II. Synthese der Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure; von *Ed. Buchner* und *A. Papendieck*.

A. Aus Acrylsäuremethylester und Diazoessigmethylester.

Die beiden Componenten¹⁾ vereinigen sich unter Wärmeentwicklung. Bei grösseren Mengen (nicht über 50 g auf einmal) lässt man die Temperatur auf etwa 50° steigen, kühlt dann ab, lässt sich wieder erwärmen, kühlt wieder ab, und

¹⁾ Zur Darstellung des *Acrylsäuremethylesters* wurde im Allgemeinen die Vorschrift von Caspary und Tollens, diese *Annalen* **167**, 247; **171**, 341 Anm. benutzt. Der rohe Dibrompropylalkohol, durch Einwirkung der berechneten Menge Bromdampf auf Allylalkohol im Dunkeln erhalten, wurde jedoch ohne weitere Reinigung direct im Vacuum fractionirt; Ausbeute aus 500 g Allylalkohol 1400 g farbloses Product (Fraction 115—125° bei 13 mm) oder 74,5 pC. der Theorie. Bei Ueberführung dieses Alkohols in $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure ergab folgendes Verfahren 87 pC. der theoretischen Ausbeute: Partien von 400 g werden in geräumigen Rundkolben mit dem doppelten Gewichte concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,455 bei 15°) durchgeschüttelt und dann sich selbst überlassen. Es tritt Selbsterwärmung ein, welche man einigemale bis 40° sich steigern lässt und dann sofort wieder auf 20° abkühlt; schliesslich findet keine Wärmeentwicklung mehr statt; von aussen Wärme zuzuführen ist unnöthig. Das Oxydationsproduct scheidet sich allmählich zunächst als Oel aus, erstarrt aber nach einigen Tagen besonders auf Aussaat einiger Krystalle hin zu einem weissen Kuchen. Durch Einengen der Mutterlauge lassen sich noch beträchtliche Mengen der Säure gewinnen, nur den letzten Resten ist Oxalsäure beigemengt. Die Dibrompropionsäure wurde mittelst Methylalkohol und Salzsäuregas esterificirt, wobei nur 95 pC. vom Gewicht der Säure an farblosem Ester (Fraction 92—97° bei 16 mm) erhalten werden konnten. Die Ueberführung des Dibrompropionesters in Acrylester wurde mittelst granulirtem Zink und Schwefelsäure bei Gegenwart von Methylalkohol bewerkstelligt, nachdem sich die Reduction in Aether- oder Alkohol-Lösung mittelst Zinkspähnen nicht günstig erwiesen hatte. Ausbeute im besten Fall aus 600 g Dibrompropionsäuremethylester 130 g Acrylester (Fraction 75—80° bei 721 mm), sowie 53 g Vor- und Nachlauf, im Ganzen also 183 g oder 87,5 pC.

so fort, drei- bis viermal; schliesslich tritt keine Wärmeentwicklung mehr auf. Die Gasentbindung während der Reaction ist nicht sehr beträchtlich. Nach einigen Tagen beginnt das Additionsproduct, besonders auf Aussaat von einigen Krystallfragmenten hin, sich aus dem dicken Oel in farblosen, glasglänzenden Prismen auszuschcheiden, welche nach dem Absaugen und Waschen mit Aether völlig rein sind. Ausbeute aus 250 g des äquimolekularen Gemenges im besten Falle 131 g krystallisirter Pyrazolindicarbonsäureester oder 52 pC. der Theorie (die geringe Ausbeute ist jedenfalls zum Theil auf Verunreinigung des Acrylesters mit Propionsäureester zurückzuführen). Uebrigens lieferte auch die Mutterlauge der Krystalle beim Fractioniren noch ziemliche Mengen desselben Esters, welcher sich aus den Krystallen durch Erhitzen erhalten lässt (s. u.).

Bringt man 2 g eines äquimolekularen Gemisches von Acrylester und Diazoverbindung direct ins kochende Wasserbad, so erfolgt die Addition unter lebhaftem Knall.

Pyrazolin-3,5-dicarbonsäuremethylester,

I. 0,2245 g gaben, im Vacuum getrocknet, 0,3720 CO₂ und 0,1151 H₂O.

II. 0,2410 g gaben 34,3 cem Stickgas bei 23° und 715,5 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₄		I.	II.
C	84	45,16	45,19	—
H	10	5,88	5,70	—
N	28	15,05	—	15,07
O	64	34,42	—	—
	186	100,01		

der Theorie. Die Ausbeute ist jedoch immer schwankend, je nachdem mehr oder weniger Ester polymerisirt wird; ausserdem ist dem Producte wohl immer Propionsäuremethylester beigemengt (Näheres s. a. A. Papendieck, Dissertation, München 1892).

Die Darstellung des Diazoessigsäureesters erfolgte ganz nach den Vorschriften von Curtius, Journ. f. pract. Chem. **37**, 158.

farblosen Krystallen ab. Dieselbe enthält viel Stickstoff, aber kein Brom und erwies sich gegen Permanganat beständig auch bei Gegenwart von Soda. Kommt aus kochendem Wasser in atlasglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 151,5°. Der Körper ist, wie die Eigenschaften im Zusammenhalt mit den Resultaten einer Elementar-Analyse erkennen lassen, identisch mit dem später zu beschreibenden Pyrazoldicarbonsäureester (s. IV. Abschnitt).

0,1553 g gaben, im Vacuum getrocknet, 0,2601 CO₂ und 0,0627 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₈ N ₂ O ₄	
C	45,65	45,68
H	4,35	4,48

Dieser leichte Uebergang in Pyrazol-3,5-dicarbonsäure-ester beweist für das Ausgangsmaterial einerseits das Vorhandensein des Pyrazolinringes, andererseits die thatsächliche 3,5-Stellung der Carboxyle, da für die Constitution der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure besondere Gründe sprechen (s. IV. Abschn.).

Silberverbindung des Pyrazolindicarbonsäureesters. Der Wasserstoff der Imidogruppe lässt sich in normaler Weise durch Silber ersetzen. Die wässrige Lösung des Esters wird mit der berechneten Menge Silbernitrat gemengt und nun tropfenweise Ammoniakflüssigkeit zugefügt, bis kein weiterer Niederschlag entsteht. Die Verbindung C₇H₈N₂O₄Ag fällt als gelbliche, käsige Masse aus, welche sowohl im Ueberschuss von Ammoniak wie von Silbernitrat löslich ist. Beim Trocknen im Vacuum erhält man ein gelblichbraunes Pulver.

0,0913 g hinterliessen beim Glühen 0,0341 Silber.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₈ N ₂ O ₄ Ag	
Ag	36,86	37,35

Wie die hohen Silberzahlen vermuthen lassen, sind auch Producte mit höherem Silbergehalt darstellbar und wurden solche, auf etwas variirtem Wege dargestellt, mit 50,5 und mit 53,5 pC. Silber analysirt, also nahezu der Formel C₇H₈N₂O₄Ag₂ (ver-

langt 54,0 pC. Ag) entsprechend. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, dass durch Umlagerung innerhalb des Moleküls auch noch eine zweite substituierbare Imidogruppe im Pyrazolindicarbonsäureester entstehen kann.

Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure.

Die Isolirung dieser Säure aus dem Ester gelingt nur bei besonderer Vorsicht, da dieselbe in Wasser leicht löslich und sehr zersetzlich ist. Am besten wird der Ester mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift, das ausgeschiedene Kalisalz mit Alkohol gewaschen, in möglichst wenig Eiswasser gelöst und allmählich verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zugesetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich die Säure in farblosen, zu eigenthümlichen Aggregaten vereinigten Prismen ab. Die Ausbeute bleibt immer eine schlechte. Durch Aether ist nichts extrahirbar. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus heissem Wasser rasch umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

I. 0,1259 g gaben mit Bleichromat gemischt 0,1756 CO₂ und 0,0462 H₂O.

II. 0,0998 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 16,1 cem Stickgas bei 12° und 710 mm Druck (0°).

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₅ H ₆ N ₂ O ₄		I.	II.
C	60	37,97	38,04	—
H	6	3,80	4,08	—
N	28	17,72	—	17,87
O	64	40,51	—	—
	158	100,00		

Pyrazolindicarbonsäure färbt sich bei 240° braun und schmilzt bei 242° unter völliger Zersetzung. Reagirt stark sauer.

Salze. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Silbernitrat einen farblosen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, welcher in kochendem Wasser etwas löslich ist. Aehnlich verhält sich das Bleisalz. Baryum- und Kupferacetat geben keine Fällung, letzteres nur eine olivengrüne Färbung.

Ueberführung in Pyrazol. Wird das im Vacuum getrocknete Silbersalz der Pyrazolindicarbonsäure mit der zehnfachen Menge ausgeglühtem Thonkachelpulver im Kohlensäurestrome erhitzt, so scheiden sich im kälteren Theile des Rohres farblose Oeltropfen ab, die bald zu langen Prismen erstarren. Der Körper ist Pyrazol, wie durch den Geruch und zahlreiche Reactionen festgestellt werden konnte (Schmelzpunkt 70° , Schmelzpunkt des Pikrats 160° , giebt die charakteristische schwer lösliche Quecksilberchloridverbindung).

Oxydationsversuche. Schwach oxydirende Mittel sollten eine Ueberführung der Pyrazolindicarbonsäure in Pyrazol-dicarbonsäure ermöglichen; zu den Versuchen wurde frisch gefällter Braunstein bei Gegenwart von Schwefelsäure verwendet. Schon während der Einwirkung war Kohlensäureentwicklung zu bemerken; es resultirte ein Gemenge von Mono- und Dicarbonsäure, dessen vollständige Trennung bei den vorliegenden geringen Quantitäten leider nicht möglich war.

Die reinste erhaltene Monocarbonsäure zeigte den Schmelzpunkt $208-210^{\circ}$ und gab bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

0,0702 g gaben 15,4 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 714,6 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_3H_3N_2(CO_2H)$	$C_3H_2N_2(CO_2H)_2$	
N	25,0	17,95	24,79

Die Säure ist nicht identisch mit der später beschriebenen (s. V. Abschn.) Pyrazol-4-monocarbonsäure.

Die reinste erhaltene Dicarbonsäure schmolz bei 287° unter Zersetzung und ist demgemäss mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure (s. V. Abschn.) identisch, wie zu erwarten war.

B. Synthese der Pyrazolindicarbonsäure aus β -Jodpropionester und Diazoessigester.

Die Einwirkung dieser beiden Substanzen erfolgt offenbar in der Weise, dass sich zunächst aus dem Halogenester Jodwasserstoff abspaltet, welcher einen Theil der Diazoverbindung

unter Entwicklung von gasförmigem Stickstoff in Jodessigester überführt, während der gebildete Acrylester mit einem zweiten Molekül der Diazoverbindung zusammentritt (s. S. 224), also gemäss der Gleichung:

5 g β -Jodpropionsäureester (1 Mol.), welcher seiner Zersetzlichkeit halber nicht fractionirt worden war, wurden mit 5 g Diazoessigäthylester (2 Mol.) etwa 25 Stunden lang mit Rückfluss im Oelbad auf 100—110° erhitzt und dabei 570 ccm Stickgas (nur über Wasser aufgefangen) erhalten, während sich nach obiger Gleichung 586 ccm berechnen. Nach acht Wochen Stehen schieden sich im Reactionsproducte feine, weisse Nadelchen ab, die von dem anhaftenden, stark nach Jodessigester riechenden Oele getrennt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Man erhält so prächtige, glasglänzende Prismen, welche bei 99° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit der im Vacuum getrockneten Substanz, stimmte auf das erwartete Additionsproduct.

0,1527 g gaben 18,3 ccm Stickstoff bei 9° und 717,8 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	
N	13,09	13,60

Leider waren die von diesem Pyrazolindicarbonsäureäthylester zu Gebote stehenden Mengen viel zu klein, um durch Verseifen die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob er sich von der oben beschriebenen Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure oder einem Isomeren derselben herleitet.

Versuche, durch Anwendung der Methylester beider Componenten etwa zu dem krystallisirten Pyrazolin-3,5-dicarbonsäuremethylester (S. 233) zu gelangen, schlugen fehl; die Reaction trat zwar ein, wie die lebhaft Stickstoffentwicklung zu erkennen gab, das Product war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen.