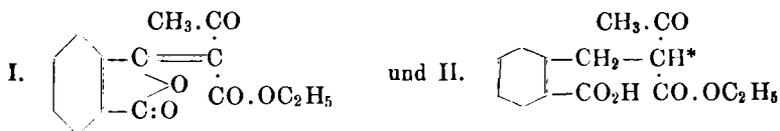
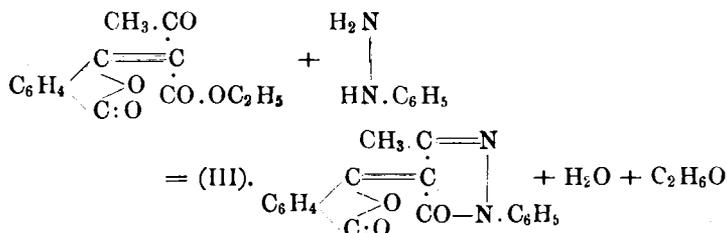




Wenn wir die Formeln der beiden Ausgangsmaterialien:



— II entstanden durch Reduction von I — überblicken, so sehen wir, dass sich ebenso gut wie aus der zweiten, auch aus der ersten durch Combination mit Phenylhydrazin, unter Wasser- und Alkohol-Austritt, im Sinne der Gleichung:

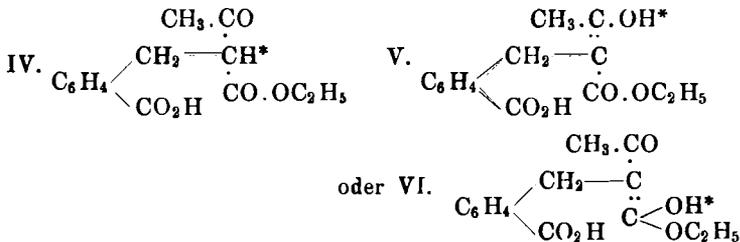


ein Pyrazolon hätte bilden können, dessen Zusammensetzung vollkommen eindeutig sein würde. — Das bei dieser Reaction primär gebildete Hydrazon liess sich indessen, unter sonst üblichen Bedingungen<sup>1)</sup>, nicht in den Fünfferring III überführen, trotzdem zu diesem Zwecke neuerdings eine Reihe von Versuchen angestellt worden ist. Es steht das Verhalten des Phtalylacetessigesters gegen Phenylhydrazin somit in naher Beziehung zu demjenigen des gleichfalls  $\alpha$ -disubstituirten Dimethyl-acetessigesters gegen die Fischersche Base; denn erhitzt man nach Knorr<sup>2)</sup> ein Gemisch von 10 Theilen Dimethyl-acetessigester und 6 Theilen Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so spaltet sich zwar Wasser ab, und es entsteht das ölige Dimethyl-acetessigester-phenylhydrazon, indessen verläuft hier die Condensation »viel träger als beim Monomethylacetessigester und beim Acetessigester«, da in der Kälte überhaupt keine Reaction eintritt. Das Pyrazolon bildete sich aber erst unter Alkohol-austritt, als man das Hydrazon im Oelbade auf 180° erhitzte.

Somit kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das mit einem Stern versehene »labile Wasserstoffatom« des Methenyls im Benzyl-*o*-carbonsäure[acetessigester] Schuld

<sup>1)</sup> Erhitzen auf höhere Temperatur erschien wegen der Atomgruppierung des Hydrazons nicht angängig. <sup>2)</sup> Knorr Ann. d. Chem 238, 166 [1887].

an dem ungemein leichten Ringschluss ist. Ihm könnten die Formeln:



zukommen.

Die eingehenden Untersuchungen über die Constitution des Acetessigesters an sich, welche Michael<sup>1)</sup>, Freer<sup>2)</sup>, Brühl<sup>3)</sup>, Perkin<sup>4)</sup> v. Pechmann<sup>5)</sup> und Claisen<sup>6)</sup> dieser Verbindung widmeten, haben im Gegensatz zu Nef's<sup>7)</sup> Arbeiten, zu dem Resultate geführt, dass für ihn nur die Ketoform zulässig sei. Diese Anschauung ist auf seine  $\alpha$ -Monosubstitutionsproducte zu übertragen und demgemäss dem freien Benzyl-*o*-carbonsäure[acetessigester] die Formel IV. zuzuertheilen.

Ganz anders verhalten sich dagegen Acetessigester und seine Monosubstitutionsproducte bei solchen Condensationen, die in der Schlussreaction zu ringförmigen Gebilden führen. Man denke nur an die zahlreichen v. Pechmann'schen Synthesen von Cumarinderivaten<sup>8)</sup>, und an die Knorr'schen<sup>9)</sup>, Conrad- und Limpach'schen<sup>10)</sup> und Besthorn- und Bywanck'schen<sup>11)</sup> Versuche zur Darstellung von Chinolinabkömmlingen aus Acetessigester und primären, aromatischen Basen, um sich zu erinnern, dass in solchen Fällen der Reactions-

<sup>1)</sup> Michael, Journ. für prakt. Chem. 37, 473 [1888]; 45, 580 [1892]; 46, 189 [1892].      <sup>2)</sup> Freer, Journ. für prakt. Chem. 47, 236 [1893].

<sup>3)</sup> Brühl, diese Berichte 25, 366 [1892].

<sup>4)</sup> Perkin sen., Journ. chem. Soc. 61, 801, 808, 838 [1892].

<sup>5)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 1040 [1892].

<sup>6)</sup> Claisen, diese Berichte 25, 1760, 1778 [1892]; Ann. d. Chem. 277, 162 [1893].

<sup>7)</sup> Nef, Ann. d. Chem. 266, 52 [1891]; 276, 200 [1893]; 277, 59 [1893].

<sup>8)</sup> von Pechmann und Mitarbeiter: diese Berichte 16, 2119 [1883]; 17, 929, 1646, 2129, 2187 [1884]; 30, 277 [1897]; 32, 3681, 3690, 3696, 3699 [1899]; ferner Hollerith, Inaug.-Dissertation, Tübingen 1902.

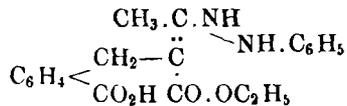
<sup>9)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 236, 122 [1886]; diese Berichte 27, 1169 [1894].

<sup>10)</sup> Conrad und Limpach, diese Berichte 20, 944 [1887]; 21, 523, 1655 [1888]; 24, 2990 [1891].

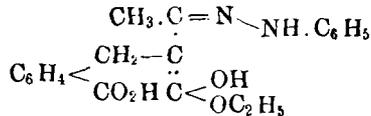
<sup>11)</sup> Besthorn und Bywanck, diese Berichte 31, 798 [1898].

verlauf das eine Mal der Atomgruppierung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{OH}]:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , das andere Mal aber dem Bilde  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}:\text{C}[\text{OH}] \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  entspricht.

So auch hier; denn man kann, je nach den weiter auf das  $\alpha$ -1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-pyrazolon<sup>1)</sup> einwirkenden Reagentien<sup>1)</sup> das nicht isolirte Zwischenproduct der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzyl-*o*-carbonsäure[acetessigester] entweder als das Hydrazid:



oder als Hydrazon:



ansehen. Unter allen Umständen aber müssen diese Formeln das abweichende Verhalten der Substanz gegenüber dem Phthalylacetessigesterphenylhydrazon zum Ausdruck bringen, da sich aus dem experimentellen Befund der Gegensatz in der Neigung zur Alkoholabspaltung ergeben hat.

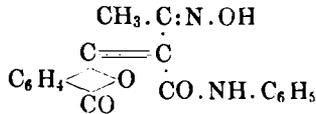
Diese ersten Untersuchungsergebnisse haben wir dann weiter verfolgt, indem wir das Verhalten des Hydrazins, des Semicarbazids und des Hydroxylamins gegen Phthalyl- und Benzyl-*o*-carbonsäure-[Acetessigester] studirten.

Wir haben gefunden, dass auch diese Basen sich im grossen und ganzen dem Phenylhydrazin entsprechend verhalten, dass sie also mit dem disubstituirten Acetessigester Hydrazone und Oxime, mit dem monosubstituirten aber fünfgliedrige Ringe liefern. Nur mit Hydroxylamin konnte aus dem Phthalylacetessigester das entsprechende Isoxazolone gewonnen werden, indem wir die Componenten nach der Schiff'schen Methode<sup>2)</sup> unter Zusatz einer äquivalenten Menge Anilin zusammenlegten. Vielleicht wirkt, da andere Methoden nicht zum gleichen

<sup>1)</sup> Eibner, diese Berichte 36, 2687 [1903]; A. Michaelis, diese Berichte 31, 2907 [1898]; Michaelis und Röhmer, diese Berichte 31, 3193 [1898]; Michaelis und Pasternack, diese Berichte 32, 2398 [1899]; Bülow, diese Berichte 32, 197 [1899] u. s. w.

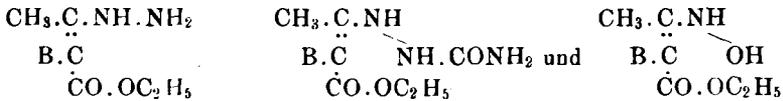
<sup>2)</sup> Schiff, diese Berichte 28, 2731 [1895].

Endziel führten, in diesem Falle das Amidobenzol so, dass sich als Zwischenproduct die Verbindung:

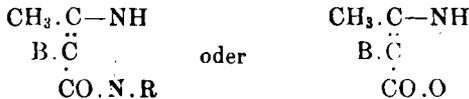


bildet. Aus ihr müsste sich dann secundär wieder Anilin abspalten, wodurch Ringbildung zu Stande käme.

Dagegen wurden die bei der Condensation mit oben genannten Basen und Benzyl-*o*-carbonsäure-[acetessigester] entstehenden Hydrazide und Hydroxylamide (bezw. deren Tautomeren):



ihrer grossen Neigung zur Ringbildung wegen, nicht isolirt. — Selbstverständlich denken wir nicht daran, die cyclischen Verbindungen, wie



nunmehr als structurell unveränderliche Gebilde aufzufassen, sondern wir sind der Meinung, dass sie in der überwiegenden Zahl der Fälle durch Wasserstoffwanderung und Bindungsverschiebung in der Hydroxylform reagieren. Wenn sich dabei die obigen Ringe in



umlagern, so bietet das bei unsern heutigen, erst jüngst von Otto Dimroth<sup>1)</sup> experimentell bewiesenen Anschauungen über die Beweglichkeit eines labilen Wasserstoffatoms nicht die allergeringste Schwierigkeit.

### Experimenteller Theil.

Mitbearbeitet von E. Siebert.

Verhalten des Phtalyl-acetessigester-phenylhydrazons beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Der Phtalylacetessigester und sein Phenylhydrazon wurden nach den Angaben Bülow's (l. c.) hergestellt. Um Letzteres in das ihm

<sup>1)</sup> Dimroth, Ueber desmotrope Verbindungen, Ann. d. Chem. 335, 1 [1904]; diese Berichte 35, 4011 [1902].

entsprechende Pyrazolon überzuführen, erhitzen wir die Lösung von 1 g des Hydrazons in 25 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure etwa 20 Minuten lang auf 175°. Nach einiger Zeit schlägt die röthliche Farbe (Bülow'sche Reaction!) der Solution in rothbraun um. Giesst man die erkaltete Reactionsflüssigkeit auf Eis, so fällt alsbald ein weisser Körper aus, dessen Schmelzpunkt, nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bei 235—237° liegt, wodurch er sich als unverändertes Ausgangsmaterial charakterisirt. Die Ausbeute ist dem angewandten Gewicht des Phenylhydrazons annähernd gleich. Zur völligen Sicherstellung, dass keine Veränderung stattgefunden hat, wurde das Präparat analysirt.

0.0971 g Sbst.: 0.2435 g CO<sub>2</sub>, 0.0459 g H<sub>2</sub>O. — 0.0836 g Sbst.: 6 ccm N (16°, 736 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.57, H 5.14, N 8.00.  
Gef. » 68.39, » 5.29, » 8.21.

Ganz ebenso gewinnt man, wenn man Phtalylacetessigesterphenylhydrazon mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid kocht und den wieder abgeschiedenen Niederschlag aus siedender Essigsäure umkrystallisirt, die angewandte Substanz unverändert zurück. Auch diese, sonst immer mit Erfolg angewandten Condensationsmittel, sind also nicht im Stande, Pyrazolonbildung zu bewirken.

#### Verhalten des Phtalyl-acetessigester-phenylhydrazons gegen Alkalien:

a) gegen Barytwasser: 1 g Phtalylacetessigesterphenylhydrazon wird mit 100 ccm kalt gesättigtem Barytwasser eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dabei löst sich die Verbindung langsam auf. Späterhin leitet man in die siedende Lösung solange gewaschene Kohlensäure ein, bis aller überschüssiger Baryt als Carbonat ausgefällt ist, filtrirt und bringt das entstandene Phtalyl-acetessigsäurephenylhydrazon durch Zusatz von genügend verdünnter Salzsäure zur Abscheidung. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure schmilzt bei 233—234°.

b) gegen 30-procentige Kalilauge. Wie gegen Barytwasser, so verhält sich das Phtalylacetessigesterphenylhydrazon auch gegen kochende 30-proc. Kalilauge. Der Ester wird verseift, und es entsteht das lösliche Kaliumsalz obiger Säure. Aus der erkalteten und mit Wasser verdünnten Lösung fällt man sie durch Zusatz von Mineralsäure aus. Schmelz- und Zersetzungs-Punkt: 233—234°. Sie löst sich in viel siedendem Wasser bei längerem Kochen auf und krystallisirt beim Erkalten unverändert in derben, kleinen, prismatischen Gebilden wieder heraus. Leichter wird sie aufgenommen von Alkohol,

Aceton und Eisessig und naturgemäss von verdünnten ätz- und sodaalkalischen Laugen und Ammoniak. Stellt man eine Lösung des Ammoniumsalzes her, indem man Phtalylacetessigsäurephenylhydrazon mit verdünntem Ammoniak übergiesst und kocht, bis der Geruch nach der flüchtigen Base vollkommen verschwunden ist, so erhält man durch doppelte Umsetzung mit Magnesium-, Calcium- und Baryum-Salzen keinen, mit Zink- und Aluminium-Sulfat weisse, mit Eisenchlorid einen gelben, mit Kupfersulfat einen blauweissen, mit Blei-, Mercurio- und Mercuri-Nitrat weisse, amorphe Niederschläge, die sich schöner in der Hitze als in der Kälte bilden. Etwas abweichend verhält sich die Lösung von Silbernitrat: Zuerst bildet sich ebenfalls eine weisse, amorphe Fällung, die sich langsam bei längerem Stehenlassen, schneller beim Erwärmen in gruppirte Nadelchen umwandelt.

0.1032 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 729 mm).

$C_{18}H_{14}O_4N_2$ . Ber. N 8.7. Gef. N 8.3.

#### Phtalyl-acetessigester-hydrazon.

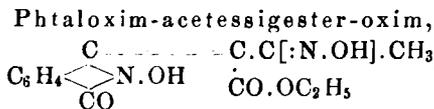
Zu einer Lösung von 6 g Phtalylacetessigester in 20 ccm Eisessig giebt man 3.6 g 50-procentiges Hydrazinhydrat und spült das Gläschen, welches Letzteres enthielt, mit 5 ccm Eisessig nach. Dann kocht man das Gemisch eine Stunde lang an Rückflusskühler. Schon nach Verlauf von etwa 30 Minuten beginnt die Abscheidung des Condensationsproductes. Die krystallinisch ausgeschiedene Substanz filtrirt man nach dem Erkalten ab, wäscht sie mit Essigsäure aus und krystallisirt den Rückstand aus heissem Eisessig um.

Mangewinnt das Phtalyl-acetessigester-hydrazon so in feinen, weissen Nadelchen, deren Schmelzpunkt über 290° liegt. Es löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren oder Laugen, wohl aber in Alkohol, Aceton und Eisessig, aus denen es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder krystallinisch ausgefällt werden kann. Ferner wird es leicht aufgenommen von Benzol und Chloroform, nicht von Ligroin.

0.1400 g Sbst.: 0.314 g  $CO_2$ , 0.0661 g  $H_2O$ . — 0.1880 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 729 mm).

$C_{14}H_{14}O_4N_2$ . Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. » 61.17, » 5.29, » 10.30.



2 g Phtalylacetessigester wurden in der eben genügenden Menge Eisessig aufgelöst und eine wässrige, concentrirte Lösung von 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g entwässertes Natriumacetat hinzugefügt. Nach wechselnder

Zeit, zuweilen erst nach mehreren Tagen, scheidet sich ein Condensationsproduct in langen, spitzen, weissen Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 224° schmelzen. Die Reaction verläuft nur dann einigermaassen günstig, wenn sie bei nicht zu hoher Temperatur von statten geht. Die Ausbeute ist aber nicht besonders gut.

Den Analysenresultaten zu Folge ist ein Phtalylacetessigesterderivat entstanden, das an Stelle von zwei Sauerstoffatomen zwei Oximgruppen enthält, was nur so erklärt werden kann, dass die andere in den Phtalylrest eingetreten ist.

Das Phtalylloximacetessigesterroxim wird von kalter, verdünnter Kalilauge mit orangegelber Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure wieder in feinen, schön ausgebildeten Nadeln abgeschieden. Er ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, löslich in Alkohol und Eisessig, aus denen es umkrystallisirt analysenrein erhalten wird.

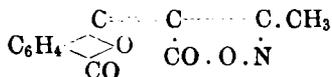
0.201 g Sbst.: 0.4259 g CO<sub>2</sub>, 0.0893 g H<sub>2</sub>O. — 0.1021 g Sbst.: 8.8 ccm N (23°, 740 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.93, H 4.83, N 9.65.  
Gef. » 57.78, » 4.98, » 9.65.

### 3-Methyl-4-phtalyl-5-isoxazon.

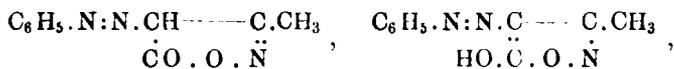
Aendert man die Reactionsbedingungen zwischen Phtalylacetessigester und Hydroxylaminchlorhydrat in der Weise ab, dass man nach einer Methode von Schiff (l. c.) zu äquimolekularen Mengen des Ketoesterderivates und Anilin eine ihnen entsprechende concentrirte wässrige Lösung der salzsauren Base hinzugiebt, so löst sich zunächst unter Erwärmung alles. Schüttelt man nach einigen Stunden die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt nach Verdunsten des Lösungsmittels ein bald erstarrendes Oel. Krystallisirt man das Product aus Eisessig um, so erhält man weisse, bei 203° schmelzende Nadeln, die den Verbrennungsergebnissen zufolge das in der Ueberschrift gekennzeichnete Isoxazon sind. Im wässrigen Rückstand befindet sich salzsaures Anilin. Ausbeute ziemlich gut.

Das 3-Methyl-4-phtalyl-5-isoxazon unterscheidet sich von dem voranstehenden Phtaloximacetessigesterroxim charakteristisch durch sein Verhalten gegen Kalilauge; es ist nicht löslich, in vollständiger Uebereinstimmung mit seiner Formel:



in der labile Wasserstoffatome nicht vorhanden sind. Diese That-

sache steht in directem Gegensatz zu 4-monosubstituirten Isoxazolonen, wie z. B. dem 4-[Anilin-azo]-3-methylisoxazon:



das mit Vorliebe durch Atomwanderung und Bindungsverschiebung in der Hydroxylform reagirt und deshalb in verdünnten Aetzlaugen löslich ist. Aus solchen Lösungen kann es durch Kohlensäure wieder ausgeschieden werden.

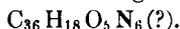
Das 3-Methyl-4-phtalyl-5-isoxazon ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich, ausgenommen in Ligroïn, sodass man es, dieser Eigenschaft wegen, in hübschen langen Nadeln erhalten kann, wenn man es in wenig siedendem Benzol löst, Ligroïn hinzugiebt und das Gemisch ruhig stehen lässt.

0.1809 g Sbst.: 0.4158 g CO<sub>2</sub>, 0.516 g H<sub>2</sub>O. — 0.1193 g Sbst.: 7.0 ccm N (25°, 736 mm). — 0.0981 g Sbst.: 5.7 ccm (27°, 736 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 62.88, H 3.06, N 6.11.

Gef. » 62.68, » 3.19, » 6.51, 6.40.

#### Phtalylsemicarbazon-acetessigester-semicarbazon(?),



Man kocht eine Lösung von 4.5 g Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser, gemischt mit einer Lösung von 4.5 g gepulvertem Kaliumacetat in absolutem Alkohol, fünf Minuten am Rückflusskühler, filtrirt die alkoholische Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab und fügt das Filtrat zu einer Lösung von 9 g Phtalylacetessigester in Alkohol. Wird das Reaktionsgemisch nun eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung feiner, weisser Nadeln, die beim späteren Erkaltenlassen zunimmt. Die abfiltrirte und gewaschene Verbindung besitzt, aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelz- und Zersetzungspunkt 243°. Erhitzt man sie langsam um einige Grade höher und erhält die Temperatur constant bis die Blasenentwicklung aufgehört hat, so wird das Semicarbazon wieder fest. Der so entstandene, nicht näher untersuchte Körper schmilzt erst über 280°.

Das Product zeichnet sich durch seine stark sauren Eigenschaften aus. Es löst sich mit Leichtigkeit nicht nur in verdünnten Aetzlaugen, sondern auch in Sodalösung und wird daraus durch Kohlensäure nicht, wohl aber durch Mineralsäuren unverändert abgeschieden.

Die Verbrennungsergebnisse stimmten am besten, wenn auch nicht mit aller wünschenswerthen Genauigkeit, auf den Körper von der Zusammensetzung C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, der entstanden gedacht werden kann durch Zusammentritt von 1 Mol. Phtalylacetessigester mit 2 Mol. Semicarbazid unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Wir haben ihm deshalb, mit Rücksicht auf das entsprechende Hydroxylaminderivat, zunächst ein-

mal die obige Formel zuertheilt, beabsichtigen indessen die ganze Reaction einer eingehenden Bearbeitung zu unterziehen, um die ausgesprochene saure Natur dieses Semicarbazons zu erklären. Dass man es nicht etwa mit einem Semicarbazidsalz zu thun hat, ergibt sich ohne weiteres aus Folgendem: Löst man den Körper in siedendem Wasser, kühlt etwas ab und fügt dann einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, so scheidet er sich, je nach der Concentration der Lösung, früher oder später, mit allen charakteristischen Eigenschaften wieder in feinen Nadelchen ab.

#### Phtalyl-acetessigester-semicarbazon.

Verdünnt man das Filtrat vom Disemicarbazon(?) des Phtalylacetessigesters mit der doppelten Menge Wasser und lässt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen, so scheidet sich im Laufe dieser Zeit ein gelblich gefärbter Körper ab, der, in siedendem Eisessig gelöst, beim Erkalten in langen Nadeln auskrystallisirt. Er schmilzt bei 188—189° und ist löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwieriger in Benzol und nicht in Ligroïn. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn unter Gelbfärbung auf.

0.1301 g Sbst.: 0.2705 g CO<sub>2</sub>, 0.058 g H<sub>2</sub>O. — 0.0942 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 722 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.78, H 4.73, N 13.25.  
Gef. » 56.70, » 4.99, » 13.25.

#### Condensationen des Benzyl-*o*-carbonsäure- [acetessigesters].

##### 3-Methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-pyrazolon.

2 g des nach Bülow's Vorschrift <sup>1)</sup> durch Reduction von Phtalylacetessigester gewonnenen Benzyl-*o*-carbonsäure[acetessigesters] wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und 0.9 g 50-procentiges Hydrazinhydrat hinzugefügt. Dabei erwärmt sich die Mischung ziemlich stark. Um die Reaction zu vollenden, erhitzt man sie noch 10 Minuten lang am Rückflusskühler zum gelinden Sieden. Währenddessen scheidet sich ein Theil des gebildeten Condensationsproductes ab; die Ausscheidung nimmt beim Erkaltenlassen der Reactionsflüssigkeit an Menge beträchtlich zu. Löst man das abfiltrirte Präparat in kochendem Eisessig oder Alkohol auf, so krystallisirt es nach kurzer Zeit in weissen Krystallnadeln aus. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig.

Das 3-Methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-pyrazolon, Schmp. 254°, zeichnet sich dadurch aus, dass es zu gleicher Zeit sauer und basisch ist. Es wird von verdünnten ätz- und soda-alkalischen Laugen aufgenommen und daraus schon durch Zusatz von etwas mehr

<sup>1)</sup> Bülow, Ann. d. Chem. 236, 191 [1886].

als der zur Neutralisation nöthigen Menge Essigsäure ausgeschieden. Wendet man zum Ausfällen aber Salzsäure an, so löst sich die zuerst entstandene Trübung durch Uebersättigen wieder auf. Noch deutlicher tritt die Salzbildung hervor, wenn man die fein gepulverte Substanz mit wenig concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiesst und mit ihr verreibt. Zunächst geht alles in Lösung, um alsbald wieder sich krystallinisch abzuscheiden. Verdünnt man nun mit Wasser und erwärmt schwach, so erhält man eine klare Lösung, aus der durch Zusatz von Natriumacetat das scharf bei 154° schmelzende, also unveränderte, krystallinische Pyrazolon ausfällt. Es wird am besten aus Eisessig, worin es nicht leicht, aber immerhin weniger schwer löslich ist als in den anderen gebräuchlichen, organischen Solventien, umkrystallisirt. Für die Analyse trocknet man es bei 105°.

0.1750 g Sbst.: 0.3972 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.2587 g Sbst.: 28.1 ccm N (14.5°, 719 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.07, H 5.17, N 12.07.  
Gef. » 61.90, » 5.29, » 12.20.

### 3-Methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-isoxazolon.

Zu einer Lösung von 2 g Benzyl-o-carbonsäureacetessigester in wenig Eisessig fügt man eine concentrirt-wässrige Auflösung von 0.8 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.6 g entwässertem Natriumacetat. Zur Vollendung der Reaction kocht man die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, wobei sich in zunehmender Menge das Condensationsproduct in feinen, weissen Nadeln abscheidet. Versetzt man das Ganze mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung, so ist alles gebildete Isoxazolon auskrystallisirt.

Ausbeute gut. Es ist löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, woraus es für die Analyse zweckmässig umkrystallisirt wird, äusserst schwer in Chloroform, nicht in Ligroin. Von verdünnter Kalilauge, desgleichen von Sodalösung wird die Verbindung gelöst, aus dieser Solution nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch Uebersättigen mit Essigsäure ausgeschieden. Lässt man das 3-Methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-isoxazolon längere Zeit am Licht liegen, so färbt es sich oberflächlich schwach gelb. Es schmilzt bei 173°.

0.1333 g Sbst.: 0.3015 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O. — 0.1579 g Sbst.: 8.6 ccm N (24°, 740 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.01.  
Gef. » 61.68, » 4.89, » 6.09.

### 1-Carbonsäureamid-3-methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-pyrazolon.

Ein Gemisch von 0.9 g Semicarbazidchlorhydrat mit 1 g gepulvertem und entwässertem Natriumacetat wird mit absolutem Alkohol übergossen und zehn

Minuten unter Rückfluss gekocht. Man filtrirt nun vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab und fügt das Filtrat zu einer alkoholischen Lösung von 2 g Benzyl-*o*-carbonsäureacetessigester hinzu. Erhitzt man die Reaktionsflüssigkeit eine halbe Stunde zum Sieden, so scheidet sich dabei das gebildete Condensationsproduct in feinen weissen Nadeln aus. Lässt man dann das Ganze nach Zusatz von etwas Wasser über Nacht stehen und filtrirt den abgeseugten und gewaschenen Niederschlag aus Alkohol oder Eisessig um, so ist das Pyrazolon analysenrein. Ausbeute gut.

Sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 181°. Erhitzt man langsam einige Grade höher, so erstarrt der Inhalt des Schmelzpunktbestimmungsröhrchens wieder und zersetzt sich vollständig beim Erhitzen auf über 200°. Aus seiner sodaalkalischen Lösung wird die Verbindung durch Zusatz überschüssiger Essigsäure langsam, schneller durch Salzsäure, wieder krystallinisch gefällt.

0.1167 g Sbst.: 0.2414 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1154 g Sbst.: 0.2387 g CO<sub>2</sub>, 0.0498 g H<sub>2</sub>O. — 0.0957 g Sbst.: 13.1 ccm N (24°, 739 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.73, H 4.73, N 15.29.  
Gef. » 56.41, 56.41, » 5.10, 4.83, » 15.30.

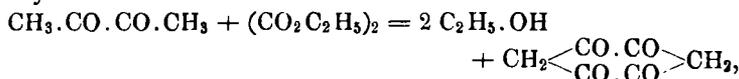
### 331. Otto Diels und Georg Plaut: Ueber die Verwendbarkeit der Oximäther für Condensationen.

[Aus dem I. Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Mai 1905.)

Die aliphatischen 1.2-Diketone nehmen unter den Ketonen eine ganz besondere Stellung ein, denn sie werden sowohl von Alkalien, wie von starken Säuren leicht verändert. Diese Empfindlichkeit gegen die genannten Reagentien ist zweifellos die Ursache, dass die Condensation der 1.2-Diketone mit Estern, Aldehyden und ähnlichen Substanzen bisher kaum untersucht worden ist, obwohl die Reaktionsproducte in mancher Hinsicht von erheblichem Interesse sein dürften.

So lässt sich — um nur ein Beispiel anzuführen — bei der Condensation von Diacetyl mit Oxalester die Bildung von Tetraketohexamethylen erwarten:



ein Vorgang, der bis jetzt nicht realisirt werden konnte. Zwar hat O. Diels<sup>1)</sup> vor mehreren Jahren festgestellt, dass sich Diacetyl und Oxalester unter der Wirkung wasserfreien Natriumäthylates mit einander vereinigen lassen; allein das einzige, fassbare Reaktionsproduct

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 957 [1903].