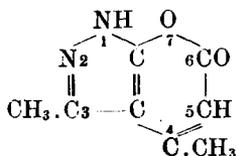


333. Carl Bülow und Fritz Schaub:
Über das 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron, das »Lacton der
Isopropylen-methyl-oxy-pyrazol-carbonsäure«.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. Mai 1908.)

Aus Hydrazin und Acetessigester¹⁾, aus Acetessigester und Methylpyrazolon bezw. Hydrazimonocarbonsäureester²⁾ und endlich aus dem Azin des Acetessigesters³⁾ war unter geeigneten Bedingungen ein schön krystallisierender Körper $C_8H_8O_2N_2$ vom Schmp. 246—247° erhalten worden, dem Stollé in seiner Untersuchung über die Kondensation von Acetessigester mit Phenyl-methyl-pyrazolon (diese Berichte **38**, 3023 [1905]) und Ludwig Wolff in seiner Abhandlung über das Azin des Acetessigesters (diese Berichte **38**, 3036 [1905]) die Lactonformel



zuerteilen.

Genau dieselbe Substanz, welche wir als 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron bezeichnen wollen, konnten Bülow und Lobeck aus den pyrolytischen Zersetzungsprodukten des Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazons]⁴⁾ isolieren. Sie lieferten damit den Beweis, daß die Behauptung von Curtius⁵⁾: Die Kondensationsprodukte der Säurehydrazide mit β -Ketonsäureestern (Acetessigester) »können auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat übergeführt werden« — hinfällig geworden ist.

Neuerdings haben nun Wolff und Schreiner⁶⁾ ihre frühere Formel experimentell gestützt und erwiesen, daß die bei 246—247° schmelzende Verbindung tatsächlich als das »Lacton des Isopropylen-methyl-oxy-pyrazol-carbonsäures« betrachtet werden muß.

¹⁾ Knorr und Rosengarten, Ann. d. Chem. **279**, 242 [1894].

²⁾ Paul Gutmann, Über den Hydrazimonocarbonsäureester, Dissert. Heidelberg 1903.

³⁾ Ludw. Wolff, diese Berichte **38**, 3036 [1905].

⁴⁾ Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 708 [1907].

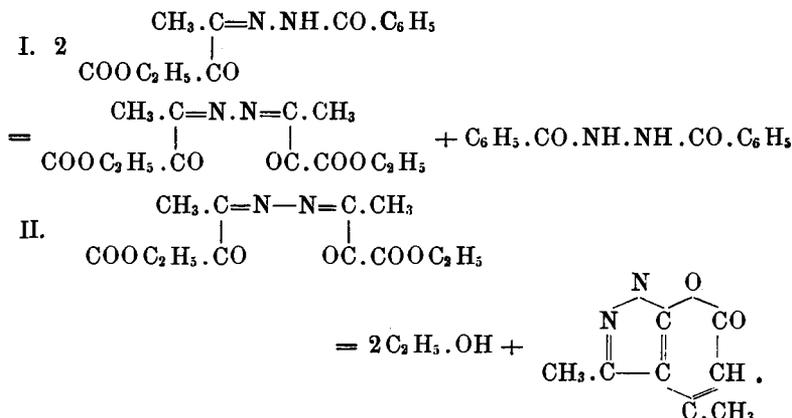
⁵⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 284 [1894].

⁶⁾ Wolff und Schreiner, diese Berichte **41**, 550 [1908].

Dadurch verliert die zweite für den Körper noch in Betracht gezogene Konstitutionsmöglichkeit von Bülow und Lobeck ihre Berechtigung (l. c. S. 710).

Im weiteren Verfolg der dort aufgestellten Zersetzungsgleichung für das Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrizon], von welchem wir sagten, »daß ihre Formulierung zu verallgemeinern sein dürfte«, untersuchten wir aufs neue (diese Berichte 40, 711 [1907] Anmerkung 2) die Umsetzung des Acetessigester-[benzoylhydrazons], deren Verlauf Curtius¹⁾ nur teilweise aufzuklären vermochte.

Wir erhielten dabei, neben *symm.* Dibenzoylhydrazin, in bester Ausbeute 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron und können demnach die Zerlegung des genannten Hydrazons durch die zwei Gleichungen



ausdrücken. Oder allgemeiner: Erhitzt man unter geeigneten Experimentalbedingungen Acetessigester-[acylhydrazone], so entsteht ein Pyrazolonabkömmling, das 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron (Bülow), neben entsprechenden Diacylhydrazonen (Curtius²⁾).

Benzoylhydrazid und Acetessigester³⁾.

Das Acetessigester-[benzoylhydrazon] wurde von Curtius²⁾ bei einer Nachprüfung der Struveschen Arbeit³⁾ als amorpher Körper erhalten, welcher die allergrößte Neigung zeigt beim Umlösen in

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 309; 51, 166.

²⁾ Curtius und Trachmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 166—177 [1895].

³⁾ Curtius und Struve, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 309 [1894].

einen zähen, fadenziehenden Zustand überzugehen. Auch uns ist es nicht gelungen, das Präparat in krystallinischer Form zu erhalten.

Erwärmt man 8 g Benzoylhydrazin mit 10 g Acetessigester, d. h. mit einem theoretischen Überschuß von 20 % des letztgenannten, eine Stunde lang auf dem Wasserbade, so bildet sich das Acetessigester-[benzoylhydrazon]. Die gelb gefärbte Schmelze wurde in gleicher Weise noch weitere vier Stunden erhitzt, ohne daß sie sich dadurch sichtbar veränderte. Bringt man sie nun ins Ölbad und steigert die Temperatur auf 130—140°, so erstarrt das Ganze nach einiger Zeit zu einer gelblichen Masse.

Löst man sie in möglichst wenig siedendem Alkohol, so scheiden sich beim langsamen Erkaltenlassen zwei verschiedene Arten von Krystallen aus: lange, dünne, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 237° und schwere, derbe, gelblich gefärbte Prismen, die bei 243° schmelzen. Man kann beide ganz gut durch Schlämmen von einander trennen.

Jene wurden durch die Analyse und ihre physikalischen Eigenschaften unschwer als symmetrisches Dibenzoyl-hydrazid erkannt.

0.1046 g Sbst.: 0.2679 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.0919 g Sbst.: 9.6 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. C 69.95, H 5.03, N 11.70.
Gef. » 69.85, » 5.41, » 11.98.

Die alkoholische Lösung des zweiten, zuerst bei 243° schmelzenden Produkts wurde längere Zeit mit reiner Tierkohle gekocht. Engt man das wasserhelle Filtrat ein und krystallisiert die ausgeschiedenen Krusten nochmals um, so erhält man eine völlig ungefärbte Verbindung, die bei 247° schmilzt: 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron, das Lacton der Isopropylen-methyl-oxy-pyrazol-carbonsäure.

0.1906 g Sbst.: 0.4069 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 14.8 ccm N (18.4°, 735 mm).

C₈H₈O₂N₂. Ber. C 58.48, H 4.91, N 17.10.
Gef. » 58.22, » 5.21, » 16.90.

Dieselbe Substanz gewannen wir in noch besserer Ausbeute (91 % der Theorie), als wir 1 g Benzoylhydrazid mit 4 g Acetessigester sechs Stunden lang auf 175° erhitzen. Schon nach kurzer Zeit bildeten sich in der gefärbten »Schmelze« zierliche Krystallrosetten, und beim Erkalten erstarrte dann die ganze Masse krystallinisch. Zur Reinigung verfahren wir wie oben und erhielten auch in diesem Falle das 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron ohne die geringste Spur von Färbung.