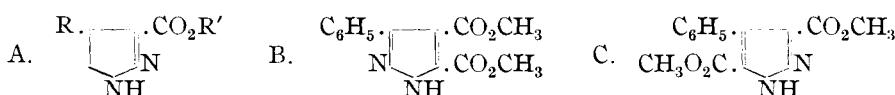


251. K. v. Auwers und O. Ungemach: Über die Anlagerung von Diazo-methan an Acetylen-carbonsäure-ester.

(Eingegangen am 18. Juli 1933.)

Für die Anlagerung von Diazoverbindungen an Ester mit einer Äthylen-Bindung gilt die Regel, daß der Stickstoff an das der Estergruppe benachbarte Kohlenstoffatom tritt, also Pyrazoline von der Form A entstehen.

Eine Ausnahme von dieser Regel ist, soviel wir sehen, bis jetzt nicht bekannt geworden. In bemerkenswertem Gegensatz dazu verläuft die Anlagerung von Diazo-essigsäure-methylester an Phenyl-propionsäure-methylester vorwiegend in umgekehrtem Sinne, denn als Hauptprodukt erhält man das Pyrazol B; nur als Nebenprodukt tritt das Isomere C auf¹⁾.



Um zu prüfen, ob es sich hier um einen grundsätzlichen Unterschied zwischen Estern mit doppelter und dreifacher Bindung handelt, untersuchten wir die Einwirkung von Diazo-methan auf Phenyl-propionsäure-methylester, nachdem zuvor nochmals festgestellt war, daß sich Diazo-methan an Zimtsäure-ester ausschließlich nach dem Schema A anlagert (s. die voranstehende Mitteilung).

Bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (s. exper. Teil) isolierte man zunächst einen Ester, der bei 184–187° schmolz. Die Vermutung, daß in ihm der 4-Phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure-methylester vorlag, dessen Schmelzpunkt bei 188–190° liegt²⁾, wurde durch die Verseifung bestätigt. Allerdings schmolz die erhaltene Säure bereits bei 233–234°, während reine 4-Phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure dies erst bei 251–253° tut; jedoch zeigte ein Gemisch keine Depression, denn der Schmelzpunkt lag bei 241–242°. Jeder Zweifel wurde schließlich dadurch behoben, daß durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure ein Phenyl-pyrazol entstand, das für sich und mit einem Vergleichspräparat gemischt bei 230.5–231° schmolz, also reines 4-Derivat war.

Neben dem ersten Ester wurde ein zweiter gewonnen, der bei 110–111.5° schmolz und mit reinem, bei 111.5–112.5° schmelzendem 3(5)-Phenyl-pyrazol-4-carbonsäure-methylester keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab. Ebenso erwies sich die zugehörige Säure vom Schmp. 252–253.5° identisch mit der von Dains und Long³⁾ beschriebenen 3(5)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure; auch lieferte sie, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, 3(5)-Phenyl-pyrazol vom Schmp. 75–77°, das durch Mischprobe mit einem bei 78–79° schmelzenden Vergleichspräparat identifiziert wurde.

Bemerkt sei, daß nach den Angaben von Dains und Long die Iminogruppe im Äthylester der Säure sich merkwürdig indifferent verhalten soll, denn weder mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, noch mit Jodmethyl konnten die Autoren eine Umsetzung erzielen. Vermutlich hat dies aber an den Versuchs-Bedingungen gelegen, denn nach unseren Beobachtungen reagiert das Pyrazol mit Chlor-ameisensäure-äthylester

¹⁾ Buchner u. Fritsch, B. 26, 256 [1893]; Behaghel, B. 27, 869 [1894].

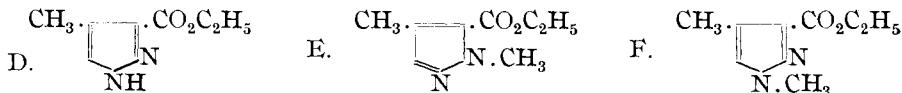
²⁾ v. Pechmann u. Burkard, B. 33, 3596 [1900].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 43, 1201 [1921].

und Phenylisocyanat in normaler Weise; ja, die Umsetzung mit letzterem Reagens verlief sogar besonders leicht und glatt. Auch die Methylierung bietet keine Schwierigkeit, wie demnächst in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden soll.

Im Gegensatz zum einheitlichen Verlauf der Anlagerung von Diazo-verbindungen an Zimtsäure-ester findet diese also bei Phenyl-propio1-säure-estern teils an dem einen, teils an dem anderen der beiden mehrfach gebundenen Kohlenstoffatome statt. Über das Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte lassen sich keine genauen Angaben machen, da ihre Trennung nicht scharf durchgeführt werden konnte; schätzungsweise waren sie zu ungefähr gleichen Teilen entstanden.

In den Phenyl-propio1-säure-estern haften an beiden zentralen Kohlenstoffatomen negative Reste. Es war noch zu prüfen, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn der Estergruppe ein positives Radikal, etwa ein Alkyl, gegenübersteht. Aus diesem Grunde wurde die Anlagerung von Diazo-methan an Tetrolsäure-äthylester untersucht. Das Reaktionsprodukt stellte ein Gemisch von Krystallen und einem Öl dar. Die feste Substanz vom Schmp. 156.5—157.5° erwies sich als der 4-Methyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester (D). Die aus ihm gewonnene Säure schmolz bei 217°. v. Pechmann und Burkard⁴⁾ geben für die beiden Verbindungen die Schmpp. 156—158° und 218—220° an. Das Öl bestand, wie im exper. Teil näher dargelegt werden wird, zum größten Teil aus dem Äthylester der 1,4-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure (E); außerdem enthielt es eine kleine Menge des Esters der isomeren 1,4-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure (F).



Irgendwelche Anzeichen dafür, daß nebenbei auch ein Ester der 3(5)-Methyl-pyrazol-4-carbonsäure oder eines ihrer N-Methyl-Derivate entstanden wäre, wurden nicht gefunden (s. exper. Teil). Bei der Kondensation hatte sich demnach der Stickstoff des Diazo-methans ausschließlich mit dem Kohlenstoffatom neben der Estergruppe verbunden.

Da man das Verhalten der Tetrol- und Phenyl-propio1-säure-ester als typisch für analog gebaute Verbindungen wird ansehen dürfen, ergibt sich aus den gesamten bisherigen Beobachtungen über die Anlagerung von Diazokörpern an Olefin- und Acetylen-carbonsäure-estern folgende Regel: In den Estern der Form R.CH:C*H.CO₂R' ist es allein das gesternnte Kohlenstoffatom, an das der Stickstoff tritt, mag R ein Alkyl oder ein Aryl sein. In den Estern vom Schema R.C:C*.CO₂R' gilt dies dagegen nur für den Fall R = Alkyl, während für R = Aryl die Anlagerung des Stickstoffs an beiden Kohlenstoffatomen erfolgen kann.

Dem Marburger Universitätsbund danken wir verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

⁴⁾ B. 33, 3593 [1900].

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Diazo-methan mit Phenyl-propiolsäure-methylester.

8 g Ester in trocknem Äther gab man unter Eiskühlung zur ätherischen Lösung der berechneten Menge Diazo-methan. Über Nacht hatte sich das Gemisch entfärbt, worauf der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum ($13''$) rektifiziert wurde. Ein Vorlauf, der von $130-145^{\circ}$ überging, bestand im wesentlichen aus unverbrauchtem Phenyl-propiolsäure-ester, wie durch Verseifung einer Probe zur freien Säure festgestellt wurde. Was darauf zwischen 190° und 202° destillierte, wurde nicht näher untersucht, dagegen die Hauptfraktion $202-250^{\circ}$ sorgfältig aufgearbeitet. Sie war ein sehr zähflüssiges Öl, das beim Verreiben mit Methylalkohol farblose Krystalle abschied; nach dem Umkrystallisieren aus dem gleichen Mittel schmolzen sie bei $184-187^{\circ}$. Die Verseifung dieses Esters lieferte ein braunes, z. T. schmieriges Rohprodukt, das beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblos wurde. Nach der zweiten Krystallisation lag der Schmelzpunkt bei $233-234^{\circ}$. Da ein Gemisch dieser Substanz mit einer Probe bei 250° schmelzender 4-Phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure bei $241-242^{\circ}$ schmolz, durfte man Identität annehmen. Der Sicherheit halber verwandelte man die Säure in das zugehörige Phenyl-pyrazol, indem man sie in einem Reagensglas einige Zeit auf 260° erhitzte. An den kälteren Teilen des Rohrs setzten sich dabei farblose Krystalle ab, die nach dem Waschen mit wenig Benzol scharf bei $230.5-231^{\circ}$ schmolzen und sich auch durch die Mischprobe als 4-Phenyl-pyrazol erwiesen.

Das methylalkohol. Filtrat von den oben erwähnten Krystallen ($184^{\circ}-187^{\circ}$) dampfte man ein, nahm den zähen Rückstand in wenig Benzol auf, fügte Ligroin (Sdp. $80-90^{\circ}$) hinzu, trennte den entstandenen Niederschlag durch Dekantation von der Flüssigkeit, verrieb ihn dann gründlich mit Ligroin und krystallisierte ihn schließlich aus Ligroin um. Schmp. $110-111.5^{\circ}$. Zum Vergleich verwandelte man 3(5)-Phenyl-pyrazol-4-carbonsäure, die nach der Vorschrift von Dains und Long dargestellt worden war, durch Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure in ihren Methyl-ester: Dünne, verfilzte Nadelchen aus Ligroin. Schmp. $111.5-112.5^{\circ}$. Misch-Schmp. $110-112^{\circ}$. Im allgemeinen leicht löslich.

0.038 g Sbst.: 4.7 ccm N (17.5° , 745 mm). — $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.9. Gef. N 14.2.

Die aus dem Präparat ($110-111.5^{\circ}$) gewonnene freie Säure schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei $252-253.5^{\circ}$, ein Gemisch mit reiner 3(5)-Phenyl-pyrazol-4-carbonsäure bei $260-261^{\circ}$ ⁵⁾. Als man die Substanz auf 280° erhitzte, setzten sich oben im Reagensglas Öltröpfchen ab, die bald zu farblosen Krystallen erstarrten. Sie schmolzen ohne weitere Reinigung bei $75-77^{\circ}$; der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem 3(5)-Phenyl-pyrazol lag bei $78-79^{\circ}$.

3-Phenyl-pyrazol-1,4-dicarbonsäure-diäthylester: 0.5 g 3(5)-Phenyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (Schmp. $85-86^{\circ}$) kochte man mit Chlor-ameisensäure-äthylester. Die Entwicklung von Salz-

⁵⁾ Den Schmelzpunkt der Säure geben Dains und Long zu 260° an, jedoch schmilzt die Verbindung in reinstem Zustand erheblich höher, nämlich bei 278° , und spaltet unmittelbar darauf Kohlendioxyd ab. Bei sehr langsamem Erhitzen findet man den Schmelzpunkt tiefer; auch scheint er durch geringfügige Beimengungen stark herabgedrückt zu werden.

säure begann sofort und war nach 2–3 Min. beendet. Nach dem Verjagen des überschüssigen Esters blieb ein Öl zurück, das beim Verreiben mit Petroläther fest wurde. Farblose Nadeln aus Petroläther. Schmp. 57.5–58.5°. Mit Ausnahme von Petroläther in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0.0468 g Sbst.: 4.0 ccm N (23°, 749 mm). — C₁₅H₁₆O₄N₂. Ber. N 9.7. Gef. N 9.7.

Eine Probe der Substanz löste man in wenig Alkohol und fügte ein paar Tropfen Natronlauge hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, und beim Ansäuern fiel wieder der Ester vom Schmp. 85–86° aus.

I-Carbonsäure-anilid-3-phenyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester: Als man 0.15 g Ester (Schmp. 85–86°) mit der 3-fach molekularen Menge Phenylisocyanat versetzte, erwärme sich das Gemisch, und nach wenigen Augenblicken schieden sich farblose Krystalle ab, die nach dem Waschen mit Petroläther bei 135–136° schmolzen. Einmaliges Umkristallisieren aus Ligroin erhöhte den Schmelzpunkt auf 136–137°. Gut ausgebildete Krystallchen. Im allgemeinen leicht löslich.

0.0506 g Sbst.: 5.65 ccm N (20°, 745 mm). — C₁₉H₁₇O₃N₃. Ber. N 12.5. Gef. N 12.8.

Kondensation von Diazo-methan mit Tetrolsäure-äthylester.

Eine absolut-ätherische Lösung von 11 g Tetrolsäure-ester und der berechneten Menge Diazo-methan war nach 2-tägigem Stehen farblos geworden. Beim Eindampfen der Lösung hinterblieb ein teils krystallinischer, teils öliger Rückstand. Man befreite die farblosen Krystalle durch Waschen mit wenig Äther von anhaftendem Öl und krystallisierte sie aus Schwerbenzin um. Die Substanz schmolz bei 156.5–157° und erwies sich als 4-Methyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester. Die aus ihm gewonnene freie Säure schmolz bei 217° und lieferte bei der Veresterung die Verbindung vom Schmp. 157° zurück. Als die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurde, entstand ein Methyl-pyrazol, das in Eisessig nur eine Spur von Brom entfärbte, also fast völlig reines 4-Derivat war.

Etwa umständlicher gestaltete sich die Untersuchung des Öls, in dem möglicherweise der Ester der isomeren 3(5)-Methyl-pyrazol-4-carbonsäure enthalten sein konnte. Als man es unter 12 mm Druck destillierte, ging unter 100° unverbrauchter Tetrolester über; dann folgte eine Fraktion von 105–112°, die flüssig blieb, während das höher Siedende z. T. erstarrte. Die feste Substanz stellte eine weitere Menge des oben erwähnten Esters (Schmp. 157°) dar.

Da man vermutete, daß das Diazo-methan sich nicht nur an den Tetrol-ester angelagert, sondern z. T. auch methylierend gewirkt habe, schüttelte man alles, was ölig geblieben war, in ätherischer Lösung 3-mal mit eiskalter Natronlauge durch, die den Rest des nicht-methylierten Esters aufnahm. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das bei 103–104°/11 mm siedete. Trotz seines scharfen Siedepunktes konnte das Produkt ein Gemisch sein, und zwar kamen folgende 4 Ester in Frage:



Von den zugehörigen 4 Säuren mußte die erste schwer esterifizierbar sein; die anderen drei mußten sich dagegen leicht verestern lassen. Durch $2\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Salzsäure 1:1 wurde das Öl verseift. Man dampfte darauf zur Trockne und kochte den Rückstand, der bei $166-168^0$ schmolz, 2 Stdn. mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure. Nach dem Verjagen des Alkohols nahm man den Rückstand in Äther auf und schüttelte gründlich mit Sodalösung durch. Als nunmehr der Äther verdampft wurde, hinterblieb nichts, das Öl war also unverestert geblieben. Daraus ergibt sich, daß von den Säuren 2—4 keine nachweisbaren Mengen vorhanden waren, und weiter der Schluß, daß bei der Kondensation der Stickstoff sich nur neben der Estergruppe angelagert hatte.

Aus der Sodalösung fielen beim Ansäuern weiße Krystalle aus, die bei $169-170^0$ und nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei $171-172^0$ schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit der Angabe von Rojahn⁶⁾ überein, denn nach seinen Beobachtungen schmelzen die isomeren Säuren 1 und 2 beide bei 171^0). Nur müssen die Formeln, die Rojahn diesen Körpern gegeben hat, vertauscht werden: die bei der Methylierung als Hauptprodukt entstehende Säure ist die 1,4-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure, die andere die entsprechende 3-Carbonsäure.

Um zu prüfen, ob unsere Säure auch gegen etwas stärkere Salzsäure widerstandsfähig sei, kochten wir sie 2 Stdn. mit 3-proz. methylalkohol. Salzsäure. Bei der, in gleicher Weise wie oben durchgeführten Aufarbeitung ergab sich, daß diesmal eine winzige Menge der Säure verestert war, denn die ätherische Lösung hinterließ eine Spur Öl. Daß dieser Ester nicht etwa von beigemengter 3-Carbonsäure herührte, wurde durch Verseifung festgestellt, denn es entstand dabei eine Säure, die ungereinigt bei $167-168^0$ schmolz und mit dem Ausgangsmaterial keine Depression gab.

Im Anschluß daran wurde die Methylierung des 4-Methyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylesters mit Dimethylsulfat nach Rojahn (a. a. O.) nachgearbeitet. Angewandt: 1.3 g Ester, 15 ccm 20-proz. Natronlauge und 5 g Dimethylsulfat. Aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung fiel eine Säure vom Schmp. $167-168^0$ aus, die mit der oben erwähnten identisch war. Das Filtrat wurde mehrfach mit Äther ausgezogen, und der Äther dann verdampft. Der Rückstand schmolz unscharf von 150^0 ab. Man löste ihn in Soda und machte wieder schwach sauer, worauf sich noch etwas von der bekannten Säure ausschied. Das Filtrat wurde wiederum mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht auf ein kleines Volumen eingedampft und erneut mit Äther geschüttelt. Der erste Auszug hinterließ beim Verdampfen einen Rückstand vom Schmp. $132-144^0$; der zweite einen solchen vom Schmp. $169-171^0$, doch gab diese Säure mit der früher erhaltenen eine starke Depression und stellte somit die — in Wasser leichter lösliche — isomere Säure dar. Darnach mußte das unscharf schmelzende Produkt ein Gemisch der beiden Säuren sein. Um es zu zerlegen, kochte man es 2 Stdn. mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure. Beim Behandeln des in Äther aufgenommenen Reaktionsgemisches mit Soda ging ein Teil in

⁶⁾ B. 59, 609 [1926].

⁷⁾ Den gleichen Schmelzpunkt hat auch der Methylester der 4-Methyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure: v. Pechmann u. Burkard, B. 33, 3592 [1900]; Auwers u. Cauer, A. 470, 300 [1929].

Lösung und wurde als die Säure (Schmp. 171—172°) erkannt. Der Äther hinterließ beim Eindunsten den entstandenen Ester als Öl, das mit Salzsäure 1:1 verseift wurde. Die so erhaltene 1,4-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure schmolz unscharf zwischen 154° und 163°, enthielt also noch etwas von der isomeren 5-Carbonsäure beigemengt. Doch ließen die Misch-Schmelzpunkte mit reinen Präparaten der beiden Säuren keinen Zweifel über ihre Natur.

Marburg, Chemisches Institut.

252. G. A. Rasuwajew und M. M. Koton: Katalytischer Zerfall metallorganischer Verbindungen (2. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaft. d. UdSSR.]

(Eingegangen am 4. Juli 1933.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ berichteten wir über den katalytischen Einfluß von Metallen auf den Zerfall des Diphenyl- und des Di-benzyl-quecksilbers; in der vorliegenden Arbeit setzen wir die Untersuchung fort, indem wir sie auf eine Anzahl *p*-substituierter Derivate des Diphenylquecksilbers, sowie auf D- α -naphthylquecksilber ausdehnen. Auch hier beschleunigen die Metalle stark den Zerfall der metallorganischen Verbindungen. Bei Verwendung von Palladium als Katalysator erhalten wir folgende Reihe: $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7 < \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 < \text{Br.C}_6\text{H}_4 < \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4 < \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, die mit der Reihe von Kharasch²⁾, die nach den bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf unsymmetrische Quecksilber-Verbindungen abgespaltenen Radikalen aufgestellt wurde, nicht parallel verläuft. Gemäß dem früher³⁾ von uns vorgeschlagenen Schema geht dem Zerfall eine Dissoziation der metallorganischen Verbindung in Metall und Radikale voraus, die sich an der Oberfläche des Katalysators miteinander unter Bildung von Diphenyl-Derivaten verbinden. Diese letzteren konnten stets nach der Reaktion in reinem Zustande isoliert werden.

Etwas anders verläuft die Zersetzung des Di- α -naphthylquecksilbers, da hier nicht Dinaphthyl, sondern Naphthalin entsteht. Die Anlagerung des Wasserstoffs an das Radikal ist für freie Radikale charakteristisch. Beim α -Naphthyl gewinnt diese Reaktion über die der Vereinigung zweier Radikale miteinander die Oberhand. α -Naphthyl geht in Naphthalin über, indem es den Wasserstoff auf Kosten einer zweiten Naphthylgruppe anlagert; als Produkt dieser Dehydrierung entsteht der nach der Reaktion gefundene organische Rückstand. Diese Reaktion erinnert an die Zersetzung des Diphenylquecksilbers in Alkoholen oder in Tetralin, wobei auf Kosten des Lösungsmittels Wasserstoff zur Benzol-Bildung entnommen wird. Beide Reaktionen wurden in der vorliegenden Arbeit in Gegenwart von Katalysatoren an verschiedenen Quecksilber-Verbindungen ausgeführt. Nach der Zerfalls-Geschwindigkeit wurde in beiden Fällen dieselbe Reihe erhalten: $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7 < \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 < \text{Br.C}_6\text{H}_4 < \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4 < \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. Metalle katalysieren den Zerfall, wobei sie nach der

¹⁾ B. 66, 854 [1933].

²⁾ Kharasch u. Flenner, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 674 [1932].

³⁾ B. 65, 613 [1932].