

zweifelhafte Speculationen« bezeichnet, so wollen wir das einstweilen ruhig dahingestellt sein lassen. Es spricht manches für die Richtigkeit dieser Annahme, manches auch, wie wir uns auch ohne den Hinweis Michael's auf seine Arbeiten bewusst sind, dagegen. Wir haben übrigens diese Anschauung ausdrücklich als einen von verschiedenen Gründen bezeichnet, die die Ursache für die leichtere Abspaltung von Natriumhydrat bei der Claisen'schen Synthese sein könnten. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock und Berlin, August 1905.

534. Ludwig Wolff: Ueber das Azin des Acetessigesters.

[Mitarbeitet von H. Kopitzsch.]

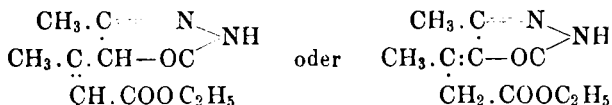
(Eingegangen am 15. August 1905.)

Vor Jahresfrist habe ich gezeigt¹⁾, dass entgegen der früheren Annahme Acetessigester sich mittels Hydrazin in das Azin überführen lässt. Die grosse Reactionsfähigkeit verdankt dieser Körper seiner Neigung, in Methylpyrazolon und Acetessigester zu zerfallen, die dann je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise auf einander einwirken können.

Das Azin wird beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol nach der Gleichung:



in einen Ester (Schmp. 186°) zersetzt, der auch direct aus Methylpyrazolon und Acetessigester gewonnen werden kann. Da nach Knorr's Untersuchungen²⁾ die Pyrazolone sich in Stellung 4 mit Aldehyden und Ketonen unter Abspaltung von Wasser condensiren, so wird man dem Ester die folgende Constitution zusprechen dürfen:



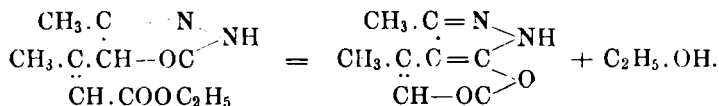
Andererseits verwandelt sich das Azin bei 170° nach der Gleichung:



in ein bei 246° schmelzendes Product, welches auch entsteht, wenn man den Ester zum Schmelzen erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2827 [1904]. ²⁾ Ann. d. Chem. 238, 179.

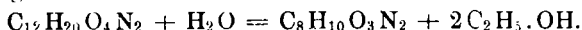
Letztere Bildungsweise und das Verhalten der Substanz (Schmp. 246^o) gegen kalte Natronlauge machen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass dem Körper die Constitution eines δ -Lactons zukommt, dessen Entstehen aus dem Ester folgendermaassen zu formuliren ist:



Das Lacton lässt sich auch durch Erhitzen molekularer Mengen von Methylpyrazolon und Acetessigester auf 180^o darstellen, nach einer Reaction, welche Knorr¹⁾ zuerst bei der Condensation vom 1-Phenyl- β -methylpyrazolon mit Acetessigester beobachtet hat; das von Knorr erhaltene Product würde nach obiger Auffassung das γ -Phenylderivat des Lactons sein.

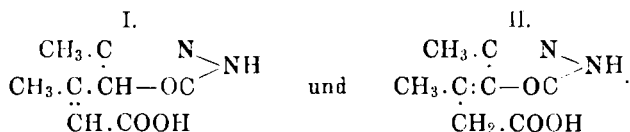
Kalte Natronlauge spaltet das Lacton (Schmp. 246^o) auf zur zugehörigen Carbonsäure des Isopropylenmethylpyrazolons (Schmp. 145^o), welche schon durch Wasser von 60–70^o oder beim Schmelzen in Kohlensäure und Isopropylenmethylpyrazolon zerfällt. Kochende Natronlauge dagegen zersetzt die Säure wie auch das Lacton in Methylpyrazolon.

Eine mit dieser Säure isomere Carbonsäure des Isopropylenmethylpyrazolons (Schmp. 131^o) entsteht bei der Einwirkung von kalter Natronlauge auf das Azin:



Sie spaltet ebenfalls beim Schmelzen Kohlensäure ab unter Bildung des Isopropylenmethylpyrazolons, ist aber etwas beständiger und verhält sich auch sonst anders als das Isomere: Kochende Natronlauge ist ohne Einwirkung, kochendes Wasser führt sie in Methylpyrazolon über.

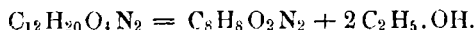
Die Ursache der Isomerie beider Carbonsäuren des Isopropylenmethylpyrazolons ist bisher mit Sicherheit nicht ermittelt; sie kann in der verschiedenen Lage der Doppelbindung oder räumlicher Anordnung gesucht werden. Bis jetzt bevorzuge ich erstere Auffassung, welche in den Formeln zum Ausdruck kommt:



Dieselbe Frage wirft sich auch auf bezüglich der Constitution des durch Abspaltung von Kohlensäure aus beiden Säuren erhältlichen

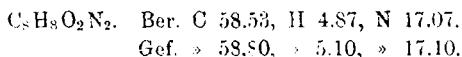
¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 182.

Dieses Lacton bildet sich auch in berechneter Menge beim Erhitzen des Azins des Acetessigesters auf 160–180° bis zur Beendigung der Gasentwicklung:



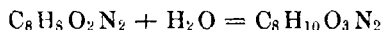
Es entsteht ferner beim Erhitzen molekularer Mengen von Methylpyrazolon und Acetessigesters auf 160–180° und ist auf ähnliche Weise schon von Knorr und Scholl¹⁾, dann von Rosengarten¹⁾ und Gutmann²⁾ erhalten worden.

Das aus heißem Alkohol unkrystallisierte Product bildet farblose Täfelchen oder Prismen zum Schmp. 246°.



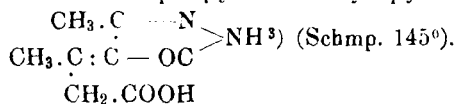
Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in concentrirter Salzsäure und wird daraus unverändert als Gallerte gefällt, die sich bald in Nadelchen umwandelt. Nicht löslich in Soda, wird sie dagegen von Natronlauge leicht aufgenommen und beim sofortigen Ansäuern unverändert zunächst als Gallerte ausgeschieden. Die Untersuchung der Einwirkungsproducte von Brom und Ammoniak auf das Lacton ist noch nicht völlig abgeschlossen. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge wird die Verbindung in Methylpyrazolon, Aceton und Kohlensäure zerlegt.

Kalte Natronlauge spaltet sie dagegen auf nach der Gleichung

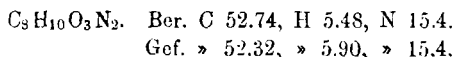


zu der entsprechenden Säure, der

Carbonsäure des Isopropylen-methyl-pyrazolons,



Zur Gewinnung dieser Substanz wurden 6 g Lacton in 36 ccm 10-procentiger kalter Natronlauge gelöst und nach Verlauf von 12–15 Stunden unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Menge Säure erwies sich zufolge der Analyse als rein.



Sie lässt sich nicht scharf titriren und braucht etwa 1¹/₄ Mol.-Gew. Natriumhydroxyd (Ind. Phenolphthaleïn). Schwer löslich in Wasser, Aether und Alkohol, leicht löslich in kohlensaurem Natrium und 10-

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 242.

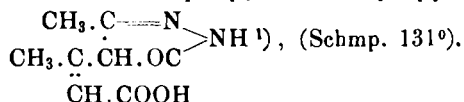
²⁾ Dissertation. Heidelberg 1903.

³⁾ Siehe Note 1, S. 3038.

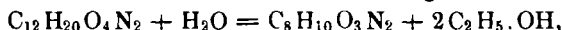
procentiger Salzsäure Tiefrothe Eisenchloridreaction. Gegen kochende 10-procentige Natronlauge verhält sie sich analog dem Lacton, d. h. sie wird in Methylpyrazolon, Aceton und Kohlensäure zersetzt. Die Säure spaltet ausserordentlich leicht Kohlensäure ab unter Bildung von Isopropylen-methyl-pyrazolon, sodass man bei der Schmelzpunktbestimmung den Schmelzpunkt dieser Substanz (etwa 220°) beobachtet. Taucht man aber das Schmelzröhrchen direct in ein Bad von 140° und erhitzt höher, so geht die Säure bei 145° rasch hoch unter Abscheidung von Krystallen vom Schmp. 220°.

Dieselbe Umwandlung in Isopropylenmethylpyrazolon und Kohlensäure erleidet die Säure auch beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol auf 60–70°. Diese Reaction verläuft nahezu quantitativ.

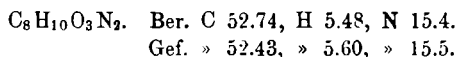
Carbonsäure des Isopropylen-methyl-pyrazolons,



Diese Säure bildet sich nach der Gleichung



wenn man das Azin des Acetessigesters mit kalter, 10-procentiger Natronlauge 10–12 Stunden stehen lässt und die gut gekühlte Lösung mit Salzsäure ausfällt. Ausbeute 83 pCt. der Theorie. Aus viel Alkohol von 60° krystallisirt sie in büschelförmig vereinigten Nadelchen, die bei 131°, bei raschem Erhitzen bei 136°, unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und wieder erstarren.



Die Säure giebt bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge keinen scharfen Farbumschlag (Ind. Phenolphthalein) und braucht etwa $1\frac{3}{4}$ Mol.-Gew. Natriumhydroxyd; sie ist also etwas stärker als die soeben beschriebene isomere Säure (Schmp. 145°).

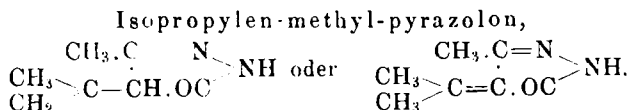
Sie giebt rothe Eisenchloridreaction, löst sich schwer in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in verdünnter Salzsäure.

Sie ist etwas beständiger als ihr Isomeres (Schmp. 145°) und zeigt mit diesem nur insofern Analogie, als sie ebenfalls beim Schmelzen in Kohlensäure und Isopropylen-methyl-pyrazolon (Schmp. 223–224°) zerfällt; daneben entsteht noch eine firnissartige Substanz.

Die Säure wird bei viertelstündigem Kochen mit 10-procentiger Natronlauge nicht zersetzt und giebt auch beim Erwärmen mit Wasser

¹⁾ Siehe Note 1, S. 3038.

auf 60° kaum Kohlensäure ab. Kochendes Wasser spaltet sie aber in Methyl-pyrazolon, Aceton und Kohlensäure.



Wie ich bereits erwähnt habe, entsteht diese Substanz beim Schmelzen der beiden Carbonsäuren des Isopropylenmethylpyrazolons (Schmp. 145° und 131°) und beim Erwärmen der Ersteren mit Wasser auf 60–70°.

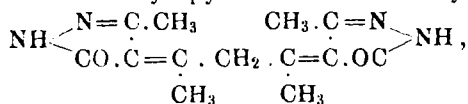
Sie kann in einfacherer Weise durch 12–15-stündige Einwirkung von Aceton auf eine kalte Lösung von Methylpyrazolon in kohlensaurem Natrium erhalten werden und fällt bei Zusatz von Essigsäure aus. Die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen sind genau verglichen und auch durch Stickstoffbestimmungen identificirt worden. Das Isopropylenmethylpyrazolon krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in farblosen Prismen, welche bei 223–224° schmelzen und rothe Eisenchloridreaction geben.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 60.9, H 7.24, N 20.3.

Gef. » 60.8, » 7.63, » 20.4, 20.3, 20.24.

Schwer löslich in Alkohol und Aether und heissem Wasser, etwas leichter in kalter Sodalösung, leicht löslich in Natronlauge.

Product aus Methyl-pyrazolon und Acetylaceton,



wurde durch einstündiges Kochen von 1 Th. Methylpyrazolon mit 2 Th. Acetylaceton dargestellt; die ausgeschiedenen Krystalle schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 206° unter langsamer Gasentwicklung.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 60.00, H 6.14, N 21.54.

Gef. » 59.61, » 6.15, » 21.60.

Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Im Gegensatz zu Isopropylenmethylpyrazolon giebt sie keine Eisenchloridreaction und ist in Natronlauge unlöslich. Kochendes Wasser spaltet sie in die Componenten, und kochende Natronlauge nimmt sie sehr langsam mit tiefrother Farbe auf.

Jena, August 1905.