.**

Beim Mischen äquimolekularer Mengen der Componenten tritt oft unter ziemlich lebhafter Gasentwickelung von selbst Erwärmung ein, sodass Einstellen in Wasser rathsam wird. Nach 3-tägigem Stehen erhitzt man das dickflüssig gewordene Gemenge eine halbe Woche auf 30—60°; Gasentwickelung ist dabei nicht mehr zu bemerken, und

<sup>1)</sup> Brenzschleimsäure wird von Permanganat bei Gegenwart von Soda auch beinahe momentan angegriffen. A. Baeyer, Ann. d. Chem. **245**, 140 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **17**, 915, 2759 [1884].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **250**, 222 [1889].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **17**, 916, 2757 [1884].

beim Erkalten erstarrt fast die ganze Masse zu farblosen Krystallen, die aus Aether umkristallisiert werden. Schmp. 85°; Ausbeute 55 pCt. der Theorie.

0.2040 g Sbst.: 0.3708 g CO<sub>2</sub>, 0.1086 g H<sub>2</sub>O. — 0.1968 g Sbst.: 20.2 ccm N (24°, 762 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 49.54, H 5.83, N 11.59.  
Gef. » 49.57, » 5.97, » 11.63.

Der Körper stellt also das erwartete Pyrazolinderivat dar. Beim Erhitzen zerfällt derselbe in bekannter Weise unter Stickstoffabspaltung und Bildung eines 1.2-Pyronderivates. Das Letztere ist identisch mit dem Isodehydracetsäuremethylester (4 6-Dimethyl-1.2-pyron-5-carbonsäuremethylester) vom Schmp. 67° von Anschütz, Bendix und Kerp<sup>1)</sup>. Hieraus ergiebt sich auch die 4-Stellung der Methylgruppe im Pyrazolinderivat. Um die Identität beider Körper sicherzustellen, wurde zum directen Vergleich Isodehydracetsäuremethylester aus Acetessigsäuremethylester durch concentrirte Schwefelsäure nach Hantzsch<sup>2)</sup> dargestellt, mit Soda von mitentstandener Säure getrennt und im Vacuum fractionirt. Die Fraction von 174—175° (30 mm Druck) krystallisierte aus 20-procentigem Alkohol in farblosen, asbestosartigen Nadeln vom Schmp. 67°, der sich auf Zumischen des Körpers anderer Herkunft nicht änderte. Es gelang ferner, beide Substanzen in die gleiche Bromverbindung überzuführen.

### 3-Brom-4.6-dimethyl-1.2-pyron-5-carbonsäuremethylester.

Behandelt man den Ester vom Schmp. 67° (1 Mol.) in Schwefelkohlenstofflösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (2 Atomen), so erhält man bromhaltige Krystalle, die aus verdünntem Alkohol in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 135° anschliessen.

0.1636 g Sbst.: 0.1182 g AgBr. — 0.2071 g Sbst.: 0.1500 g AgBr.  
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 30.63. Gef. Br 30.74, 30.80.

Der Körper stellt also das erwartete Bromderivat dar. Analog den Beobachtungen von Feist<sup>3)</sup> am zugehörigen Aethylester haben wir auch durch Behandeln des vorliegenden Methylesters mit starker Kalilauge eine in sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat unbeständige Säure vom Schmp. 200° erhalten, offenbar die sogenannte Methyltrimethyldicarbonsäure jenes Autors.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 259, 156 [1890].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 222, 4.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 759 [1893].