

168. Ludwig Knorr und Paul Babe: Ueber ein Additionsproduct des Methylchinaldons mit Benzoylchlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit ist gezeigt worden ¹⁾, dass Antipyrin ebenso wie Jodalkyle, so auch das Benzoylchlorid zu einer höchst unbeständigen Verbindung zu addiren vermag.

Das Gleiche konnte nunmehr auch für das Methylchinaldon nachgewiesen werden. Die Base vereinigt sich mit Benzoylchlorid schon bei Zimmertemperatur, und das resultirende Additionsproduct ist so unbeständig, dass es auch bei äusserster Sorgfalt nicht vollkommen rein gewonnen werden konnte.

Am besten gewinnt man die Substanz in folgender Weise:

8.7 Th. gut getrocknetes Methylchinaldon werden in 1500 Th. thiophenfreiem, sorgfältig über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und 7 Theile frisch destillirtes Benzoylchlorid hinzugefügt. Sofort tritt milchige Trübung ein, und allmählich scheidet sich das Additionsproduct in ganz schwach röthlich gefärbten Nadelchen quantitativ aus. Es wird am nächsten Tage unter möglichstem Ausschlusse der Luftfeuchtigkeit abfiltrirt, mit trockenem Benzol und absolutem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}NO_2Cl$.

Procente: C 68.90, H 5.10, Cl 11.32.

Gef. » » 67.0, » 5.4, » 11.1.

Verwendet man nicht sorgfältig getrocknete Materialien, so wird der Gehalt an Kohlenstoff noch beträchtlich tiefer gefunden. So wurden z. B. einmal 65.1, 65.0 pCt. C, 5.7, 5.6 pCt. H und 10.9 pCt. Cl, ein andermal 62.8 pCt. C, 5.3 pCt. H und 10.7 pCt. Cl gefunden.

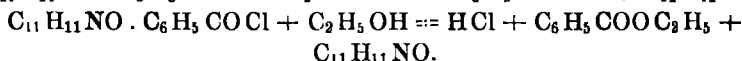
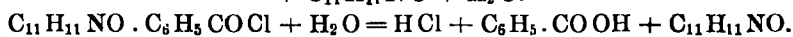
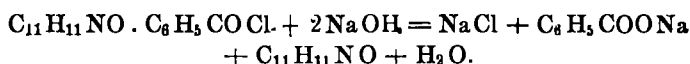
Beim Schmelzen zeigt die Substanz ein merkwürdiges, bis jetzt nicht erklärtes Verhalten. Erhitzt man sie nämlich möglichst rasch, so schmilzt sie bei ca. 112° zusammen, wird wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei ca. $158-160^{\circ}$. Erhitzt man die Substanz dagegen langsam, so sintert sie nur bei $115-120^{\circ}$ und schmilzt bei $160-161^{\circ}$.

Das Additionsproduct gleicht im Verhalten völlig dem Antipyrinchlorbenzoylate²⁾.

Es wird durch Natronlauge momentan, durch kaltes Wasser oder kochenden Alkohol allmählich unter Rückbildung des Methylchinaldons glatt zerlegt im Sinne folgender Gleichungen:

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 42-48.

²⁾ Ann. d. Chem. 293, 42-48.

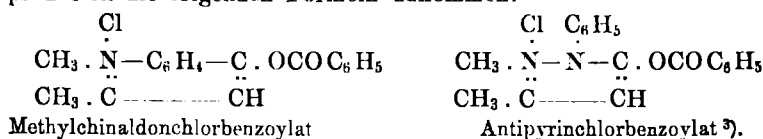


Bei dieser völligen Uebereinstimmung des Methylchinaldonchlorbenzoylats mit dem Antipyrinchlorbenzoylate kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Addition des Benzoylchlorids an beide Basen im gleichen Sinne verläuft.

Weiter ist es ebenfalls äusserst wahrscheinlich, dass Benzoylchlorid und Jodmethyl sich in gleicher Weise an diese Basen addiren.

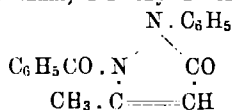
Bezüglich des Antipyrins sind von uns ¹⁾, sowie von Stolz ¹⁾ gewichtige Argumente für diese Annahme beigebracht worden, mit denen auch die Resultate weiterer, noch nicht veröffentlichter Versuche ²⁾ im besten Einklange stehen.

Wir halten es demnach für zweifellos, dass den beiden Additionsproducten die folgenden Formeln zukommen:

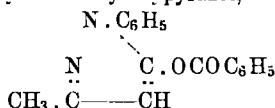


¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 45. ²⁾ Rabe, Dissertation. Jena 1895.

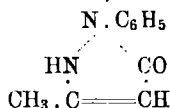
³⁾ Da, wie wir früher (Ann. d. Chem. 293, 42—48) nachweisen konnten, Antipyrinchlorbenzoylat und Nef's Benzoylphenylmethylpyrazolon vom Schmp. 75° sich gegenseitig in einander überführen lassen, also den Benzoylrest an gleicher Stelle enthalten, so ist letztere Verbindung nicht, wie Nef (Ann. d. Chem. 266, 125) annahm, 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon,



sondern 1-Phenyl-3-methyl-5-benzoyloxy-pyrazol,



und es kommt damit Nef's Hauptargument zu Gunsten der von ihm seiner Zeit (Ann. d. Chem. 266, 65 und 124) befürworteten Iminformel



für das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon in Wegfall.