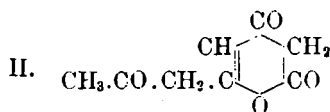
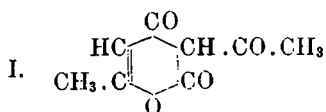


167. Erich Benary: Zur Kenntnis der Dehydracetsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 31. März 1910; vorgetr. in der Sitzung vom 11. April 1910 vom Verf.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten, mit der α -Acetyltetronsäure angestellten Versuche sind insbesondere des Vergleichs mit der Dehydracetsäure halber ausgeführt worden. Trotz der eingehend studierten Umsetzungen dieser Säure kann ihre Konstitution noch nicht als eindeutig ermittelt angesehen werden. Der von Feist¹⁾ aufgestellten Formel I steht die von Collie²⁾ abgeleitete Formel II gegenüber, die beide im ganzen mit den Reaktionen der Säure als gut vereinbar gelten können³⁾:

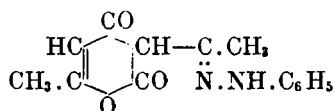


Die Acetyltetronsäure besitzt nun dieselbe charakteristische Anhäufung der negativen Radikale an einem Kohlenstoffatom, wie die Dehydracetsäure nach der Feistschen Formel, und es war von Interesse, einige Reaktionen der ersteren mit den bekannten der letzteren zu vergleichen. Die Acetyltetronsäure verhält sich nun in den geschilderten Umsetzungen der Dehydracetsäure völlig analog, so daß das über die Derivate dieser Säure Gesagte ebenso für die Dehydracetsäure Geltung hat unter Voraussetzung der Feistschen Formel. Die Dehydracetsäure reagiert in gleicher Weise nur mit einem Molekül Phenylhydrazin, während die zweite Ketogruppe nicht angegriffen wird. Zur Erklärung dieser Tatsache bemerkt Feist⁴⁾: »Daß eine Verbindung dieser Formel trotz dreier Carbonyle nur mit einem Molekül Phenylhydrazin reagiert, ist nicht ohne Analogie. Die Einwirkung hat nur statt auf das Carbonyl der Seitenkette; das zum Anhydridsauerstoff in *p*-Stellung befindliche Carbonyl des Pyronrings ist ebenso passiv gegenüber diesem Reagens, wie die Carbonyle der Pyromekonsäure, der Komensäure und der Chelidonsäure«. Nach dem bei der Acetyltetronsäure aufgefundenen gleichen Verhalten wird man diese Tatsache eher in analoger Weise auf die eigenartige Struktur der Dehydracetsäure als auf die Passivität des Pyronsauerstoffs

¹⁾ Feist, Ann. d. Chem. **257**, 261 [1890].²⁾ Collie, Journ. Chem. Soc. **77**, 976 [1900], **91**, 787 [1907].³⁾ Vergl. Beilsteins Handbuch II, 1755 u. Erg.-Bd.; W. Dieckmann, diese Berichte **37**, 3387 [1904].⁴⁾ Feist, Ann. d. Chem. **257**, 266.

zurückzuführen haben. Ebenso wie bei der Acetyltetronsäure lassen sich die sauren Eigenschaften des Phenylhydrazons, Semicarbazons¹⁾ und *p*-Toluids der Dehydracetsäure erklären. Letzteres verhält sich nach Bülow dem Acetyltetronsäureanilid analog: es löst sich mit Leichtigkeit in kalter, verdünnter Natronlauge und wird aus ihr beim Einleiten von Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden.

Über die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Dehydracetsäure ist von verschiedenen Seiten berichtet worden. Perkin²⁾ faßt das von ihm zuerst dargestellte Kondensationsprodukt als echtes Phenylhydrazon auf, Haitinger³⁾ und auch Feist sprechen es dagegen als Pyridinderivat, entstanden unter Aufspaltung des Dehydracetsäureringes, an. So hält es Feist⁴⁾ für sehr wahrscheinlich: »daß das Dehydracetsäure-phenylhydrazon kein eigentliches Hydrazon ist, sondern daß das Phenylhydrazin analog dem Ammoniak auf Dehydracetsäure wirkt. Das Produkt wäre also aufzufassen als Anil-lutidoncarbonsäure«. Später hat Stollé⁵⁾ die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Säure untersucht. Er setzt, ohne die inzwischen aufgestellte Colliesche Formel zu erwähnen, die Feistsche als richtig voraus und gibt dem Reaktionsprodukt die Formel des Phenylhydrazons:



Schließlich hat Bülow⁶⁾ den exakten Nachweis geführt, daß diese Verbindung ein echtes Hydrazon ist. Denn sie gibt die Bülow'sche Reaktion, spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge Phenylhydrazin ab und entsteht auch beim Kochen der alkoholischen Lösung des Dehydracetsäure-*p*-toluids mit Phenylhydrazin unter Austausch der basischen Reste. Stollé⁷⁾ hat nun festgestellt, daß das Phenylhydrazon beim Behandeln mit Salzsäure oder Acetylchlorid in einen Körper vom Schmp. 158° überführbar ist, der auch bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure sich unter Wasserabspaltung bildet. Er erteilt dem Kondensationsprodukt die Formel III, fügt aber hinzu, daß Ringschluß unter Mitwirkung

¹⁾ C. Bülow, diese Berichte **41**, 4168 [1908].

²⁾ W. H. Perkin jun. und Bernhardt, diese Berichte **17**, 1522 [1884].

³⁾ L. Haitinger, diese Berichte **18**, 452 [1885].

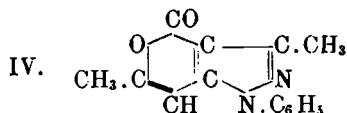
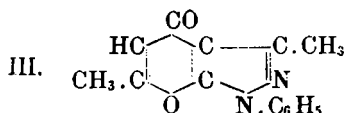
⁴⁾ Ann d. Chem. **257**, 272 Anm.

⁵⁾ R. Stollé, diese Berichte **38**, 3026 [1905].

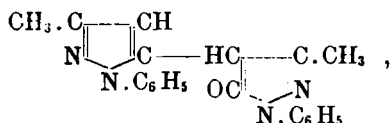
⁶⁾ C. Bülow, diese Berichte **41**, 4164 [1908].

⁷⁾ R. Stollé, l. c.

der anderen Carbonylgruppe von vornherein nicht ausgeschlossen, demnach Formel IV möglicherweise die richtige sei:

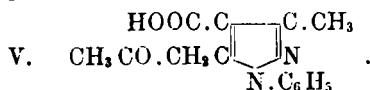


Als Nebenprodukt bei der Umsetzung der Säure mit Phenylhydrazin fand Stollé noch das schon bekannte Phenyl-methyl-pyrazyl-Phenyl-methyl-pyrazolon:

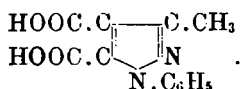


das unter Aufspaltung des Dehydracetsäure-Ringes mit zwei Molekülen Phenylhydrazin gebildet wird. Schon das Auftreten dieses Körpers läßt sich von der Feistschen Formel ausgehend, aber nicht mit der Collieschen Formel erklären; besonders wichtig erschien aber die Aufklärung der Konstitution des Stolléschen Kondensationsproduktes zu sein. Wenn sich die Dehydracetsäure auch bei der Bildung dieses Körpers der Acetyltetronsäure analog verhielt, so mußte Formel IV zutreffend sein, und dies hat sich in der Tat beweisen lassen.

Der Stollésche Körper liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Wasseraufnahme eine Säure $C_{14}H_{14}O_3N_2$, die eine Carboxylgruppe enthält, da sie sich in normaler Weise verestern läßt. Ferner reagiert die Verbindung mit Hydroxylamin unter Oximbildung, besitzt also eine Ketogruppe. Danach muß ihr die Formel V zukommen.



Beim Erhitzen auf 200° spaltet die Säure Wasser ab und liefert die Ausgangssubstanz zurück. Es entspricht dies dem Verhalten der δ -Ketonensäuren, die bekanntlich leicht Anhydride zu bilden vermögen. Schließlich stimmt auch das Verhalten der Säure bei der Oxydation mit der Formel überein; sie liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Dicarbonsäure, die identisch war mit der bekannten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4,5-dicarbonsäure¹⁾;



¹⁾ C. Bülow, diese Berichte **32**, 2880 [1899]

Damit ist die Konstitution der Säure bewiesen und die des Stolléschen Kondensationsproduktes gemäß Formel IV eindeutig bestimmt. Die Entstehung dieses Körpers läßt sich aber nur auf Grund der Feistschen und nicht der Collieschen Dehydracetsäure-Formel erklären, die Substanz muß aus einer Verbindung hervorgegangen sein, die ein Kohlenstoffatom an zwei Carbonyle und eine Lactongruppe gleichzeitig gebunden enthält, wie dies eben nur in der Feistschen Formel zum Ausdruck kommt. Die Reaktion mit Phenylhydrazin ist somit für die Konstitution der Dehydracetsäure zugunsten der Feistschen Formel entscheidend.

Experimentelles.

1-Phenyl-3-methyl-5-acetonyl-pyrazol-4-carbonsäure (Formel V auf S. 1072).

Kocht man das bei 158° schmelzende, aus Dehydracetsäure und salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nach Stollé¹⁾ dargestellte Kondensationsprodukt mit alkoholischem Kali 1 Stunde lang, verdampft den Alkohol und versetzt den Rückstand mit Wasser, so geht fast alles in Lösung; beim Ansäuern der eiskalten Flüssigkeit scheidet sich die Säure krystallinisch als schwer löslicher Niederschlag aus. Sie läßt sich durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser oder durch Krystallisation aus Äther reinigen. Aus Alkohol abgeschieden, bildet die Säure kleine Nadeln, die rein bei 178—179° schmelzen. Sie wird von Alkohol leicht aufgenommen, schwer von Äther und Benzol, kaum von kaltem Wasser.

0.1491 g Sbst.: 0.3538 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₄H₁₄O₃N₂. Ber. C 65.08, H 5.48, N 10.85.

Gef. » 64.87, » 5.52, » 10.80.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure liefert mit Silbernitrat ein schwer lösliches, krystallinisches Silbersalz, das im Exsiccator getrocknet wurde.

0.1752 g Sbst.: 0.0522 g Ag.

C₁₄H₁₃O₃N₂Ag. Ber. Ag 29.65. Gef. Ag 29.79.

Erhitzt man die Substanz kurze Zeit auf 220—230°, so wird Wasser abgespalten. Beim Erkalten erstarrt die braun gefärbte Schmelze krystallinisch. Sie löst sich nicht mehr in Soda und bildet gereinigt das Ausgangsprodukt vom Schmp. 158°.

¹⁾ l. c.

Methylester der Carbonsäure.

Leitet man in die siedende methylalkoholische Lösung der Säure Salzsäuregas einige Zeit ein und verdampft sodann den Holzgeist, so hinterbleibt ein gelb gefärbter, sirupöser Rückstand, der sehr bald fest wird. Aus wenig Holzgeist krystallisiert der Ester in farblosen Nadeln, die bei 125° schmelzen.

0.1780 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.0948 g H₂O. — 0.1527 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 765 mm).

C₁₅H₁₆O₃N₂. Ber. C 66.13, H 5.90, N 10.29.

Gef. » 66.01, » 5.96, » 10.44.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Beim Kochen mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung wird sie größtenteils zur Säure verseift.

Oxim der Carbonsäure.

Erhitzt man die Pyrazolcarbonsäure in alkoholischer Lösung einige Zeit mit salzsaurem Hydroxylamin und gießt die farblose Flüssigkeit danach in Wasser, so fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Durch Kochen mit Äther wurden anhaftende ölige Bestandteile entfernt und das Oxim zur Analyse aus sodaalkalischer Lösung gefällt. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 209—211°. Von Alkohol wird die Substanz leicht, von Äther und Wasser kaum aufgenommen.

0.1683 g Sbst.: 0.3809 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1701 g Sbst.: 22.1 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₄H₁₅O₃N₃. Ber. C 61.50, H 5.54, N 15.38.

Gef. » 61.72, » 5.72, » 15.02.

Oxydation der Pyrazolcarbonsäure.

Die durch Kochen des Stolléschen Körpers mit alkoholischem Kali gewonnene Säure wird schon in der Kälte von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung angegriffen, dabei bleibt leicht ein beträchtlicher Teil der Säure unverändert. Für den Oxydationsversuch wurde daher die Säure in alkalischer Lösung mit der doppelten Menge Kaliumpermanganat einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Unverändertes Oxydationsmittel wurde durch etwas Alkohol zerstört und die vom Braunstein abfiltrierte Lösung eingeeengt. Beim Ansäuern fiel eine halbfeste, gelblich gefärbte Masse aus, die mit wenig Äther gewaschen und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Daraus schied sich eine Säure in kleinen Nadeln ab, die bei 201° schmolz. Die Substanz erwies sich als identisch mit der bekannten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbonsäure¹⁾ vom Schmp. 202—203°.

0.1668 g Sbst.: 15.9 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₂H₁₀O₄N₂. Ber. N 11.39. Gef. N 11.34.

¹⁾ Bülow, diese Berichte **32**, 2880 [1899].

Die Verbindung ließ sich als zweibasische Säure titrieren und gab bei der Destillation die 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4-carbonsäure vom Schmp. 192—193°.

Das Stollésche Kondensationsprodukt entsteht bei der Darstellung aus Dehydracetsäure und salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nur in geringer Ausbeute, weil dabei als Nebenprodukt beträchtliche Mengen des oben erwähnten Pyrazylpyrazolons gebildet werden. Dieses Produkt entsteht nicht, wenn man an Stelle von Äthylalkohol Holzgeist als Lösungsmittel verwendet. Hierbei gewinnt man die Stollésche Verbindung in einer Ausbeute von etwa 60 %, aber durch eine in Alkali gleichfalls nicht lösliche Substanz verunreinigt, die den Schmelzpunkt herabdrückt und sich direkt nicht absondern läßt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird sie, wie es scheint, nicht verändert; dabei liefert das Rohprodukt in geringer Menge einen in Alkali unlöslichen Anteil, der aus Holzgeist in harten, scheinbar prismatischen Krystallen sich abscheidet, die bei 195—196° schmelzen.

0.1584 g Sbst.: 0.4597 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 21.4 ccm N (18°, 765 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. C 79.54, H 6.18, N 14.29.

Gef. » 79.13, » 6.34, » 14.40.

Die Substanz löst sich mäßig in Benzol, Äther und Alkohol, leichter in Chloroform, nicht in kaltem Wasser.

Der Körper hat der Analyse zufolge die Zusammensetzung C₁₃H₁₂N₂, eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktserniedrigungsmethode ergab einfaches Molekulargewicht.

0.1846 g Sbst. in 18.38 g Benzol: 0.25° Gefrierpunktserniedrigung.

C₁₃H₁₂N₂. Ber. 196. Gef. 201.

Danach muß die Verbindung gemäß der Gleichung entstanden sein:



Die Konstitution der Substanz hat sich bisher noch nicht ermitteln lassen.