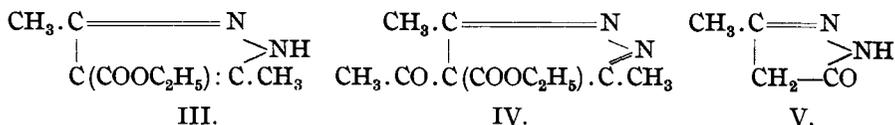


375. F. Seidel, W. Thier, A. Uber und J. Dittmer: Über die Bildung des „Triacetyl-essigesters“ (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August 1935.)

Kürzlich wurde die Behauptung aufgestellt¹⁾, daß unter den Bedingungen, die L. Claisen²⁾ für die Darstellung des Diacetyl-essigesters (I) angibt, auch Triacetyl-essigester (II) entsteht. Der Nachweis der beiden Verbindungen nebeneinander wurde, weil sie sich durch ihre fast übereinstimmenden Siedepunkte und Analysen-Werte kaum trennen und unterscheiden lassen, durch ihre Kondensation mit Hydrazin geführt¹⁾. Das Diacetyl-derivat (I) ergibt dabei 3.5-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (III)³⁾, bzw. eine in ihrer Konstitution noch unbekannte Verbindung $C_8H_8N_2O_2$ ⁴⁾ vom Schmp. 243⁰, und der Triacetyl-essigester den 3.5-Dimethyl-pyrazol-4-acetyl-4-carbonsäure-äthylester (IV)¹⁾.



Vor einiger Zeit hat K. v. Auwers⁵⁾ die Existenz des schon viel umstrittenen Triacetyl-essigesters (II) erneut bezweifelt. In seinen Anschauungen stimmt er mit der Auffassung Claisens überein, wonach im allgemeinen Verbindungen mit der Atomgruppierung $C(\text{CO—})_4$ nicht existenzfähig seien.

Inzwischen haben wir die erwähnte Reaktion nach den früheren Angaben mehrfach wiederholt und die von K. v. Auwers⁵⁾ zunächst noch in Frage gestellte Substanz vom Schmp. 188⁰, den vermeintlichen 3.5-Dimethyl-pyrazol-4-acetyl-4-carbonsäure-äthylester (IV)¹⁾, regelmäßig erhalten⁶⁾. Dieser „Ester“ ist gegen siedenden Methylalkohol und alkohol. Ammoniak beständig, aber mit Phenyl-hydrazin und konz. Kalilauge entsteht daraus übereinstimmend 3-Methyl-pyrazolon-(5) (V). Wichtig erwies sich die Beobachtung, daß der angebliche 3.5-Dimethyl-pyrazol-4-acetyl-4-carbonsäure-ester (IV) beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in eine Verbindung $C_8H_8N_2O_2$ (Schmp. 246⁰) übergeht. Sie zeigte sich nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit dem Lacton der β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazolyl]-crotonsäure (VI) identisch. Auch die alkalische Verseifung bestätigte diese Erkenntnis, denn sie ergab die β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazolyl]-crotonsäure⁷⁾ (VII).

¹⁾ F. Seidel, B. **65**, 1205 [1932]. ²⁾ A. **277**, 171 [1893].

³⁾ H. D. Rosengarten, A. **279**, 239 [1894].

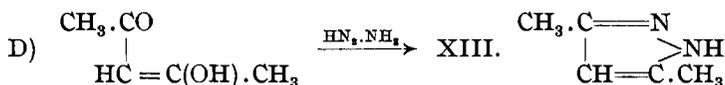
⁴⁾ Diese Verbindung $C_8H_8N_2O_2$ betrachten wir als das Lacton der β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazolyl]-crotonsäure (VI), jener Verbindung, welche L. Wolff, B. **88**, 3038 [1905], bereits auf eine andere Art hergestellt hat.

⁵⁾ B. **65**, 1561 [1932].

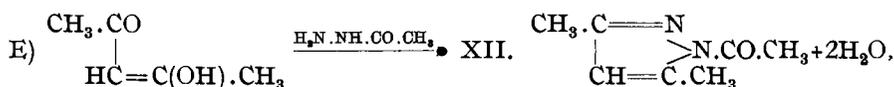
⁶⁾ Aus einem Ansatz von 638 g Acetessigester, 88.6 g Natrium und 600 g Acetylchlorid isolierten wir bis zu 24.0 g dieser Verbindung.

⁷⁾ L. Wolff, B. **88**, 3038 [1905].

Meyer¹¹⁾ 76% Enol. Es reagiert demzufolge auch bei der Umsetzung mit Hydrazin in dieser Form (D):

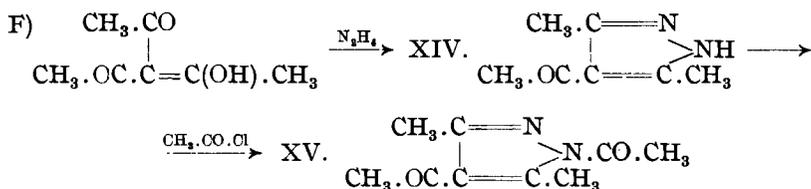


und liefert das 3.5-Dimethyl-pyrazol (XIII). Daß in dem 3.5-Dimethyl-pyrazol wirklich die NH-Gruppe vorhanden ist, erbringt die Reaktion mit Acetylchlorid in Pyridin, welche zu einer Mono-acetyl-Verbindung führt (XII). Den bindenden Beweis für die Konstitutions-Auffassung von XII entnehmen wir jedoch erst der Kondensation von Acetyl-aceton mit Essigsäure-hydrazid (F):



welche gleichfalls zu dem 1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol führt¹²⁾, und dazu noch eindeutig die Stellung der Acetylgruppe angibt. Diese Erkenntnis führt rückläufig zu dem Schluß, daß auch der 1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-ester (X) seine Acetylgruppe in der besagten Stellung enthält.

Der direkte Austausch von Wasserstoff gegen Acyl an dem in 4-Stellung befindlichen C-Atom des Pyrazol-Kernes ist nicht möglich. Man muß — wenn man zu dem 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrazol (XIV) gelangen will — Triacetyl-methan¹³⁾ mit Hydrazin kondensieren (F):



Das 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrazol (XIV) kristallisiert mit 1 Mol. Wasser und schmilzt bei 121°, wasserfrei bei 128°. Demgegenüber ist das isomere 1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol (XII) eine Flüssigkeit (Sdp.₁₂ 70°)¹⁴⁾. Entsprechend seiner Konstitution reagiert das 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrazol (XIV) noch mit Acetylchlorid; es entsteht dabei das 1.4-Di-

¹¹⁾ B. 45, 2857 [1912].

¹²⁾ K. v. Auwers, Journ. prakt. Chem. [2] 126, 192 [1930], erhielt dieselbe Verbindung (XII) durch Umsetzung von 3.5-Dimethyl-pyrazol (XIII) mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid.

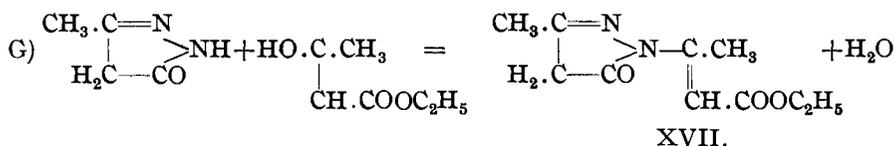
¹³⁾ Wie später ausgeführt wird, enthält Gleichgewichts-Triacetyl-methan 88.3% seiner Mono-enol-Form (Nef, A. 277, 71 [1893]).

¹⁴⁾ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \\ | \quad \quad \quad \diagup \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$
XVI.

In Übereinstimmung mit der Darstellung des 1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazols (XII) erhält man das 1-Benzoyl-3.5-dimethyl-pyrazol (XVI) (Flüssigkeit, Sdp.₁₂ 158°) aus 3.5-Dimethyl-pyrazol und Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung.

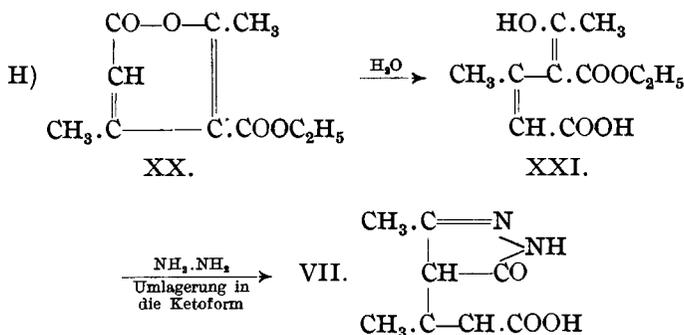
acetyl-3-5-dimethyl-pyrazol (XV), eine farblose Substanz, die bei 50° schmilzt.

L. Wolff⁷⁾ deutet, ohne dafür Beweise zu erbringen, das Kondensationsprodukt von 3-Methyl-pyrazolon-(5) (V) mit Acetessigester als β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazoly]-crotonsäure-ester (VIII). In dem Molekül ist also der Pyrazolon-Kern mit dem Acetessigester-Rest durch eine C—C-Bindung verknüpft. Nachdem die voranstehenden Versuche gezeigt haben, daß Acylreste nur in die NH-Gruppe der Pyrazole eintreten¹⁵⁾, konnte die Frage aufkommen, ob bei der Umsetzung von 3-Methyl-pyrazolon-(5) (V) mit Acetessigester gleichfalls die NH-Gruppe beteiligt ist, entsprechend dem Schema G:

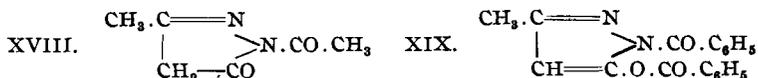


Die Formel des β -[5-Oxy-3-methyl-1-pyrazoly]-crotonsäure-esters (XVII) würde es weiterhin gegenüber der Formel (VIII) leichter verständlich machen, daß Hydrazin, Phenyl-hydrazin, Alkali und verd. Säuren stets 3-Methyl-pyrazolon-(5) (V) abspalten. Derartige Betrachtungen treffen indessen nicht zu.

Die Synthese der Verbindung VII sollte vom Iso-dehydracet-säure-ester¹⁶⁾ (XX) aus, möglich sein, entsprechend der Formulierung H:



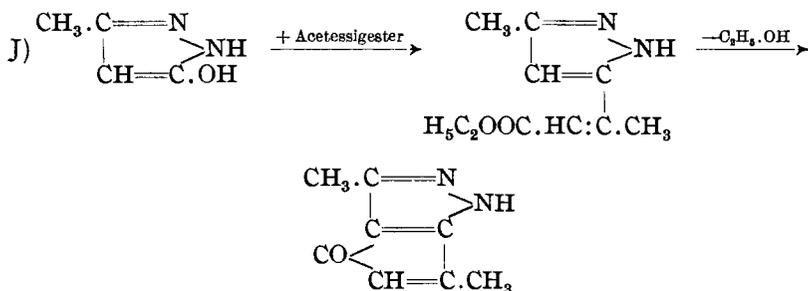
¹⁵⁾ Diese Erkenntnis finden wir bei der Acetylierung bzw. Benzoylierung des 3-Methyl-pyrazolons-(5) wieder bestätigt. Auch hier tritt der Säure-Rest als Substituent niemals in direkte Bindung mit Kohlenstoff. Auf diese Art gewann Th. Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 511 [1894], das 1-Acetyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (XVIII) und C. A. Rojahn, B. 55, 293 [1922], und wir selbst in Übereinstimmung das 1-Benzoyl-3-methyl-5-[benzoyl-oxy]-pyrazol (XIX)



¹⁶⁾ C. Duisberg, A. 218, 178 [1882].

Wie sich aus der Formel XXV ergibt, ist die NH-Gruppe des Pyrazolon-Kernes an der Lacton-Bildung nicht beteiligt. Eine weitere Stütze für diese Auffassung ist die Tatsache, daß sich das Lacton der β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazoly]-crotonsäure (VI) noch benzoyleieren läßt (XXVI).

Die andere und zugleich letzte Möglichkeit, daß sich die Kondensation des Acetessigesters mit dem 3-Methyl-pyrazolon-(5) (V) in der Stellung 5 des Pyrazolon-Kernes vollzieht (J):



wäre denkbar; sie würde sogar noch den Austritt von Alkohol und den Übergang in ein „Lacton“ zu formulieren gestatten. Die Lacton-Formel, die dann zur Diskussion steht (J), entspricht jedoch in keiner Weise der auffallend leichten Verseifbarkeit des vorliegenden Lactons, die schon in der Kälte mit verd. Alkalilauge eintritt. Damit scheidet dann auch die Betrachtungen aus, die sich an das Schema J knüpfen, und die Formel (VIII) erlangt volle Gültigkeit.

Beschreibung der Versuche.

β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazoly]-crotonsäure-äthylester (VIII)¹⁹⁾.

a) Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natracetessigester und nachfolgende Kondensation des fraktionierten Reaktionsproduktes mit Hydrazin-Hydrat: Die Herstellung geschieht in der bereits geschilderten Weise¹⁾. Die Ausbeute scheint begünstigt, wenn die Kondensation mit Hydrazin-Hydrat ohne äußere Kühlung ausgeführt wird. Der analysenreine farblose Ester (VIII) schmilzt bei 188° (vergl. dazu Anmerk. 6).

0.1934 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.1138 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 743 mm).

C₁₀H₁₄O₃N₂ (210.13). Ber. C 57.10, H 6.71, N 13.34.

Gef. „ 57.11, „ 6.58, „ 13.51.

b) Die Herstellung des Esters (VIII) gelingt ohne Schwierigkeiten nach den Angaben von L. Wolff⁷⁾. Wir fanden, daß überschüssig angewandter Acetessigester sich mit Hydrazin-Hydrat in der Hitze zu derselben Verbindung umsetzt: Ein Gemisch von Acetessigester, Hydrazin-Hydrat und Methylalkohol — im molekularen Verhältnis 2:1:2 — erhitzt man 60 Min. auf dem Wasserbade, läßt dann 1 Stde. bei 15—20° stehen und saugt den Niederschlag ab. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem

¹⁹⁾ Bisher¹⁾ wurde diese Verbindung irrtümlich als 3.5-Dimethyl-pyrazol-4-acetyl-4-carbonsäure-äthylester (IV) in der chemischen Literatur geführt.

Alkohol, erhält man den Ester (VIII) vom Schmp. 187°. Der Misch-Schmp. mit dem β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazolyl]-crotonsäure-äthylester, der nach der Vorschrift von L. Wolff⁷⁾ dargestellt wurde, zeigt keine Depression.

Der „Ester“ (VIII) ist gegen siedenden Methylalkohol und alkohol. Ammoniak beständig. Mit Phenyl-hydrazin, Hydrazin und konz. Kalilauge entsteht 3-Methyl-pyrazolon-(5) (V).

10.5 g „Ester“ werden in 150 ccm siedendem absol. Alkohol suspendiert, durch 5.0 g Phenyl-hydrazin gelöst und 90 Min. zum Sieden erhitzt. Gegen Ende des Erhitzens werden von der Flüssigkeit 80 ccm abdestilliert: 5.2 g Ausbeute; durch 3-maliges Umlösen aus Methanol wird die Verbindung analysen-rein, Schmp. 216°.

0.1295 g Sbst.: 0.2346 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: 34.7 ccm N (20°, 728 mm). — 0.1979 g Sbst. in 20.0 g Phenol: E = 0.74°.

C₄H₈ON₂. Ber. C 48.95, H 6.16, N 28.57, M.-G. 98.1.

Gef. „ 49.41, „ 6.35, „ 28.15, „ 97.6.

2.1 g „Ester“ in 30 ccm absol. Alkohol mit 0.5 g Hydrazin-hydrat 90 Min. zum Sieden erhitzt, geben 0.8 g 3-Methyl-pyrazolon-(5), Schmp. 216° (aus Methanol).

0.1333 g Sbst.: 0.2393 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — Gef. C 48.96, H 6.36.

Lacton der β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazolyl]-crotonsäure (VI)⁷⁾.

a) Wird der β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazolyl]-crotonsäure-ester (VIII) 60 Min. auf etwa 200° erhitzt, so bildet sich unter Alkohol-Abspaltung das „Lacton“ vom Schmp. 246°. — b) Arbeitet man nach der Vorschrift von L. Wolff⁷⁾, die für die Herstellung des „Esters“ (VIII) gültig ist, und läßt die Komponenten länger als dort angegeben aufeinander einwirken, so entsteht selbst in alkalischer Lösung das Lacton (VI).

Zu der lauwarmen Lösung, die 70 ccm Wasser, 1.6 g Ätznatron und 4.0 g 3-Methyl-pyrazolon-(5) enthält, fügt man noch 6.0 g Acetessig-ester und läßt die klare, schwach braune Flüssigkeit 52 Stdn. bei 15—20° stehen. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umgelöst. Die feinkristalline, farblose Substanz besitzt den Schmp. 246°; sie schmilzt im Gemisch mit dem Lacton (VI), welches nach a) dargestellt wurde, gleichfalls bei 246°.

0.2233 g Sbst.: 0.4816 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₈H₈O₂N₂ (164.08). Ber. C 58.51, H 4.91.

Gef. „ 58.82, „ 5.00.

β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazolyl]-crotonsäure (VII)⁷⁾.

Man löst 2.0 g des Lactons der β -[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazolyl]-crotonsäure (VI) in 12 ccm 10-proz. Natronlauge und läßt die gelbe Flüssigkeit 15 Stdn. bei 15—20° stehen. Dann wird sie in kleinen Anteilen mit der zur Neutralisation der angewandten Lauge vorher genau ermittelten Menge $n/1$ -Salzsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur +5° nicht übersteigen. Die ausgeschiedene farblose, amorphe Säure wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und ist dann analysen-rein: Schmp. 154° unt. Zers.²⁰⁾; langsamer erhitzt, sintert sie zunächst und geht bei Steigerung der

²⁰⁾ Demgegenüber gibt L. Wolff⁷⁾ den Schmp. der Säure mit 145° an. Die Differenz liegt wohl einerseits an der Art des Erhitzens, andererseits an dem Fehlen einer besseren Reinigung.

Temperatur unter Verlust von Wasser in das Lacton über (VI, Schmp. 246°). Aus der Säure bildet sich auch im Vakuum bei 15—20° und auch beim Erhitzen in alkohol. Lösung ihr Lacton.

0.2048 g Sbst.: 0.3976 g CO₂, 0.1094 g H₂O. — 0.2089 g Sbst.: 29.1 ccm N (23°, 736 mm).

C₈H₁₀O₃N₂ (182.08). Ber. C 52.75, H 5.53, N 15.39.

Gef. „ 52.95, „ 5.98, „ 15.56.

1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (X).

Bei 0° gibt man zu der Lösung von 7.0 g 3.5-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-ester (IX) in 13.0 g Pyridin in kleinen Anteilen und unter Umschütteln 13.0 g Acetylchlorid. Die ganze Masse erstarrt zu einem Brei von salzsaurem Pyridin. Nach etwa 15 Min. löst man ihn mit der eben nötigen Menge Wasser. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit, und beim Abkühlen fällt die Acetylverbindung aus. Sie ist nach 2-maligem Umlösen aus wäßrigem Methylalkohol analysen-rein: feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 69°; Ausbeute 6.2 g.

30.10 mg Sbst.: 62.85 mg CO₂, 18.32 mg H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 23.1 ccm N (15°, 733 mm).

C₁₀H₁₄O₃N₂ (210.13). Ber. C 57.10, H 6.71, N 13.34.

Gef. „ 56.95, „ 6.81, „ 13.52.

1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure (XI).

Die 3.5-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure erhält man durch 1/2-stdg. Kochen ihres Äthylesters mit 2-n. Natronlauge. Beim Zusatz von verd. Schwefelsäure, fällt die Säure aus: Schmp. 290°⁹). Man vereinigt 5.0 g 3.5-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure in 10.0 g Pyridin unter äußerer Kühlung tropfenweise mit 10.0 g Acetylchlorid. Das ausgeschiedene salzsaure Pyridin wird durch wenig Wasser in Lösung gebracht. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit, und beim Erkalten scheidet sich die 1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure als voluminöse, farblose Substanz aus. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 164°. Ausbeute 6.0 g.

24.59 mg Sbst.: 47.71 mg CO₂, 12.60 mg H₂O. — 0.1281 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 740 mm).

C₈H₁₀O₃N₂ (182.10). Ber. C 52.72, H 5.55, N 15.39.

Gef. „ 52.91, „ 5.73, „ 15.53.

1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol (XII).

a) 8.0 g 3.5-Dimethyl-pyrazol werden in 16.0 g Pyridin gelöst. Dann wird die Flüssigkeit stark gekühlt, tropfenweise mit 16.0 g Acetylchlorid versetzt und schließlich — nach einigem Stehen — so viel Wasser zugegeben, bis sich alles löst. Das nun ausfallende farblose Öl wird mit Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert: Sdp.₁₂ 70°, Sdp.₂₃ 84°. Ausbeute 7.0 g.

38.52 mg Sbst.: 85.65 mg CO₂, 25.15 mg H₂O. — 0.1813 g Sbst.: 32.3 ccm N (17°, 731 mm).

C₇H₁₀ON₂ (138.09). Ber. C 60.83, H 7.29, N 20.28.

Gef. „ 60.63, „ 7.30, „ 20.17.

b) Man löst 5.5 g Essigsäure-hydrazid in 25 ccm absol. Alkohol, gibt 7.0 g Acetyl-aceton hinzu und erhitzt 90 Min. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Dann wird der Alkohol verdampft und das zurückbleibende farblose Öl im Vakuum destilliert: Sdp.₁₂ 70°. Ausbeute 4.2 g.

0.1870 g Sbst.: 0.4154 g CO₂, 0.1214 g H₂O. — Gef. C 60.59, H 7.26.

c) Wird die 1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure (XI) über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie innerhalb weniger Minuten bei etwa 180° unter Kohlendioxyd-Entwicklung in das 1-Acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol über: Sdp.₁₂ 70°.

26.19 mg Sbst.: 58.18 mg CO₂, 17.23 mg H₂O. — Gef. C 60.58, H 7.36.

1-Benzoyl-3.5-dimethyl-pyrazol (XVI).

a) Zu der tief gekühlten Lösung von 3.0 g 3.5-Dimethyl-pyrazol in 6.0 g Pyridin tropft man innerhalb 10 Min. 8.0 g Benzoylchlorid. Der Reaktionsflüssigkeit werden 20 ccm Wasser zugegeben, dadurch löst sich das salzsaure Pyridin, und es scheidet sich ein farbloses Öl aus. Dieses wird mit Äther aufgenommen und die Lösung mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet: Farblose Flüssigkeit: Sdp.₁₂ 158°. Ausbeute 4.8 g.

0.2787 g Sbst.: 0.7365 g CO₂, 0.1491 g H₂O.

C₁₂H₁₂ON₂ (200.11). Ber. C 72.00, H 6.05, N 14.00.

Gef. „ 72.07, „ 5.99, — .

b) Die gelbe Lösung von 4.3 g Benzoyl-hydrazid und 3.0 g Acetyl-aceton in 20 ccm Alkohol wird 4 Stdn. am Rückfluß-Kühler gekocht. Dann verdampft man den Alkohol und destilliert den flüssigen Rückstand: 1-Benzoyl-3.5-dimethyl-pyrazol, Sdp.₁₂ 158°. Ausbeute 4.0 g.

0.1394 g Sbst.: 0.3682 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1683 g Sbst.: 21.5 ccm N (22° 729 mm). — Gef. C 72.03, H 5.86, N 14.18.

3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrazol (XIV).

Wenn man in 6.0 g Triacetyl-methan unter 0° die Mischung von 4.0 g Hydrazin-Hydrat mit 10 ccm Wasser langsam eintropft, so bildet sich sofort das 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrazol. Es kristallisiert aus Wasser in derben Nadeln vom Schmp. 121° (unt. Zers.). Ausbeute 4.0 g. Bei 16 mm über konz. Schwefelsäure getrocknet, verliert die Substanz 1 Mol. Krystallwasser; sie schmilzt dann bei 128°.

1.3618 g Sbst. (bei 78°, 11 mm 120 Min. getrockn.): 0.1602 g H₂O.

C₇H₁₀ON₂ + H₂O. Ber. H₂O 11.54. Gef. H₂O 11.77.

0.1888 g Sbst. (getrockn.): 0.4219 g CO₂, 0.1270 g H₂O. — 0.2318 g Sbst.: 41.5 ccm N (19°, 741 mm).

C₇H₁₀ON₂ (138.09). Ber. C 60.83, H 7.29, N 20.28.

Gef. „ 60.94, „ 7.52, „ 20.40.

1.4-Diacetyl-3.5-dimethyl-pyrazol (XV).

Zu 4.0 g 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrazol (XIV), gelöst in 8.0 g Pyridin, gibt man unter äußerer Eis-Kühlung tropfenweise 8.0 g Acetylchlorid. Das ausgeschiedene salzsaure Pyridin wird in der eben hinreichenden Menge Wasser gelöst und das ausgefallene Öl mit Äther aufgenommen.

Die ätherische Flüssigkeit wird mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Im Vakuum fraktioniert, erhält man das 3.5-Dimethyl-1.4-diacetyl-pyrazol als farblose Substanz vom Schmp. 50°. Ausbeute 3.8 g.

41.09 mg Sbst.: 89.80 mg CO₂, 23.63 mg H₂O.

C₉H₁₂O₂N₂ (180.11). Ber. C 59.96, H 6.71.

Gef. „ 59.60, „ 6.43.

Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf Iso-dehydracetsäure-äthylester: 3-Methyl-pyrazolon-(5) (V).

Die Lösung von 3.5 g Iso-dehydracetsäure-ester in 10 ccm Methylalkohol und 2.0 g Hydrazin-Hydrat erhitzt man 90 Min. zum Sieden. Die Flüssigkeit wird im Vakuum bei 15—20° bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Der ausgeschiedene Rohkörper (1.2 g) wird aus Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung erweist sich nach Schmp. 270°, Misch-Schmp. und ihren Eigenschaften als 3-Methyl-pyrazolon-(5).

β-[5-Oxy-1-phenyl-3-methyl-4-pyrazoly]-crotonsäure-äthylester (XXIV).

Man fügt zu der Lösung von 1.6 g Ätznatron in 70 ccm Wasser 3.0 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (XXIII) und 4.5 g Acetessigesters. Die klare Flüssigkeit bleibt 14 Stdn. bei 15—20° stehen. Nach dieser Zeit wird mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und die ausgefallene braune, klebrige Masse mit Äther aufgenommen. Den Äther-Rückstand bilden feine, zartgelbe Nadelchen, welche mit viel Wasser und Ligroin auf dem Filter gewaschen werden. Sie sind analysen-rein. Der Ester ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol und Äther: Schmp. 88°. Ausbeute 2.4 g.

34.70 mg Sbst.: 85.74 mg CO₂, 20.30 mg H₂O. — 0.1656 g Sbst.: 14.7 ccm N (17°, 730 mm).

C₁₆H₁₈O₃N₂ (286.16). Ber. C 67.08, H 6.34, N 9.79.

Gef. „ 67.39, „ 6.54, „ 10.03.

Lacton der β-[5-Oxy-1-phenyl-3-methyl-4-pyrazoly]-crotonsäure (XXV).

Erhitzt man den β-[5-Oxy-1-phenyl-3-methyl-4-pyrazoly]-crotonsäure-ester (XXIV) 30 Min. auf 170°, so bildet sich unter Alkohol-Abspaltung, die bei 155° bereits beginnt, das Lacton. Aus Alkohol feine, hellgelbe Nadelchen, Schmp. 132°.

34.36 mg Sbst.: 88.32 mg CO₂, 15.88 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₂N₂ (240.11). Ber. C 69.97, H 5.04.

Gef. „ 70.10, „ 5.17.

Lacton der β-[5-Oxy-1-benzoyl-3-methyl-4-pyrazoly]-crotonsäure (XXVI).

5.0 g Lacton der β-[5-Oxy-3-methyl-4-pyrazoly]-crotonsäure (VI) werden in 50 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst. Man gibt 11.0 g Benzoylchlorid hinzu und schüttelt die Flüssigkeit 30 Min. Dabei fällt eine amorphe,

farblose Masse aus. Jetzt neutralisiert man die Natronlauge mit der ihr äquivalenten Menge $n/1$ -Salzsäure und filtriert den Niederschlag ab. Aus Methylalkohol erhält man das Monobenzoylderivat in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 181°. Ausbeute 2.6 g.

25.52 mg Sbst.: 62.67 mg CO₂, 11.29 mg H₂O. — 0.2336 g Sbst.: 22.1 ccm N (21°, 729 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₂ (268.11). Ber. C 67.14, H 4.51, N 10.44.

Gef. „ 66.97, „ 4.95, „ 10.53.

376. Max Boëtius und Hans Römisch: Darstellung von *o*-Nitrophenyl-aryl-ketonen.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 30. August 1935.)

Die Darstellung von *o*-Nitrophenyl-aryl-ketonen nach der Friedel-Craftsschen Synthese aus dem Chlorid der *o*-Nitro-benzoesäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von wasserfreiem Aluminiumchlorid ist schon von verschiedenen Seiten versucht worden. So bemühten sich Geigy und Königs¹⁾ vergebens, das *o*-Nitrobenzophenon, ferner A. Schaarschmidt²⁾ das *o*-Nitrophenyl-*p*-xylyl-keton herzustellen. Bei diesen Versuchen wurden immer nur dunkel-farbige, harzig-schmierige Massen erhalten, aus denen einheitliche Produkte nicht zu isolieren waren. Die *o*-Nitrophenyl-aryl-ketone mußten daher auf dem Umwege der Oxydation der entsprechenden leichter zugänglichen Diphenyl-methan-Derivate mittels Chromsäure in Eisessig-Lösung gewonnen werden³⁾. Zahlreiche Versuche, die der eine von uns (Boëtius) unter den verschiedensten Reaktions- und Aufarbeitungs-Bedingungen bereits vor längerer Zeit ausgeführt hatte, führten immer wieder zu den gleichen dunklen Schmierern. Die vor einiger Zeit gemeinsam durchgeführten Untersuchungen⁴⁾ haben nun gezeigt, daß man dennoch *o*-Nitrophenyl-aryl-ketone nach der Friedel-Craftsschen Reaktion erhalten kann, wenn man 1. das Aluminiumchlorid durch wasser-freies Eisenchlorid ersetzt und 2. die Kondensation in geeigneten Lösungsmitteln durchführt. Als solches hat sich vor allen anderen das Tetrachlor-äthan (Acetylen-tetrachlorid) bei Temperaturen von 30—40° bewährt. Auch das Nitro-benzol ist bei gleicher Temperatur, bei allerdings etwas geringeren Keton-Ausbeuten, als Lösungsmittel brauchbar, in Chloroform und namentlich in Benzol gehen die Ausbeuten noch weiter zurück. Als ungeeignet haben sich bei der Darstellung des *o*-Nitrobenzophenons trotz gleichzeitiger Verwendung von wasser-freiem Eisenchlorid Schwefelkohlenstoff und Tetrachlor-methan erwiesen, während die Darstellung des *o*-Nitrophenyl-*m*-xylyl-ketons bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff mit Erfolg durchgeführt

¹⁾ B. 18, 2400 [1885].

²⁾ B. 53, 1393 [1920].

³⁾ Über eine weitere Methode zur Darstellung von Nitro-ketonen berichtete vor einiger Zeit S. Berlingozzi, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 19, 332—336 (C. 1934, II 601), nach der die durch Einwirkung von Arylmagnesiumhalogenid auf Nitrobenzaldehyde gebildeten Nitro-carbinole durch Chromsäure in Eisessig zu Nitro-ketonen oxydiert werden.

⁴⁾ Diplom-Arbeit Hans Römisch, Dresden, April 1927.