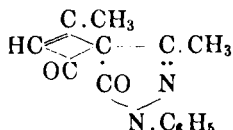


532. R. Stollé: Ueber die Condensation von Acetessigester mit Phenyl-methyl-pyrazolon und die Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin und Hydrazin auf Dehydracetsäure.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

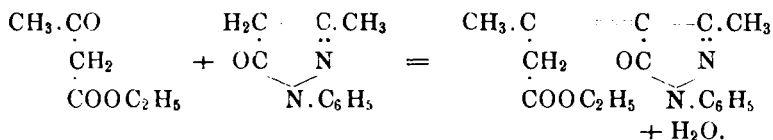
Bei der Einwirkung von aliphatischen Hydrazinen¹⁾ auf Acetessigester wurden unter gewissen Versuchsbedingungen statt der erwarteten Pyrazolone Körper gewonnen, deren Analyse erkennen liess, dass auf ein Molekül des Hydrazins zwei Moleküle Acetessigester in Reaction getreten waren, und zwar unter Austritt 1. von zwei Molekülen Wasser und einem Molekül Alkohol, und 2. von zwei Molekülen Wasser und zwei Molekülen Alkohol.

Knorr²⁾ hat nun schon vor längerer Zeit durch Erhitzen von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon auf 140° ein Product C₁₄H₁₂N₂O₂ vom Schmp. 145° erhalten, welches also durch Condensation von zwei Molekülen Acetessigester mit einem Molekül Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und zwei Molekülen Alkohol (dem eingangs unter 2. erwähnten Fall entsprechend) entstanden sein würde, und für welches er die Formel:



für die wahrscheinlichste hält.

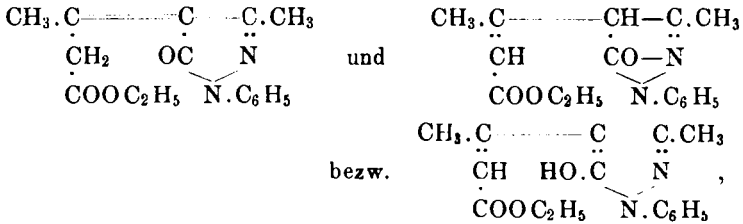
Lässt man aber je ein Molekül Phenylhydrazin auf zwei Moleküle Acetessigester bei Wasserbadtemperatur einwirken, so wird ein Condensationsproduct vom Schmp. 98° gewonnen, entstanden durch Austritt von zwei Molekülen Wasser und einem Molekül Alkohol (dem eingangs erwähnten Fall 1 entsprechend), daneben auch der Knorr'sche Körper vom Schmp. 145°. Der Erstere geht beim Erhitzen auf 140° unter Alkoholabspaltung in den Letzteren über und entsteht andererseits auch bei der Condensation von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon bei 100°:



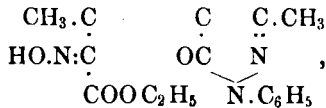
¹⁾ A. Busch, »Ueber Isobutylhydrazin und Diisobutylhydrazin«, Inaug.-Diss., Heidelberg 1904, und K. Koeck, »Ueber Tertiärbutylhydrazin und Ditiärbutylhydrazin«, Inaug.-Diss., Heidelberg 1904.

²⁾ Ann. d. Chem. 238, 182 [1887].

Das Condensationsproduct reagirt in den desmotropen Formen:

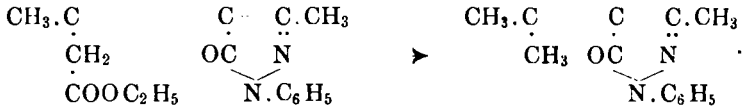


indem es einmal bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein in Alkali lösliches, also Isonitrosoderivat,

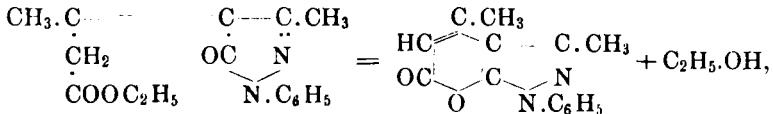


liefert, andererseits selbst in Alkali löslich ist und beim Erhitzen in ein δ -Lacton übergeht.

Wird der Ester vorsichtig mit kalter Natronlauge verseift, so lässt sich beim Ansäuern das Aceton-Condensationsproduct des Phenylmethylpyrazolons gewinnen:

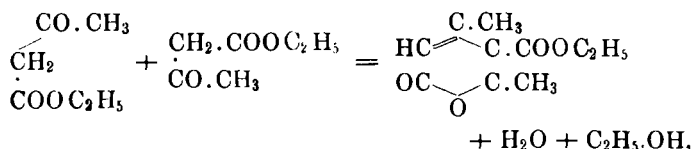


Was die weitere Condensation unter Alkoholaustritt zu dem Körper vom Schmp. 145° und die Constitution dieses anbelangt, so möchte ich der folgenden Formulierung den Vorzug geben:



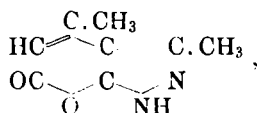
wonach also ein dem Mesitenlacton entsprechendes δ -Lacton vorliegt. Für diese Auffassung scheint mir auch die Beobachtung Knorr's: »Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100°, ebenso beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung wird aus demselben Phenylmethylpyrazolon regenerirt«, zu sprechen. Ebenso lässt sich der Lactonring durch verdünnte Natronlauge in der Wärme aufspalten, wobei aus der angesäuerten Lösung wiederum Isopropylphenylmethylpyrazolon gewonnen wird. Eine weitere Stütze für die Auffassung des Körpers $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ als Lacton dürfte das Studium der Einwirkung von Ammoniak ergeben, wobei die Bildung eines Lactams, entsprechend dem Uebergang von Isodehydracetsäureester in Carboxäthylpseudolulido-

styril und von Mesitenlacton in Mesitenlactam oder Pseudolutido-
styril¹⁾, zu erwarten wäre. Andererseits liegt ein ganz ähnlicher Con-
densationsverlauf in der Bildung des Isodehydracetsäureesters²⁾ aus
zwei Molekülen Acetessigester vor,



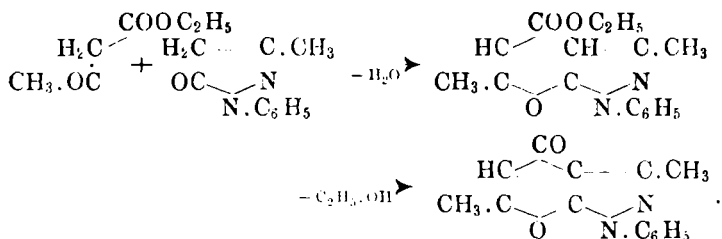
wie auch bei der Bildung von Mesityloxyd aus Isodehydracetsäure
unter dem Einfluss überschüssiger Basen mit einer entsprechenden
Wasserstoffwanderung zu rechnen ist.

Scholl³⁾ hat in Knorr's Laboratorium bei der Einwirkung von
Hydrazin auf überschüssigen Acetessigester ein Condensationsproduct
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ erhalten. Dieses entsteht ebenso beim Erwärmen äqui-
valenter Mengen Methylpyrazolon und Acetessigester⁴⁾, ist auch von
Wolff⁵⁾ beim Erhitzen des Azins des Acetessigesters auf 170° er-
halten worden und würde entsprechend als Lacton,



aufzufassen sein.

Bei den Erwägungen über die Constitution der durch Einwirkung
von Acetessigester auf Phenylmethylpyrazolon entstehenden Körper
war andererseits ein der Bildung der Dehydracetsäure⁶⁾ entsprechen-
der Reactionsverlauf zu berücksichtigen:



¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 166 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. 222, 1 [1884].

³⁾ Ann. d. Chem. 279, 242 [1894].

⁴⁾ P. Gutmann, »Ueber den Hydrazimonocarbonester«, Inaug.-Diss.,
Heidelberg 1903.

⁵⁾ Diese Berichte 37, 2832 [1904].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 257, 261 [1890].

auf dem Wasserbade mit 2-procentiger wässriger Natronlauge behandelt. Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Filtrat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Sodalösung von durch weitergehende Spaltung entstandenen Phenylmethylpyrazolon befreit, dann eingedunstet. Der Rückstand krystallisirte aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 116° , die sich als identisch mit einem nach der Vorschrift von Knorr¹⁾ aus Aceton und Phenylmethylpyrazolon gewonnenen Präparat von 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-5-pyrazolon erwiesen.

Durch Behandeln des Acetessigester-Phenylmethylpyrazolons mit Natriumäthylat und Jodäthyl wurde das entsprechende Aethoxy-pyrazolderivat vom Schmp. 117° gewonnen. Glänzende, harte Prismen aus Alkohol, feine Nadelchen aus Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether und heissem Wasser, unlöslich in Alkalien und Säuren. Erleidet auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° keine Veränderung. Zeigt die Pyrazolinreaction.

0.2666 g Sbst.: 0.6699 g CO_2 , 0.1652 g H_2O . — 0.2074 g Sbst.: 17 ccm N (24° , 758 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 68.78, H 7.00, N 8.91.
Gef. » 68.53, » 6.93, » 9.14.

Isonitrosoderivat des Acetessigester-Phenyl-methyl-pyrazolons.

Die alkoholische Lösung des Acetessigester-Condensationsproductes vom Schmp. 98° wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und in eine wässrige Lösung von Natriumnitrit eingegossen. Die sich auscheidenden orangerothern Flocken wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so in feinen Nadelchen erhalten, die bei 190° sich zu verändern beginnen, bei etwa 198° unter Gasentwicklung schmelzen. Ziemlich schwer auch in heissem Alkohol, wenig in Aether und Benzol, nicht in Wasser löslich. Löslich in Alkalien und aus der Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausfällbar.

0.1895 g Sbst.: 0.4226 g CO_2 , 0.0911 g H_2O . — 0.2212 g Sbst.: 25.6 ccm N (18° , 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 60.95, H 5.39, N 13.33.
Gef. » 60.82, » 5.37, » 13.27.

Die Isonitrosoverbindung lieferte, in alkoholischer Lösung unter Kühlung mit alkoholischer Silbernitratlösung und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, ein schwach gelb gefärbtes Silbersalz, aus welchem durch Behandeln mit warmer verdünnter Schwefelsäure, Aus-

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 180 [1887].

äthern und Krystallisation aus Alkohol das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte. Die Analysen ergaben Werthe, die annähernd mit den für eine Doppelverbindung des Silbersalzes mit Silbernitrat berechneten übereinstimmen.

0.2568 g Sbst.: 0.094 g Ag. — 0.1996 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 758 mm).
— 0.178 g Sbst.: 14.1 ccm N (21°, 756 mm).

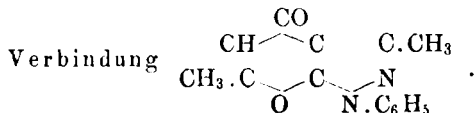
$C_{16}H_{16}O_4N_3Ag \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 36.47, N 9.45.
Gef. » 36.60, » 8.54, 8.96.

Aethyl-acetessigester und Phenyl-methyl-pyrazolon.

Das aus diesen durch Erhitzen auf 160° gewonnene Lacton krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 142°. Leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Alkohol, löslich in Aether, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

0.2286 g Sbst.: 0.5998 g CO₂, 0.1232 g H₂O. — 0.23 g Sbst.: 21.8 ccm N (23.5°, 753 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.44.
Gef. » 71.56, » 6.02, » 10.55.



Dehydracetsäurephenylhydrazon wurde mit viel trockenem Aether unter Zusatz von etwas Acetylchlorid am Rückflusskühler erwärmt, die filtrirte Lösung eingedunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und durch Eingiessen in Sodalösung von unverändertem alkali- und alkalicarbonat-löslichem Phenylhydrazon befreit. Der unlösliche Antheil wurde aus Alkohol krystallisirt und so in feinen Nadelchen vom Schmp. 158° gewonnen. Entsprechend wird Wasserabspaltung aus dem Phenylhydrazon durch Erwärmen desselben in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure erzielt.

Von der Dehydracetsäure ausgehend, wird der Oxypyrazol-abkömmling durch längeres Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen und kann von dem auch bei Anwendung äquimolekularer Mengen als Nebenproduct entstehenden Pyrazylpyrazolon vom Schmp. 260° leicht in Folge seiner Unlöslichkeit in Alkalien und Alkalicarbonaten getrennt werden.

Das in ganz feinen Nadeln krystallisirende Condensationsproduct schmilzt bei 158°, löst sich leicht in Aether und heissem, weniger in kaltem Alkohol, etwas in heissem, kaum in kaltem Wasser und ist unlöslich in Säuren und Alkalien. Es gelang nicht, dasselbe durch

mehrstündiges Kochen mit überschüssigem, salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in das Pyrazylpyrazolon überzuführen.

0.1987 g Sbst.: 0.5098 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.2632 g Sbst.: 27.3 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.66.
Gef. » 69.97, » 4.30, » 11.65.

Phenyl-methyl-pyrazyl-Phenyl-methyl-pyrazolon entsteht durch Einwirkung von zwei Mol.-Gew. salzsauren Phenylhydrazins auf ein Mol.-Gew. Dehydracetsäure unter Austritt dreier Mol.-Gew. Wasser und kann, da in Alkalien und in der Hitze in Alkalicarbonaten löslich, leicht von dem vorstehend beschriebenen Körper getrennt werden. Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 260°. Die gefundenen Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit den von E. Mohr¹⁾ angegebenen überein. Zeigt die Pyrazolinreaction. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird auch beim Kochen nicht reducirt; eine kalte Lösung des Körpers in Soda wird auf Zusatz von etwas Permanganat unter Trübung vorübergehend grün gefärbt, worauf fast unmittelbar unter Abscheidung weisser Flocken Entfärbung eintritt.

0.2302 g Sbst.: 0.6096 g CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.2398 g Sbst.: 35.7 ccm N (19°, 755 mm).

C₂₀H₁₈ON₁. Ber. C 72.72, H 5.45, N 16.96.
Gef. » 72.22, » 5.57, » 16.99.

Liefert, in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Silbernitratlösung und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, ein weisses Silbersalz.

0.1536 g Sbst.: 0.0365 g Ag.

C₂₀H₁₇ON₄Ag. Ber. Ag 24.71. Gef. Ag 23.76.

Dehydracetsäure-hydrazon.

Dehydracetsäure (1 Mol.) wird in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat (³/₄ Mol.) versetzt, wobei Erwärmung eintritt. Die bei längerem Stehen sich ausscheidenden, schön weissen Krystalle werden aus Alkohol unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat umkrystallisirt. Feine, weisse Nadelchen, die erhitzt bei etwa 150° sich gelb zu färben beginnen, dann unter Rothfärbung nach und nach zusammenschrumpfen und bei 208° unter Gasentwicklung schmelzen. Löslich in Alkohol, heissem Wasser und verdünnten Säuren, kaum in Aether. Die saure Lösung des Hydrazons färbt sich beim Erhitzen unter Bildung des Ketazins gelbgrün. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reducirt.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2578 [1905].

$C_8H_{10}ON_4$. Ber. C 53.93, H 5.61, N 31.45.
Gef. » 53.95, » 5.41, » 31.60.

Die wässrig-alkoholische Lösung giebt, mit Silbernitrat und überschüssigem Ammoniak versetzt und aufgekocht, einen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet bei der Analyse nur annähernd auf das Silbersalz stimmenden Silbergehalt ergab.

0.2035 g Sbst.: 0.0738 g Ag.

$C_8H_{10}ON_4$ Ag. Ber. Ag 37.89. Gef. Ag 36.26.

Bei Ausführung der vorstehenden Versuche bin ich von den Herren Dr. A. Busch und Dr. A. Weindel auf das beste unterstützt worden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

533. R. Stoermer und O. Kippe:

Der Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäuresynthese.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

R. Stoermer und Kippe haben vor kurzem¹⁾ gelegentlich der Mittheilung der Phenoxyzimmtsäuresynthese eine Vermuthung über den Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäureestersynthese ausgesprochen, die darauf hinauslief, dass schon während des Verlaufs der Reaction zwischen Benzaldehyd, Essigester und Natrium sich das gesammte Natriumhydroxyd aus dem intermediär anzunehmenden Natrium-phenyl- β -milchsäureester, $C_6H_5 \cdot CH(O Na) \cdot CH_2 \cdot COO C_2H_5$, abspalte. Diese Ansicht ist neuerdings von A. Michael²⁾ auf Grund älterer, bereits vor 5 Jahren von ihm publicirter Anschauungen, bekämpft worden. Michael hatte schon früher³⁾ nachgewiesen, dass Phenyl- β -milchsäureester selbst dabei intermediär nicht entsteht, da nach Behandlung des Reactionsproductes mit Säure der Zimmtsäureester schon im nicht destillirten Rohproduct vorhanden war, und nimmt an, dass das entstandene natriumhaltige Product durch Zusammenbringen mit viel Wasser in Natriumhydroxyd und Zimmtsäureester zerfallen würde, eine Annahme, die nach unserer Meinung offenbar unhaltbar ist, und die wir allein in unserer ersten Mittheilung haben anfechten wollen. Uns erschien ein solcher Zerfall von vornherein wenig wahrscheinlich, denn ein solches Product, $C_6H_5 \cdot CH(O Na) \cdot CH_2 \cdot COO C_2H_5$, könnte durch Wasser wohl nicht anders als hydrolytisch gespalten werden

¹⁾ Diese Berichte 38, 1955 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 2523 [1905].

³⁾ Diese Berichte 33, 3769 [1900].