

FRIEDHELM KORTE und KLAUS STÖRIKO

Acyl-lacton-Umlagerung, XVI¹⁾Über die Umlagerung von 4-Acyl-isoxazolonen-(5)
und verwandten Heterocyclen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

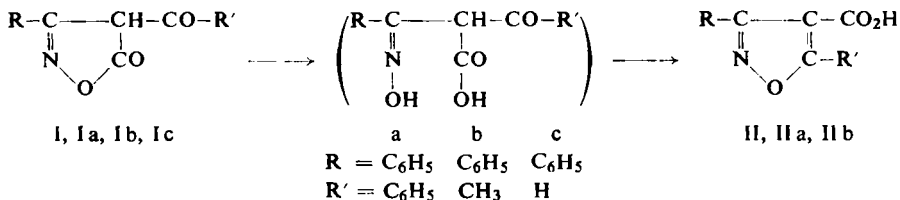
(Eingegangen am 24. Dezember 1960)

Aus 3-Phenyl-4-acyl-isoxazolonen-(5) entstehen beim Erhitzen in 50-proz. Natronlauge nach dem Schema der Acyl-lacton-Umlagerung 3-Phenyl-isoxazol-carbonsäuren-(4). Die Konstitution einiger Derivate von 4-Benzoyl-isoxazolonen-(5) wird sichergestellt. Reaktionen des 4-Oximino-, 4-Benzolazo- und 4-Cyan-3-phenyl-isoxazolons-(5) werden untersucht. Die Umlagerungsreaktion läßt sich auf analoge Pyrazolone-(5) nicht übertragen. Die UV-Spektren der untersuchten Verbindungen werden angegeben.

Kürzlich berichteten wir über die Acyl-lacton-Umlagerung von 4-Acyl-oxazolonen-(5)¹⁾; inzwischen haben wir unsere Untersuchungen auf die isomeren 4-Acyl-isoxazolone-(5) und verwandte Verbindungen ausgedehnt, um die Allgemeingültigkeit der Acyl-lacton-Umlagerung zu prüfen.

UMLAGERUNG VON 4-ACYL-ISOXAZOLÖNEN-(5)

G. SPERONI²⁾ berichtete schon 1952 über die Umwandlung von 4-Benzoyl-isoxazolonen-(5) (I, R' = C₆H₅) in 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäuren-(4) (II, R' = C₆H₅) durch Erhitzen in 20-proz. Natronlauge; durch seine Versuche konnte er die Beobach-



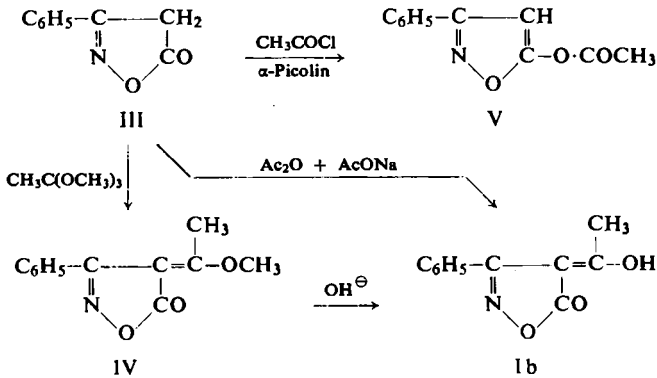
tungen von M. BETTI und S. BERLINGOZZI³⁾ über die irreversible Umwandlung von „5-Phenyl-isoxazol-carbonsäuren-(4) mit niedrigerem Schmelzpunkt“ in höher schmelzende Isomere aufklären. Im Gegensatz zu den Angaben SPERONIS²⁾ konnten wir beim 3-Phenyl-4-benzoyl-isoxazolonen-(5) (Ia) in 20-proz. Natronlauge keine Umlagerung erreichen. Dagegen gelang die Umwandlung Ia → IIa bei Anwendung von 50-proz. Natronlauge nach BETTI und BERLINGOZZI³⁾. 3-Phenyl-4-acetyl-isoxazolonen-(5) (Ib) stellten wir durch Kondensation von 3-Phenyl-isoxazolonen-(5) (III) mit Orthoessigsäure-trimethylester zum 3-Phenyl-4-[1-methoxy-äthyliden]-isoxazolonen-(5) (IV) nach der Methode von

¹⁾ XV. Mitteil.: F. KORTE und K. STÖRIKO, Chem. Ber. 93, 1033 [1960].

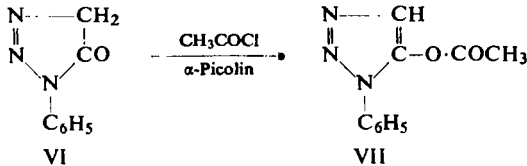
²⁾ Gazz. chim. ital. 82, 691 [1952].

³⁾ Gazz. chim. ital. 51, 229 [1921].

E. B. KNOTT⁴⁾ und anschließende alkalische Verseifung oder durch Erwärmen von III mit Acetanhydrid und Natriumacetat dar. Bei Einwirkung von Acetylchlorid und Picolin auf III entsteht dagegen 3-Phenyl-5-acetoxy-isoxazol (V), das mit der von



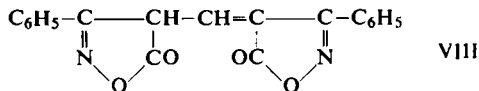
T. POSNER⁵⁾ durch Erhitzen mit Acetanhydrid erhaltenen Verbindung identisch ist. Es ist bemerkenswert, daß unter denselben Reaktionsbedingungen bei 2-Phenyl-oxazol-5) Acylierung an C-4 erfolgt^{6,7)}. Wie das Isoxazol reagiert 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5) (VI) mit Acetylchlorid und Picolin unter Bildung der 5-Acetoxy-Verbindung (VII); ähnliche *O*-Acylierungen wurden von F. STOLZ⁸⁾ und O. DIMROTH⁹⁾ beschrieben.



Durch Erhitzen in 50-proz. Natronlauge ließ sich Ib wie die analoge Benzoyl-Verbindung zur 3-Phenyl-5-methyl-isoxazol-carbonsäure-(4) (IIb) umlagern. Das Ende der Umlagerungsreaktion ist leicht durch das Ausbleiben der FeCl_3 -Reaktion und die Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums zu kontrollieren.

Mit dem weniger stabilen 3-Phenyl-4-formyl-isoxazol-5) (Ic) gelang die Umlagerungsreaktion nicht. Nach Erhitzen in 50-proz. Natronlauge wurde Benzoesäure als Zersetzungsprodukt isoliert¹⁰⁾.

In chlorwasserstoffhaltigem Alkohol konnten wir in keinem Fall eine Acyl-lacton-Umlagerung feststellen. Ic kondensierte unter diesen Bedingungen zum 4.4'-Methenyl-



4) J. chem. Soc. [London] 1954, 1482.

5) Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3515 [1906].

6) J. ATTENBURROW, D. F. ELLIOTT und G. F. PENNY, J. chem. Soc. [London] 1948, 310.

7) H. E. CARTER, J. B. HARRISON und D. SHAPIRO, J. Amer. chem. Soc. 75, 4705 [1953].

8) J. prakt. Chem. [2] 55, 145 [1897].

9) Liebigs Ann. Chem. 335, 83 [1904].

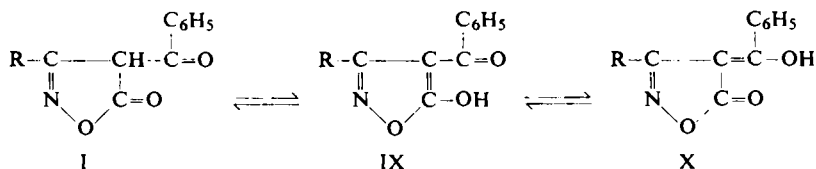
10) K. STÖRIKO, Dissertat. Univ. Bonn 1960.

bis-[3-phenyl-isoxazolone-(5)] (VIII)¹¹⁾, wobei zunächst teilweise Säurespaltung eintreten muß.

Ib erlitt Säurespaltung, während die 4-Benzoyl-Verbindung zum großen Teil unverändert blieb¹⁰⁾.

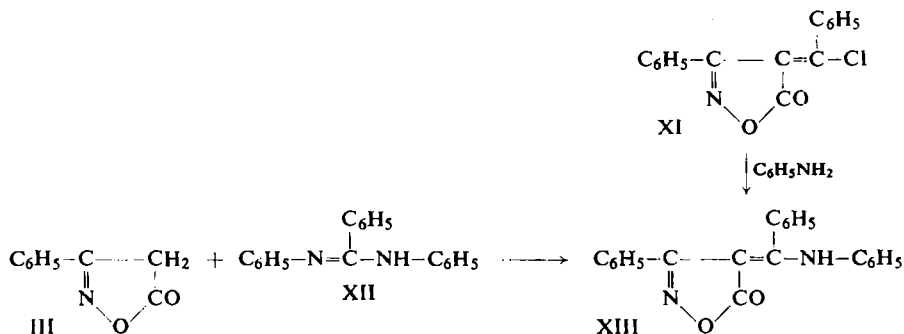
KONSTITUTION VON DERIVATEN DER 4-BENZOYL-ISOXAZOLONE-(5)

Bei der Strukturaufklärung der von BETTI und BERLINGOZZI³⁾ als „5-Phenylisoxazol-carbonsäuren-(4) mit niedrigem Schmelzpunkt“ bezeichneten 4-Benzoyl-isoxazolone-(5) benutzte SPERONI verschiedene physikalische Eigenschaften der Isoxazolone und einiger ihrer Derivate zu Vergleichsmessungen. Die Konstitution der Derivate leitete er vom 4-Benzoyl-isoxazolone-(5) (I) bzw. 4-Benzoyl-5-hydroxyisoxazol (IX) ab mit den neuen Substituenten in 5-Stellung; die Möglichkeit des Auftretens der tautomeren Enolform X berücksichtigte er nicht. Nach allen Erfah-



rungen mit α -Acyl-lactonen und besonders mit den ähnlichen 4-Acyl-oxazolonen-(5) findet eine Substitution derartiger Verbindungen jedoch bevorzugt an der exocyclischen Hydroxylgruppe der Enolform statt. Die Derivate der 4-Acyl-isoxazolone-(5) sollten daher als Verbindungen mit 4.1'-Substituenten (abgeleitet von X) aufzufassen sein, wie es O. PAPINI¹¹⁻¹³⁾, A. H. COOK und G. SHAW¹⁴⁾ und E. MANSBERG und G. SHAW¹⁵⁾ beschrieben.

Um diese Vermutung zu beweisen, stellten wir das Anilid des 3-Phenyl-4-benzoyl-isoxazolons-(5) (Ia) auf zwei verschiedenen Wegen her, einmal durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid von Ia (XI) nach SPERONI²⁾, zum anderen durch Direkt-synthese aus 3-Phenyl-isoxazolone-(5) (III) und *N,N'*-Diphenyl-benzamidin (XII) nach MANSBERG und SHAW¹⁵⁾. Der letztere Weg mußte ein Produkt liefern, bei dem die



¹¹⁾ Gazz. chim. ital. **82**, 730 [1952].

¹³⁾ Gazz. chim. ital. **81**, 230 [1951].

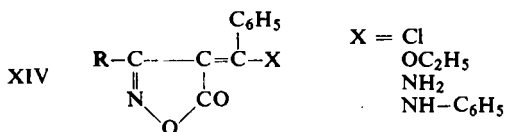
¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 3467.

¹²⁾ Gazz. chim. ital. **80**, 844 [1950].

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 4466.

Stellung der Anilid-Gruppe eindeutig ist (XIII). Aus Schmelzpunkt, UV- und IR-Spektrum ergab sich, daß die nach den beiden Methoden gewonnenen Produkte identisch sind.

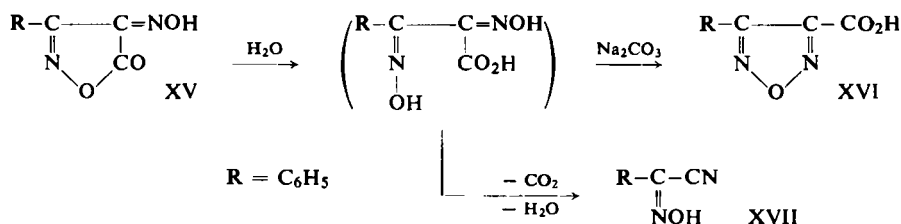
Damit ist gleichzeitig die Struktur XI für das Chlorid des 3-Phenyl-4-benzoyl-isoxazolons-(5) sichergestellt. Da sich alle anderen von SPERONI²⁾ beschriebenen Derivate des 3-Phenyl-4-benzoyl-isoxazolons-(5) auf das Chlorid zurückführen lassen, ist ihnen grundsätzlich die Struktur XIV zuzuschreiben. Entsprechendes gilt für die Derivate des 3-Methyl-4-benzoyl-isoxazolons-(5) (I, R = CH₃, R' = C₆H₅)^{2,16)}.



4-OXIMINO-3-PHENYL-ISOXAZOLON-(5)

Eine Umlagerung von 4-Oximino-isoxazolonen-(5) (entspr. XV) zu Furazan-carbonsäuren-(4) (XVI) wurde schon 1892 von G. NUSSBERGER¹⁷⁾ mitgeteilt und später von A. HANTZSCH und J. HEILBRON¹⁸⁾ bestätigt. Diese Umlagerungsreaktion läßt sich, ebenso wie die Umlagerung der 1-Phenyl-4-acyloximino-1.2.3-triazolone-(5)¹⁹⁾, in das Schema der Acyl-lacton-Umlagerung einordnen.

Bei der Darstellung von 4-Oximino-3-phenyl-isoxazolonen-(5) (XV) nach L. CLAISEN und W. ZEDEL²⁰⁾ stellten wir fest, daß sich diese Verbindung beim Erhitzen in Wasser verändert; als Umwandlungsprodukt konnten wir α -Oximino-phenylelessigsäure-nitril (XVII) isolieren, dessen nahe Beziehung zum Furazan-System schon länger bekannt ist^{21,22)}.



4-BENZOLAZO-3-PHENYL-ISOXAZOLON-(5)

Versuche, die vom 4-Benzolazo-2-phenyl-oxazolonen-(5)²³⁾, von 4-Benzolazo-1.2.3-triazolonen-(5)²⁴⁾ und vom 4-Oximino-3-phenyl-isoxazolonen-(5)¹⁷⁾ bekannte Acyl-lacton-Umlagerung auf 4-Benzolazo-3-phenyl-isoxazolonen-(5) (XVIII) zu übertragen und damit zur 2.4-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) zu gelangen, führten nicht

16) G. SPERONI und E. GIACHETTI, Gazz. chim. ital. **83**, 192 [1953].

17) Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2142 [1892]. 18) Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 68 [1910].

19) O. DIMROTH und O. DIENSTBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 4055 [1908].

20) Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 140 [1891].

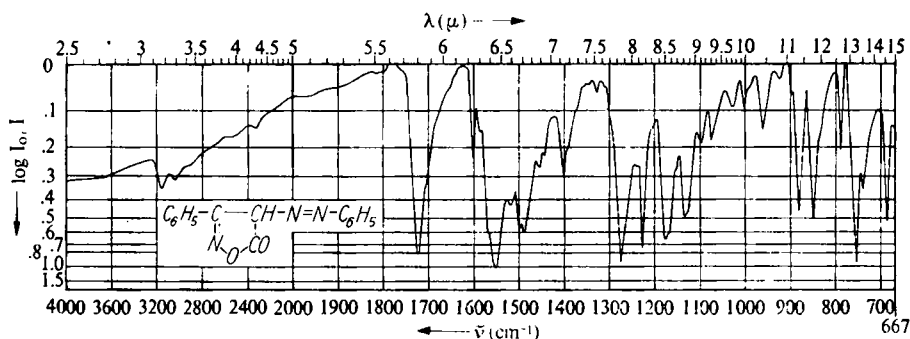
21) A. RUSSANOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3497 [1891].

22) F. ANGELICO und S. CUSMANO, Gazz. chim. ital. **66**, 3 [1936].

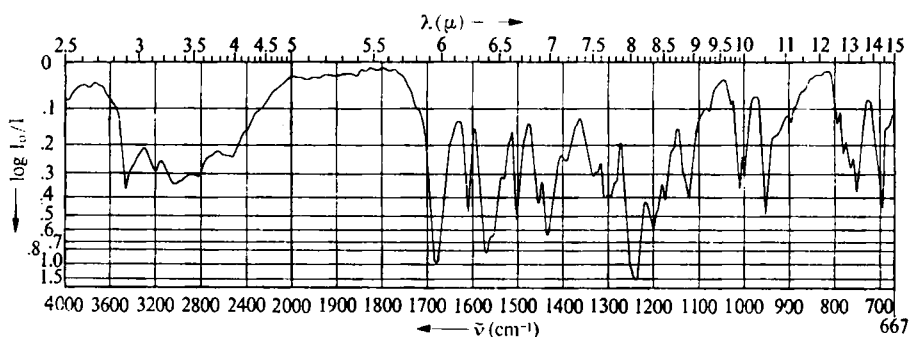
23) G. W. SAWDEY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1955 [1957].

24) C. PEDERSEN, Acta chem. scand. **12**, 1236 [1958].

zum Erfolg. Durch Erhitzen der Lösung von XVIII in Natronlauge und anschließendes Ansäuern erhält man eine Verbindung, deren UV-Absorptionsmaximum gegenüber der Ausgangsverbindung stark hypsochrom verschoben ist (Tab. 1). Die IR-Spektren weisen charakteristische Unterschiede auf (Abbild. 1 und 2). Die Reinigung der Ver-

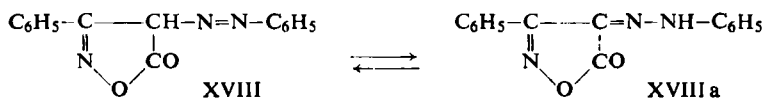


Abbild. 1. IR-Spektrum von 4-Benzolazo-3-phenyl-isoxazol-5 (XVIII) in KBr



Abbild. 2. IR-Spektrum des Umlagerungsprodukts (XVIII a) in KBr

bindung ist mit Schwierigkeiten verbunden; in wasserhaltigen Lösungsmitteln, in der Wärme auch bei Ausschluß von Wasser, bildet sich stets XVIII zurück. Es konnten keine konstanten Analysenergebnisse erhalten werden. Die Verschiebung der UV-



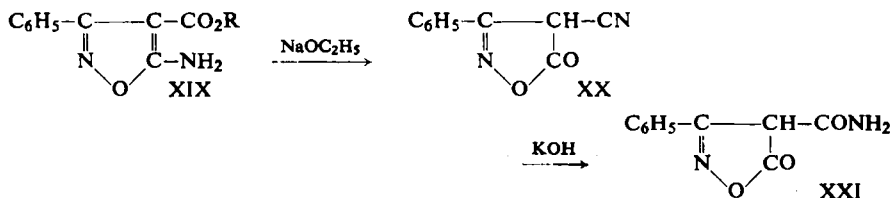
Absorptionsbande und der „Lacton“-Carbonyl-Valenzschwingungs-Bande machen wahrscheinlich, daß es sich bei der metastabilen Verbindung um die tautomere Phenylhydrazon-Form (XVIII a) handelt.

3-PHENYL-4-CYAN-ISOXAZOLON-(5)

Eine der Acyl-lacton-Umlagerung analoge Reaktion benutzten kürzlich A. DORNOW und H. TECKENBURG²⁵⁾ zur Darstellung von 3-Phenyl-4-cyan-isoxazol-5 (XX)

²⁵⁾ Chem. Ber. 93, 1103 [1960].

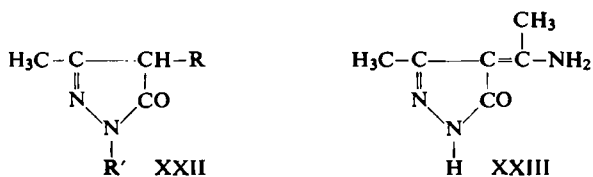
aus 5-Amino-3-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-ester (XIX). Eine Umkehrung dieses Reaktionsablaufs, wie sie für α -Cyan- γ -lactone^{26,27)} durch Erhitzen mit $1/10$ Mol-äquivalent Natriumäthylat angegeben wird, ließ sich nicht erreichen. Beim mehrstündigen Sieden in 10-proz. Kalilauge entsteht das Säureamid (XXI), mit 50-proz. Natronlauge erfolgt nach der Hydrolyse Decarboxylierung zum 3-Phenyl-isoxazol-(5) (III).



ÜBERTRAGUNG DER REAKTION AUF PYRAZOLONE-(5)

Als Modellsubstanzen für Umlagerungsversuche bei Pyrazolen wurden die jeweiligen 4-Acetyl-, 4-Nitroso- und 4-Benzolazo-Derivate des 3-Methyl-pyrazolons-(5) (XXII, $\text{R}' = \text{H}$) und des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons-(5) (XXII, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) nach meist bekannten Verfahren dargestellt. 3-Methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) konnten wir – einfacher als nach MANSBERG und SHAW¹⁵⁾ – aus 3-Methyl-pyrazolon-(5) durch Behandeln mit Acetamidin und alkalische Hydrolyse des entstandenen 3-Methyl-4-[1-amino-äthyliden]-pyrazolons-(5) (XXIII) erhalten.

Wie Tab. 2 (S. 1965) zeigt, führten die mit Pyrazolonen durchgeführten Versuche in keinem Fall zu einer der Acyl-lacton-Umlagerung vergleichbaren Reaktion. Im alkalischen Gebiet sind alle untersuchten Pyrazolone stabil. Durch Säuren kann ein 4-Acyl-Rest hydrolytisch abgespalten werden; 4-Oximino-pyrazolone-(5) zersetzen sich bei längerer Einwirkung von siedender Salzsäure. Das Ausbleiben von Umlagerungsreaktionen erklärt sich durch die besonders große Beständigkeit des Pyrazolon-Systems gegen ringspaltende Solvolyse, die als Primärreaktion zur Umlagerung notwendig ist.



Ultraviolett-Absorptionsspektren

In Tab. 1 sind die Absorptionsmaxima und -minima der beschriebenen Verbindungen zusammengestellt. Wie bei den α -Acyl-lactonen verursacht eine 4-Acyl-Gruppe gegenüber dem unsubstituierten Isoxazol oder Pyrazolon eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima. Die Maxima der Isoxazol-Derivate liegen bei kürzeren Wellenlängen als diejenigen der analog substituierten Oxazol-Derivate¹⁾.

²⁶⁾ S. A. GLICKMAN und A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. 67, 1012 [1945].

²⁷⁾ F. KORTE und K. TRAUTNER, unveröffentlicht.

Tab. 1. UV-Absorptionsspektren,
 gemessen mit Beckman-Spektrophotometer DK 1 in Methanol

Formel	Verbindung R	R'	λ_{\max} (m μ)	log ϵ	λ_{\min} (m μ)	log ϵ
III			237	4.31	—	—
Ic	C ₆ H ₅	H *)	239 291	4.20 4.14	263	3.84
Ib	C ₆ H ₅	CH ₃	234 288	4.07 4.05	259	3.78
Ia	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	210 308	4.35 3.89	272	3.63
V			247 290	3.92 4.15	257	3.90
XIII			345	4.23		
XV	C ₆ H ₅		228 268 320	4.07 3.92 3.60	251 306	3.84 3.58
XVIII			226 406	4.28 4.38	280	3.4
XVIIIa			235 328	4.83**) 4.78**)	298	4.58**)
IIb	C ₆ H ₅	CH ₃	—	—		
IIa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	232 268	4.23 4.25	247	4.17
XIX	H		231	4.31	—	—
XX			230 273	4.42 3.68	263	3.65
XXI			228 269	4.21 3.89	257	3.85
XVII	C ₆ H ₅		220 271	4.08 4.02	236	3.63
XXII	H	H	242	3.56	—	—
	H	C ₆ H ₅	242	4.12	—	—
	COCH ₃	H	245	3.94	—	—
	COCH ₃	C ₆ H ₅	260	4.35	—	—
	NO	H	249	3.94	—	—
	NO	C ₆ H ₅	249 306	4.30 3.74	291	3.68
	N=N-C ₆ H ₅	H	249 256 409	3.97 3.98 4.28	253 279	3.95 3.2
	N-N-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	249 392	4.36 4.39	298	3.1
VI			230 280	4.00 3.3	271	3.2
VII			226	4.14	—	—

*) Kaliumsalz

**) log α

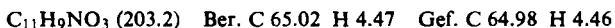
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Phenyl-4-acetyl-isoxazon-(5) (Ib)

a) 3.22 g (0.02 Mol) 3-Phenyl-isoxazon-(5) (III)²⁸⁾ und 4.8 g (0.04 Mol) Orthoessigsäure-trimethylester²⁹⁾ werden im Ölbad von 110° einige Minuten unter Umrühren erhitzt. Der entstandene gelbe Niederschlag von 3-Phenyl-4-[1-methoxy-äthyliden]-isoxazon-(5) (IV) wird nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und i. Vak. über CaCl₂ getrocknet. Gelbe Prismen vom Schmp. 181–184° (Zers.). Ausb. 4.0 g (93% d. Th.). 2.17 g (0.01 Mol) der Methoxy-Verbindung werden mit einer Lösung von 0.75 g KOH in 25 ccm Wasser bei höchstens 50° behandelt. Nach vollständiger Auflösung kühlt man mit Eis und säuert tropfenweise mit verd. Salzsäure an. Beim Anreiben entsteht ein gelblicher Niederschlag, der filtriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über CaCl₂ getrocknet wird. Schmp. 139–141°. Ausb. 1.38 g (68% d. Th.).

b) Man löst 1.61 g (0.01 Mol) III in 20 ccm Acetanhydrid, gibt 1.8 g entwässertes Natriumacetat zu und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Die braungefärbte Lösung wird nach dem Abkühlen mit 20 ccm Wasser versetzt, bis zur Zersetzung des Anhydrids stehengelassen, anschließend filtriert und ausgeäthert. Die wäßrige Lösung säuert man unter Eiskühlung tropfenweise mit verd. Salzsäure an; beim Anreiben scheiden sich aus der klaren Lösung gelbliche Kristalle ab. Sie werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über CaCl₂ getrocknet. Schmp. 139–141°. Ausb. 1.09 g (53% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus Wasser mit A-Kohle umkristallisiert. Schmp. 140–141°.

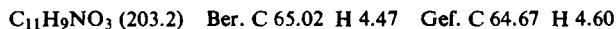


Die nach a) und b) dargestellten Verbindungen haben identische IR-Spektren. Sie stimmen in ihren Eigenschaften mit dem von MANSBERG und SHAW¹⁵⁾ beschriebenen 3-Phenyl-4-acetyl-isoxazon-(5) überein. Mit FeCl₃ entsteht eine rote Färbung.

3-Phenyl-5-acetoxy-isoxazol (V): Eine eisgekühlte Lösung von 8.05 g (0.05 Mol) III in 15 ccm wasserfreiem α -Picolin wird unter Rühren tropfenweise mit 3.5 ccm (0.05 Mol) Acetylchlorid versetzt. Man rührt noch 10 Min., fügt dann Eis und verd. Salzsäure zu, filtriert das gelbliche Produkt ab und kristallisiert aus 100 ccm Äthanol um. Die fast farblosen Kristalle werden mit Äthanol gewaschen und i. Vak. über CaCl₂ getrocknet. Schmp. 135–136°. Ausb. 5.66 g (56% d. Th.).

Das IR-Spektrum des Produkts ist identisch mit demjenigen der nach POSNER⁵⁾ durch Behandeln von III mit Acetanhydrid dargestellten Verbindung.

5-Methyl-3-phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4) (IIb): 1.02 g (0.005 Mol) Ib werden 4 Stdn. in 75 ccm 50-proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Danach verdünnt man mit ca. 400 ccm Wasser und zentrifugiert von unlöslichen Bestandteilen ab. Die eiskalte Lösung wird mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, der weiße Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über CaCl₂ getrocknet. Feine farblose Nadelchen vom Schmp. 189°. Ausb. 0.45 g (44% d. Th.). Zur Analyse kristallisiert man aus Äthanol/Wasser (1:1) um. Schmp. 190°.



Die Eigenschaften des Produkts stimmen mit den von A. QUILICO und R. FUSCO³⁰⁾ für Ib angegebenen überein.

3-Phenyl-4-benzoyl-isoxazon-(5) (Ia): 5.28 g (0.02 Mol) des nach M. BETTI dargestellten Amids³¹⁾ werden in 40 ccm n NaOH und 40 ccm Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

²⁸⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 495 [1891].

²⁹⁾ P. P. T. SAH, J. Amer. chem. Soc. **50**, 516 [1928].

³⁰⁾ Gazz. chim. ital. **67**, 589 [1937].

³¹⁾ Gazz. chim. ital. **45** I, 362 [1915].

Nach Verdünnen mit 40 ccm Wasser destilliert man den Alkohol ab und gibt 200 ccm Wasser und verd. Salzsäure bis zum pH 5.5–6.0 zu. Vom Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat auf Kongoblau angesäuert. Den filtrierten und gewaschenen Niederschlag trocknet man i. Vak. über CaCl_2 . Ausb. 4.4 g (83% d. Th.). Schmp. 148–152° (aus Benzol/Petroläther, 1:4) (Lit.²⁾: Schmp. 153°).

Mit FeCl_3 gibt das Isoxazol eine mit Essigester extrahierbare rote Färbung.

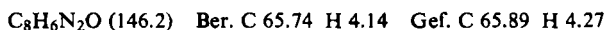
3,5-Diphenyl-isoxazol-carbonsäure-(4) (IIa): *Ia* wird nach BETTI und BERLINGOZZI³⁾ mit einem Überschuß von 50-proz. Natronlauge erhitzt. Der beim Ansäuern ausfallende Niederschlag wird aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält kubische Kristalle vom Schmp. 238° (Zers.). Das Ende der Umlagerungsreaktion ist durch das Ausbleiben der FeCl_3 -Reaktion leicht feststellbar.

3-Phenyl-4-(α -anilino-benzyliden)-isoxazol-(5) (XIII): 1.33 g (0.005 Mol) *Ia* werden mit 1.5 ccm Thionylchlorid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Überschusses an Thionylchlorid erwärmt man das rohe Chlorid mit 0.8 g Anilin 10 Min. auf dem Wasserbad. Dann gibt man ca. 50 ccm Äthanol zu, kocht auf und filtriert die heiße Lösung ab. Aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen ca. 1 g (59% d. Th.) gelber Kristalle ab. Gelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 242° (aus Äthanol).

Dieselbe Verbindung kann man nach dem Verfahren von MANSBERG und SHAW¹⁵⁾ durch 1 stdg. Erhitzen von *III* mit einer äquimolekularen Menge *N,N'*-Diphenyl-benzamidin³²⁾ auf höchstens 140° in 16-proz. Ausbeute darstellen.

UV- und IR-Spektrum der beiden Produkte stimmen überein.

α -Oximino-phenylessigsäure-nitrid (XVII): 3.8 g (0.02 Mol) *4-Oximino-3-phenyl-isoxazol-on-(5) (XV)*²⁰⁾ werden in 50 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht; dabei tritt benzaldehydartiger Geruch auf. Zuletzt wird mit etwas A-Kohle kurz aufgeköcht, heiß filtriert und dann abkühlen gelassen. Die farblosen Blättchen werden abgesaugt und i. Vak. über CaCl_2 getrocknet. Ausb. 0.73 g (25% d. Th.). Farblose, glänzende Blättchen (aus Wasser), Schmp. 127–128°.



Das IR-Spektrum stimmt mit dem von E. BORELLO und M. COLOMBO³³⁾ angegebenen überein.

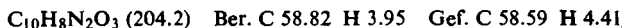
Umwandlung des 4-Benzolazo-3-phenyl-isoxazolons-(5) (XVIII) in alkalischer Lösung: 2.65 g (0.01 Mol) XVIII²⁰⁾ werden 2 Stdn. in 100 ccm 20-proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Die tiefgelbe Farbe der Lösung weicht allmählich einer schwach gelben Färbung. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Den hellgelben Niederschlag saugt man ab und trocknet ihn i. Vak. Aus einer Lösung in Chloroform läßt sich die Verbindung durch tropfenweise Zugabe von Ligroin und Eiskühlung wieder ausfällen. Beim Erwärmen tritt Tiefgelbfärbung und Umwandlung in XVIII ein. Die gleiche Umwandlung beobachtet man beim Stehenlassen in wasserhaltigen Lösungsmitteln, beim Erwärmen in absol. Äthanol oder beim Behandeln mit einer Mischung aus Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung und anschließendem Erwärmen.

3-Phenyl-isoxazol-(5)-carbonsäure-(4)-amid (XXI): 1.86 g (0.01 Mol) *3-Phenyl-4-cyanisoxazol-(5) (XX)*²⁵⁾ werden 8 Stdn. in 100 ccm 10-proz. Kalilauge unter Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Das Produkt wird abfiltriert und

³²⁾ R. S. SCHREIBER und W. B. REID JR., Org. Syntheses **31**, 48 [1951].

³³⁾ Ann. Chimica **46**, 1158 [1956]; C. A. **51**, 8027 [1957].

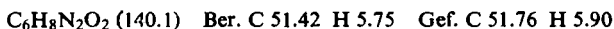
i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.20 g (59% d. Th.). XXI schmilzt nach Umkristallisieren aus Wasser mit A-Kohle bei 208–210° (Zers.).



3-Methyl-4-[1-amino-äthyliden]-pyrazolon-(5) (XXIII): 2.94 g (0.03 Mol) 3-Methylpyrazolon-(5)³⁴ und 2.84 g (0.03 Mol) Acetamidin-hydrochlorid werden im Ölbad von 210° unter Umrühren 15 Min. bis zur völligen Erstarrung erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man in Wasser auf, gibt etwas konz. Natriumcarbonatlösung zu, filtriert ab und wäscht mit Äthanol aus. Das getrocknete Produkt bildet ein zitronengelbes Pulver, das oberhalb von 260° schmilzt. Ausb. 2.35 g (56% d. Th.).



3-Methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) (entspr. XXII): 1.39 g (0.01 Mol) XXIII werden mit 15 ccm 10-proz. Kalilauge bis zur Beendigung der NH₃-Entwicklung gekocht (ca. 30 Min.). Nach dem Abkühlen säuert man mit halbkonz. Salzsäure an, saugt den weißen Niederschlag ab, wäscht ihn mehrmals mit Wasser und trocknet i. Vak. über CaCl₂. Das Produkt bildet ein weißes Pulver, das oberhalb von 260° schmilzt. Ausb. 1.36 g (97% d. Th.). Es wird aus 75 ccm Wasser/Äthanol (1:1) umkristallisiert.



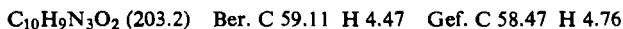
Mit FeCl₃ entsteht eine rote Färbung, die im Gegensatz zum 1-Phenyl-3-methyl-4-acetylpyrazolon-(5)³⁵ nicht mit Essigester extrahierbar ist.

Tab. 2. Versuche zur Umlagerung von Pyrazolonen-(5) (XXII)

R	R'	C ₂ H ₅ OH/HCl ³⁵⁾	Kochen in 2 n HCl	Eisessig ²⁴⁾
COCH ₃	H	unverändert	unverändert	
COCH ₃	C ₆ H ₅	unverändert	Säurespalt.	
NO	H	Zersetzung	Zersetzung	
NO	C ₆ H ₅		langsame Zers.	
N=N-C ₆ H ₅	H		unverändert	unverändert
N=N-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅			unverändert

Alle Derivate blieben beim Behandeln mit Alkali^{10, 23, 36)} unverändert.

1-Phenyl-5-acetoxy-1.2.3-triazol (VII): 3.22 g (0.02 Mol) 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5) (VI)³⁷⁾ werden in 6 ccm wasserfreiem α-Picolin gelöst, mit Eis gekühlt und unter Rühren mit 1.4 ccm (0.02 Mol) Acetylchlorid versetzt. Nach 1/2 Stde. weiteren Rührens gibt man Eis und verd. Salzsäure zu, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vak. über konz. Schwefelsäure. Schmp. 73–75°. Ausb. 3.77 g (93% d. Th.).



³⁴⁾ L. KNORR, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 249 [1896].

³⁵⁾ F. KORTE und Mitarbb., α-Hydroxyalkylden-lacton-Umlagerung, I.–VIII. Mitteil. (VIII. Mitteil.: Chem. Ber. 91, 1397 [1958]).

³⁶⁾ R. H. WILEY und C. H. JARBOE JR., J. Amer. chem. Soc. 77, 403 [1955].

³⁷⁾ O. DIMROTH und E. EBERHARDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 4049 [1902].