

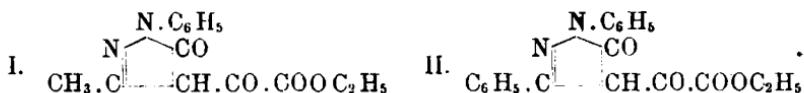
486. **Wilhelm Wislicenus, Heinrich Elvert und Paul Kurtz: Über die Kondensation von Oxalsäureester mit Pyrazolonen.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

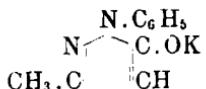
(Eingegangen am 21. Oktober 1913.)

Phenyl-methyl-pyrazolon (aus Acetessigester) kondensiert sich unter dem Einfluß von Kaliumäthylat mit Oxalester zu dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester (I).

Daß es nicht die Methylgruppe ist, welche reagiert, sondern die Methengruppe in der 4-Stellung geht daraus hervor, daß das 1,3-Diphenyl-pyrazolon (aus Benzoyl-essigester) in ganz gleicher Weise den 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester (II) liefert:



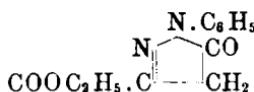
Wenn somit die Pyrazolone dieser Art zu den bei Ester-Kondensationen wirksamen Methen-Komponenten gehören, so nehmen sie doch eine besondere Stellung ein. Das Phenyl-methyl-pyrazolon gibt in alkoholischer Lösung eine rote Eisenchlorid-Reaktion, mit Natriumalkoholat eine Natriumverbindung und besitzt mithin Basen gegenüber sauren oder Phenol-Charakter. Da nun bei der Kondensation mit Oxalester Kaliumäthylat benutzt wird, so wird sich durch Wasserstoff-Ersatz die Kaliumverbindung



bilden. Diese enthält aber keine zur Kondensation nötige Methengruppe mehr. Derartig saure, zur Bildung von Alkalimetallverbindungen befähigte Methenverbindungen reagieren auch meistens nicht mit Oxalester, wie z. B. der Malonsäureester. Doch ist dieser Umstand — der saure Charakter oder die Enolisierungsfähigkeit der Methen-Komponenten — kein völliges Hindernis für das Zustandekommen der Kondensation mit Estern. So ist z. B. der Cyan-essigester mit Oxalester und Ameisensäureester¹⁾ kondensiert worden. Diesem und einigen ähnlichen Substanzen reihen sich also die Pyrazolone des obigen Typus in ihrer Reaktionsfähigkeit an. Es ist aber sehr charakteristisch, daß eine weitere Verstärkung des »sauren« Charakters

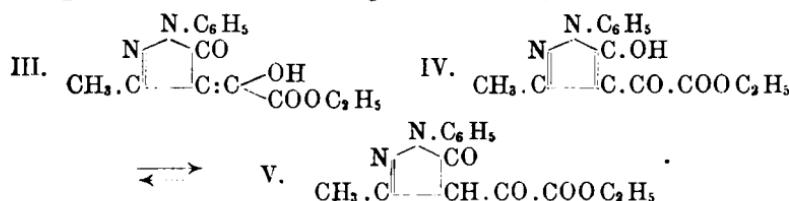
¹⁾ Bertini, G. I, 586, II, 626 [1901]; Bellemont, Bl. [3] 25, 15 [1901].

die Kondensation beeinträchtigt oder verhindert. So ließ sich der 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester (aus Oxalessigester)

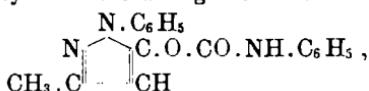


nicht mehr in gleicher Weise mit Oxalester in Reaktion bringen. Es entstand lediglich die aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 195—200° krystallisierende Kaliumverbindung dieses Phenyl-pyrazolon-carbonsäureesters¹⁾.

Die Pyrazolon-4-glyoxylsäureester und die aus ihnen durch Verseifung erhaltenen Säuren²⁾ sind nahezu farblose Substanzen. Es geht daraus die Unwahrscheinlichkeit hervor, daß sie nach Formel III, welche eine stark farbgebende Gruppe aufweist, gebildet sind, oder wenigstens daß diese Form in größerem Betrage vorhanden ist.



Die Ester geben nun aber Eisenchlorid-Reaktion, wie die Pyrazolone selbst, was auf eine Enolform, oder zum mindesten auf leichten Übergang in eine solche hindeutet. Es wurde deshalb die Wirkung von Phenylisocyanat untersucht. Dieses lagert den Ester an; das Produkt ist farblos und beim Erhitzen unbeständig, indem sich dabei der scharfe Geruch des Phenylisocyanats deutlich erkennen läßt. Es gibt keine Eisenchlorid-Reaktion mehr. Genau dasselbe gilt nun aber auch vom Phenyl-methyl-pyrazolon selbst, das sehr leicht von Phenylisocyanat addiert wird. Damit wird es wahrscheinlich, daß die zu den Pyrazolon-glyoxylestern gehörige oder in ihnen vorliegende Enolform dem Bilde von IV entspricht, denn der letzterwähnten Phenylisocyanat-Verbindung muß die Formel

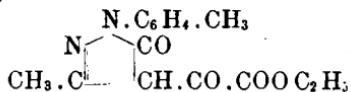


¹⁾ Man wird sich diese Reaktion wohl so erklären müssen, daß in der Kaliumäthylat-Lösung die Ester-Komponente der Reaktion, wie z. B. der Oxal-ester, einen Teil des Äthylats anlagert und auf diese Weise Pyrazolon in seiner Keto-Form mit der Methen-Gruppe beläßt, so daß nun die Kondensation in der gewöhnlichen Weise erfolgt.

²⁾ Der Diphenyl-pyrazolon-glyoxylsäureester ließ sich auffallender Weise nicht verseifen.

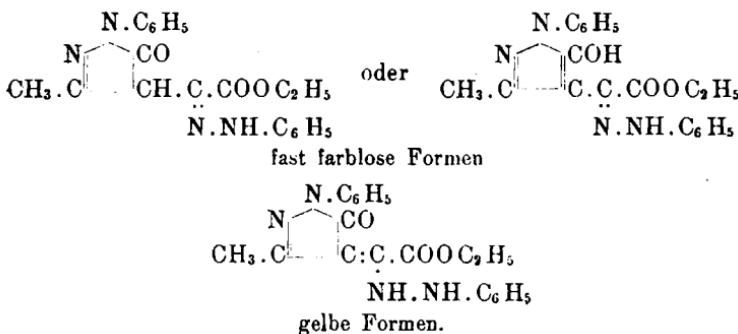
zugeschrieben werden. Die Formel V (identisch mit I) steht dann im Tautomerieverhältnis zu IV.

Von Interesse sind die Phenylhydrazone der beschriebenen Pyrazolon-glyoxylsäureester. Sie bilden sich leicht und zeigen die Neigung, in zwei verschiedenen Formen aufzutreten. Die fast farblosen Formen, die aus Alkohol leicht umkristallisiert werden können, sind leicht zu gewinnen. Daneben zeigen sich gelegentlich intensiv gelbe Isomere. Sie sind aber schwieriger rein zu gewinnen; am besten gelingt dies noch bei dem 1-*p*-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester.



Auch bei der freien Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäure konnte die Isomerie der Phenylhydrazone gefunden werden.

Immerhin haben uns die Schwierigkeiten der Isolierung der gelben Produkte verhindert, die Konstitutionsunterschiede der Isomeren mit Sicherheit zu ermitteln. Die Farbunterschiede können hier zwar die Entscheidung der Frage erleichtern, dem steht aber auch wieder die größere Zahl der möglichen Formeln im Wege. *p*-Bromphenylhydrazin gab mit Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäureester nur ein einziges Produkt. Am wahrscheinlichsten erscheint uns eine Isomerie im Sinne folgender Formeln:



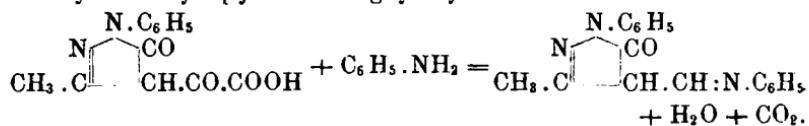
Forster und Zimmerli¹⁾ bringen allerdings bei der Formulierung der beiden verschiedenfarbigen Formen des Campherchinon-phenylhydrazons die Farbunterschiede mit geometrischer Isomerie in Zusammenhang. Ähnliches wäre natürlich auch in obigem Falle nicht ausgeschlossen.

Aus der Phenyl-glyoxylsäure erhielt Simon²⁾ durch Erhitzen mit Anilin unter Kohlendioxyd-Abspaltung Benzyliden-anilin. Genau

¹⁾ Soc. 99, 432 [1911].

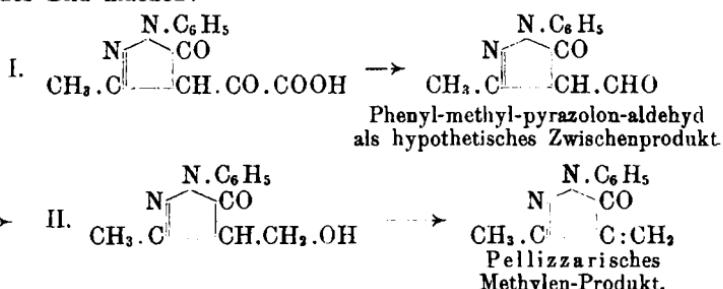
²⁾ A. ch. [7] 9, 505 [1896].

dieselbe Reaktion erfolgt bei der Einwirkung von Anilin auf die Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäure:



Diese Anilverbindung ist durch eine schöne, grünstichig gelbe Farbe ausgezeichnet.

Schließlich sei noch einer eigenartigen Zersetzung der Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäure gedacht, die eintritt, wenn man sie mit Alkohol oder Methylalkohol im Bombenrohr auf etwa 160° erhitzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit krystallisiert in schönen orangegelben Nadeln das Pellizzarische¹⁾ 1-Phenyl-3-methyl-4-methylen-5-pyrazolon aus. Man kann sich von diesem Vorgang folgendes Bild machen:



Wenn, wie hier, die Reduktion des Aldehyds angenommen wird, muß sich ein anderer Teil der Substanz oxydieren. Diese Oxydationsprodukte befinden sich im vorliegenden Falle in der Mutterlauge der gelben Krystalle, die aber neben einer kleinen Menge einer farblosen Substanz nur schmierige Produkte hinterließ, so daß die weitere Untersuchung nicht durchgeführt werden konnte.

Experimentelles.

Kaliumverbindung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureesters.

3.9 g reines Kalium²⁾ wurden in einem Gemisch von 11.5 g ganz absolutem Alkohol und 100 g natrium-trocknem Äther gelöst.

¹⁾ A. 255, 234 [1889].

²⁾ Das in Kugelform käufliche, mit einer braunen Kruste bedeckte Kaliummetall wird am besten in folgender Weise gereinigt. Die Kugeln werden in einer mit Äther gefüllten Schale unter Zugabe einiger Tropfen Alkohol hin- und hergerollt. Die Kruste fällt dann ab, und die silberweiß glänzenden Kugeln können in einem bereitgehaltenen Gefäß unter absolutem Äther abgewogen werden.

Zu der gut gekühlten Flüssigkeit wurden dann 15 g säurefreier Oxalsäure-diäthylester und nach viertelstündigem Stehen eine Lösung von 17.5 g Phenyl-methyl-pyrazolon in 200 g Benzol in kleinen Portionen hinzugegeben. Die jedesmal auftretende Trübung wurde durch Umschwenken wieder in Lösung gebracht und die Reaktionsflüssigkeit erst unter Kühlung und dann einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es trat allmählich eine tiefrote Farbe auf und gleichzeitig schied sich die Kaliumverbindung in gelblichweißen, glänzenden Kräställchen ab. Durch Zusatz von neuen 100 g Äther wurde die Ausfällung vervollständigt und erreichte 90% der berechneten Menge. Die Verbindung, die sich in unreinem Zustand an der Luft rot färbt, wird mit Äther gewaschen. Sie zersetzt sich zwischen 138° und 145°, löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion und zeigt dunkelrote Eisenchlorid-Reaktion.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure-ester.

Die kalte wäßrige Lösung der Kaliumverbindung wird in dünnem Strahl zu überschüssiger verdünnter und gekühlter Salzsäure unter Umrühren zufließen gelassen. Der Ester fällt dann als verfilzte, aus feinen Nadelchen bestehende Krystallmasse aus. Er muß rasch abgesaugt und auf porösem Ton von Feuchtigkeit möglichst befreit werden. Dann kann man ihn aus Äther oder Ligroin (Sdp. 60—70°) umkrystallisieren. Beim Lösen in diesen Flüssigkeiten bleibt mehr oder weniger von der freien Säure zurück, die sich aus dem Ester leicht bildet, wenn er mit Wasser zu lange in Berührung kommt.

Auch aus der Mutterlauge der Kaliumverbindung oder aus der Reaktionsmasse selbst kann man Ester und Säure gewinnen. Man schüttelt mit verdünnter Schwefelsäure und Äther. Dieser wird abgehoben, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und abgedunstet. Es hinterbleibt dann der Ester, meist mit ziemlich viel freier Säure vermischt.

Der Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäure-ester krystallisiert in gelblichweißen Nadeln vom Schmp. 81—82°.

0.1158 g Sbst.: 0.2563 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1155 g Sbst.: 0.2582 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.2049 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 730 mm).

C₁₄H₁₄O₄N₂. Ber. C 61.3, H 5.1, N 10.2.
Gef. » 60.8, 61.0, » 5.1, 5.1, » 10.3.

Der Ester ist in den organischen Flüssigkeiten und in Sodalösung leicht, in Wasser schwer löslich. Bei Temperaturen über 230° spaltet er etwa die Hälfte der berechneten Menge Kohlenoxyd ab. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid tiefrot. Beim Schütteln mit thiophen-haltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine tiefrote Lösung.

Eine Kupferverbindung fällt aus der alkoholischen Lösung des Esters auf Zusatz von Kupferacetatlösung aus. Sie krystallisiert aus Alkohol in grünen undeutlichen Kräställchen. Beim Erhitzen auf über 200° färbt sie sich dunkel und schmilzt bei 220—223°.

0.2179 g Sbst.: 0.4380 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1945 g Sbst.: 15.6 ccm N (15°, 737 mm). — 0.2310 g Sbst.: 0.0310 g CuO.

(C₁₄H₁₃O₄N₂)₂Cu. Ber. C 55.1, H 4.3, N 9.2, Cu 10.4.

Gef. • 54.8, » 4.4, » 9.2, » 10.7.

Leitet man in die trockne Benzollösung des Esters gasförmiges Ammoniak ein, so fällt ein Ammoniumsalz als gelbe, anfangs harzige, beim Stehen krystallinisch werdende Masse aus. In Wasser und Alkohol ist es leicht, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Bei 120—123° schmilzt es unter Gasentwicklung.

Phenylisocyanat addiert den Ester leicht. In einem mit Salzsäure vorbehandelten, gut gereinigten und getrockneten Glasrohr wurde Phenylmethyl-pyrazolon-glyoxylsäureester mit dem Doppelten der auf ein Mol. berechneten Menge Phenylisocyanat eingeschmolzen.

Es trat zunächst im Laufe einer Stunde Lösung ein, der die Abscheidung des Additionsproduktes folgte. Aus Äther krystallisiert es in kleinen farblosen Nadelchen vom Schmp. 97°. Oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung unter Abspaltung von Phenylisocyanat ein, das sich durch seinen scharfen Geruch verrät.

0.1731 g Sbst.: 0.3173 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 729 mm).

C₂₁H₁₉O₅N₃. Ber. C 64.1, H 4.9, N 10.7.

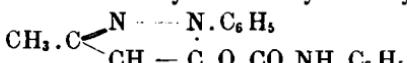
Gef. • 64.4, » 4.9, » 11.1.

Es ist also ein Carbanilid aus gleichen Molekülen des Esters und Phenylisocyanat entstanden. Bei längerem Aufbewahren wird das Produkt gelb und erhöht* seinen Schmelzpunkt.

Übrigens ist auch das Phenyl-methyl-pyrazolon selbst befähigt, sich an das Phenylisocyanat zu addieren.

Mischt man die beiden Substanzen in der beschriebenen Weise, so tritt bald Lösung des Pyrazolons ein, gleichzeitig beginnt aber auch schon das Additionsprodukt auszukrystallisieren. Dieses

Carbanilid des 1-Phenyl-3-methyl-5-oxy-pyrazols



erhält man aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 92—93°.

0.1516 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 711 mm).

C₁₇H₁₅O₂N₃. Ber. C 69.6, H 5.5, N 14.3.

Gef. » 69.6, » 5.5, » 14.6.

Die Substanz ist in Äther sehr leicht, in Wasser nicht löslich. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt der stechende Geruch des Phenylisocyanats auf.

Phenylhydrazin wirkt leicht auf den Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäureester ein, wenn man molekulare Mengen in irgend einem Lösungsmittel mit einander mischt. Aus der ätherischen, mit wenig Alkohol versetzten Lösung z. B. scheidet sich beim Stehen eine aus verfilzten Nadelchen bestehende Krystallmasse ab. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man fast farblose Nadeln vom Schmp. 182—183°. Diese sind das Phenylhydrazon des Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäureesters.

0.1355 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1739 g Sbst.: 23.8 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{20}H_{20}O_3N_4$. Ber. C 65.9, H 5.5, N 15.4.
Gef. » 65.6, » 5.8, » 15.7.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit roter Farbe, die auf Zusatz eines Körnchens Kaliumbichromat in Grün umschlägt.

Neben diesem fast farblosen Phenylhydrazon bildet sich ein gelber, in Blättchen krystallisierender Körper, der schwer zu isolieren ist. Er scheint zum Teil aus einem mit dem vorigen isomeren Ester (Schmp. 186—188°), zum Teil aus der zugehörigen Carbonsäure zu bestehen.

Mit *p*-Brom-phenylhydrazin gibt der Ester ein *p*-Brom-phenylhydrazon, das aus Alkohol in Aggregaten gelblich-weißer Nadeln vom Schmp. 213—214° krystallisiert.

0.1514 g Sbst.: 0.3029 g CO₂, 0.0572 g H₂O, 0.0279 g Br. — 0.1084 g Sbst.: 0.2161 g CO₂, 0.0449 g H₂O, 0.0199 g Br. — 0.2393 g Sbst.: 27.4 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{20}H_{19}O_3N_4Br$. Ber. C 54.2, H 4.3, N 12.6, Br 18.0.
Gef. » 54.6, 54.4, » 4.2, 4.6, » 12.9, » 18.4, 18.4.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure.

Der Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäureester wird leicht verseift — z. B. schon beim Stehenlassen in einer wassergesättigten, ätherischen Lösung. Am schnellsten erhält man die Säure, wenn man den Ester mit Kalilauge kurze Zeit kocht und die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure fällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in kleinen gelblich-weißen Nadeln, die bei 236—238° unter Zersetzung schmelzen.

0.1370 g Sbst.: 0.2930 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 15.6 ccm N (15°, 733 mm).

$C_{19}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 58.5, H 4.1, N 11.4.
Gef. » 58.3, » 4.3, » 11.4.

In Wasser löst sich die Säure schwer mit saurer Reaktion, in Benzol ist sie unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen mit tief grüner, allmählich rot und braun werdender Farbe aufgenommen; bei 200° wird der Oxalsäure-Rest zerstört, und es entsteht die bekannte Sulfonsäure des Phenyl-methyl-pyrazolons¹⁾.

Wenn man die Säure mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Anilin verreibt und das sich von selbst erwärmende Gemenge allmählich auf 150° erhitzt, so spalten sich Wasser und Kohlendioxyd ab. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung und dem Erkalten wurde die braune Masse mit siedendem Benzol behandelt. Dabei blieb eine geringe Menge einer schwer löslichen, bei 173° schmelzenden, gelblichen Substanz zurück. Aus der Benzollösung krystallisiert das Anilidoderivat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-aldehyds in Nadeln vom Schmp. $151-152^\circ$, die eine schöne, grünstichig gelbe Farbe haben.

0.1419 g Sbst.: 0.3830 g CO_2 , 0.0736 g H_2O . — 0.1613 g Sbst.: 22.6 ccm N (24° , 734 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3$. Ber. C 73.6, H 5.5, N 15.2.
Gef. » 73.6, » 5.8, » 15.6.

Mischt man alkoholische Lösungen molekularer Mengen der Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäure und Phenylhydrazin, so krystallisiert nach einiger Zeit das Phenylhydrazon in fast farblosen Nadeln, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. Schmp. $205-206^\circ$.

0.1249 g Sbst.: 0.2937 g CO_2 , 0.0566 g H_2O . — 0.2156 g Sbst.: 0.5102 g CO_2 , 0.1003 g H_2O . — 0.1390 g Sbst.: 21 ccm N (22° , 743 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N_4$. Ber. C 64.3, H 4.8, N 16.7.
Gef. » 64.1, 64.5, » 5.1, 5.2, » 17.1.

Die Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zugabe eines Körnchens Kaliumbichromat tief grün. Mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas kann man das oben beschriebene Phenylhydrazon des Esters erhalten²⁾.

1-Phenyl-3-methyl-4-methylen-5-pyrazolon,
 $C_6H_5.N-CO.C=CH_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad N=C(CH_3)$

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure wurde mit Äthyl- oder Methylalkohol im Rohr 1 Stunde auf $160-180^\circ$ er-

¹⁾ Möllenhof, B. 25, 1941 [1892].

²⁾ Eine gelbe isomere Verbindung ist in der Dissertation von P. Kurtz (Tübingen 1912) beschrieben.

bitzt. Das Rohr öffnete sich mit beträchtlichem Druck (CO_2), das Ausgangsmaterial war völlig verschwunden, dafür waren aus der alkoholischen Lösung tief orangegelbe Nadeln auskristallisiert.

Diese sind das Methylenderivat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons, das schon Pellizzari auf andrem Wege erhalten hat. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt die Substanz bei 179—180°.

0.1469 g Sbst.: 0.3795 g CO_2 , 0.0726 g H_2O . — 0.1534 g Sbst.: 20.8 ccm N (18°, 730 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 70.9, H 5.4, N 15.0.
Gef. » 70.5, » 5.5, » 15.3.

Aus der Mutterlauge dieser Substanz konnte eine kleine Menge eines farblosen Körpers gewonnen werden, der bei 280° noch nicht schmolz und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag gab. Eine nähere Untersuchung ist wegen der geringen Menge und der starken Beimengung harziger Nebenprodukte unterblieben.

1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester.

Die Kondensation von Oxalester mit 1.3-Diphenyl-5-pyrazolon¹⁾ wurde in gleicher Weise angesetzt, wie es oben beim Phenylmethyl-pyrazolon beschrieben ist. Es entstand eine Lösung, die durch einen nebenher gebildeten Farbstoff tiefrot gefärbt war und aus der sich selbst nach mehrtägigem Stehen nichts ausschied. Auf Zusatz von Ligroin fällt die Kaliumverbindung des Kondensationsproduktes als halbfeste, rote Masse nieder. Sie ließ sich durch Behandeln mit Äther zwar in krystallinische Form bringen, aber nicht völlig reinigen. Ganz ebenso ist das Ergebnis, wenn man als Kondensationsmittel alkoholfreies Natriumäthylat in ätherischer Suspension anwendet. Die im Rohzustande ausgefällte Kalium- bzw. Natriumverbindung ist noch durch den roten Farbstoff verunreinigt. In Wasser und Alkohol sind beide Salze sehr leicht und mit neutraler Reaktion, in Äther und Benzol fast nicht löslich. Beim Versetzen der roten, wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt unter Entfärbung der Flüssigkeit ein gelbliches Öl aus, das in Berührung mit wenig Äther erstarrt und sich beim Ausschütteln mit größeren Mengen Äther löst. Beim Einengen krystallisiert der 1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester in gelblich-weißen, glänzenden, prismatischen Nadeln, die sich auch aus Ligroin (Sdp. ca. 70°) umkristallisieren lassen. Schmp. 108—109°.

0.1237 g Sbst.: 0.3080 g CO_2 , 0.0553 g H_2O — 0.2840 g Sbst.: 20.9 ccm N (17°, 734 mm).

¹⁾ Knorr, B. 20, 2546 [1887].

$C_{19}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 67.9, H 4.8, N 8.3.
Gef. » 67.9, » 5.0, » 8.4.

Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Äther und Ligroin etwas schwerer löslich. Sie hat sauren Charakter und wird von Sodalösung aufgenommen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tiefrot. Beim Schütteln einer Probe mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophen-haltigem Benzol entsteht eine rote, bald tiefviolettt werdende Lösung. Eine Verseifung des Esters gelang selbst beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht.

Eine Kupferverbindung erhält man auf Zusatz von Kupferacetatlösung zu der konzentrierten, alkoholischen Lösung. Aus Benzol mehrfach umkristallisiert, bildet sie ein dunkelgrünes, kristallinisches Pulver, das bei ca. $245-246^{\circ}$ unter Zersetzung schmilzt.

0.1728 g Sbst.: 0.0180 g CuO.

$(C_{19}H_{15}O_4N_2)_2Cu$. Ber. Cu 8.6. Gef. Cu 8.4.

Phenylhydrazone des 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureesters.

Wenn man die Lösung des Esters in Chloroform oder in Methylalkohol mit der auf 1 Mol. berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt, so krystallisiert bald ein farbloses Phenylhydrazon in feinen, verfilzten Nadelchen. Sie schmelzen bei $208-209^{\circ}$.

0.1055 g Sbst.: 0.2715 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.1750 g Sbst.: 20.2 ccm N (17.5°, 739 mm).

$C_{23}H_{22}O_3N_4$. Ber. C 70.4, H 5.2, N 13.1.

Gef. » 70.2, » 5.5, » 13.2.

Beim Umkristallisieren dieser Substanz aus siedendem Alkohol entstehen hellgelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. $204-205^{\circ}$. Sie entstehen auch unmittelbar, wenn man den Ester in Benzollösung mit Phenylhydrazin reagieren lässt.

0.1204 g Sbst.: 0.3123 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — 0.2623 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 731 mm).

$C_{25}H_{22}O_3N_4$. Ber. C 70.4, H 5.2, N 13.1.

Gef. » 70.7, » 5.4, » 13.0.

Die Unterschiede dieser anscheinend isomeren Verbindungen im Schmelzpunkt sind nicht groß, in der Farbe etwas deutlicher, bleiben beim Aufbewahren aber bestehen. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung geben beide dieselbe rote Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich orangefarbt auf, auf Zusatz eines Körnchens Kaliumbichromat wird die Lösung tiefgrün.

1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester.

Das Pyrazolon aus *p*-Tolyl-hydrazin und Acetessigester¹⁾ kondensiert sich mit Oxalester in gleicher Weise wie das Phenyl-

¹⁾ Knorr, B. 17, 550 [1884].

methyl- und das Diphenyl-pyrazolon. Aus der roten Reaktionsflüssigkeit fällt im Verlaufe einiger Stunden die Kaliumverbindung in Form kugeliger Aggregate feiner gelber Nadeln aus. Sie ist nicht ganz rein, gibt aber in frischem Zustand beim Ansäuern der wässrigen Lösung einen Niederschlag des 1-*p*-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureesters. Dieser krystallisiert aus Ligroin (Sdp. 60—70°) in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 87—88°.

0.2032 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1981 g Sbst.: 18.2 ccm N (17°, 712 mm).

C₁₅H₁₆O₄N₂. Ber. C 62.5, H 5.6, N 10.1.

Gef. » 62.4, » 5.6, » 10.1.

Reaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tiefrot; mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophen-haltigem Benzol rot, dann violett.

1-*p*-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure.

Aus der Kaliumverbindung des Esters entsteht beim Lösen in Wasser und Ansäuern neben dem freien Ester meist eine größere oder geringere Menge von der freien Säure, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Ligroin leicht von dem ersten trennen lässt. Aus dem Ester kann man sie durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Zersetzung des dabei in farblosen Blättchen ausfallenden Kaliumsalzes darstellen. Die Säure scheidet sich in farblosen, verfilzten Nadelchen aus. Durch aufeinander folgendes Umkristallisieren aus Benzol und gewöhnlichem (verdünntem) Alkohol wird sie gereinigt und schmilzt bei 218—219°.

0.1297 g Sbst.: 0.2862 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1681 g Sbst.: 16.0 ccm N (18°, 724 mm).

C₁₂H₁₂O₄N₂. Ber. C 60.0, H 4.6, N 10.8.

Gef. » 60.2, » 5.0, » 10.7.

Mit Alkohol und Chlorwasserstoff kann wieder der Ester dargestellt werden. Da man beim Zersetzen der Kaliumverbindung manchmal beträchtliche Mengen Säuren als erstes faßbares Produkt erhält, so muß man in diesem Fall sich den Ester durch nachträgliche Veresterung verschaffen.

Phenylhydrazone des 1-*p*-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureesters.

Der Tolyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäureester gibt — in Chloroform oder Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin vermischt — ein Gemenge fast farbloser Nadeln und gelber Blättchen. Die ersten lassen sich durch zweimaliges Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol rein darstellen. Schmp. 195—196°.

0.1559 g Sbst.: 0.3828 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 20.1 ccm N (22°, 720 mm).

C₂₁H₂₂O₃N₄. Ber. C 66.6, H 5.9, N 14.8.

Gef. » 67.0, » 6.1, » 14.7.

Das tief gelbe Produkt erhält man rein auf etwas umständlichere Art. Das ursprüngliche Gemenge wird in warmem Chloroform gelöst und die Lösung unter Vermeidung jeder Erschütterung offen stehen gelassen. An der Oberfläche erscheinen dann allmählich die derben, gelben Krystallchen, die man vorsichtig abschöpft und abpreßt. Schmp. 209—210°.

0.1500 g Sbst.: 0.3653 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 723 mm).

C₂₁H₂₂O₃N₄. Ber. C 66.6, H 5.9, N 14.8.

Gef. » 66.4, » 5.6, » 14.4.

Phenylhydrazon der 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure.

Zu einer warmen, gesättigten Benzollösung der Tolyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäure wird die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugegeben. Sehr bald beginnt die Ausscheidung farbloser, haarfeiner Nadelchen, die nach dem Abwaschen mit Äther den Schmp. 201—202° zeigen, offenbar ein Phenylhydrazin-Salz.

0.1514 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 716 mm).

C₁₉H₂₀O₄N₄. Ber. C 61.9, H 5.5, N 15.2.

Gef. » 62.5, 62.5, » 6.0, 5.1, • 15.6.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung rot, konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumbichromat geben keine Farbreaktion.

In Sodalösung wie in wäßrigem Ammoniak ist die Substanz löslich.

Beim Umkristallisieren aus viel heißem Alkohol entsteht daraus unter Abspaltung von Wasser das Phenylhydrazon, das in flachen, gebogenen, an der konkaven Seite gesägten Krystallblättchen von gelber Farbe krystallisiert. Schmp. 217°.

0.1355 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0681 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 22.2 ccm N (23°, 708 mm).

C₁₉H₁₈O₃N₄. Ber. C 65.1, H 5.2, N 16.0.

Gef. » 65.0, » 5.6, • 16.3.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz gelb, mit einer Spur Kaliumbichromat geht die Farbe in Tiefgrün über. Ein Isomeres konnte nicht aufgefunden werden.

Diphenylhydrazon des 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-glyoxylsäureesters.

Das unsymmetrische Diphenylhydrazin gibt mit dem Tolyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäureester ein gelbes Kondensationsprodukt, das aus Alkohol oder Benzol in kleinen Prismen vom Schmp. 137—138° krystallisiert.

0.1469 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 711 mm).

C₂₇H₂₆O₃N₄. Ber. C 71.3, H 5.8, N 12.4.
Gef. • 71.5, • 5.8, • 12.6.

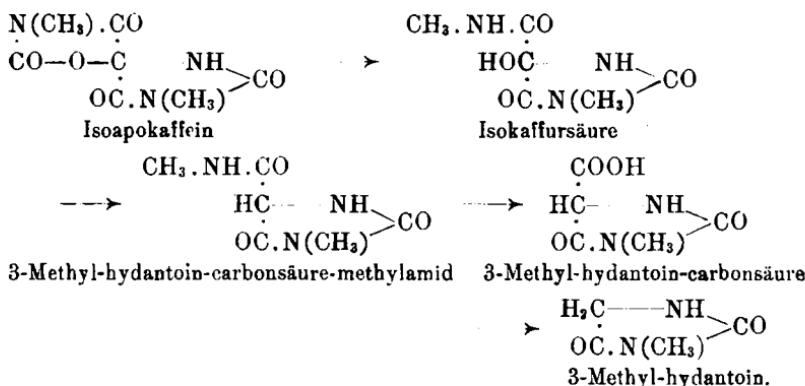
Ein Isomeres ist in diesem Falle nicht gefunden worden.

486. Heinrich Biltz: Isoapokaffein.

[Nach Versuchen der Hrn. Dr. Paul Krebs und Dr. Karl Strufe.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1913.)

Bei der Oxydation von Kaffein, von 8-Chlor-kaffein oder 1.3.7-Tri-methyl-harnsäure wurde neben 1.7-Dimethyl-kaffolid (Apokaffein) in geringerer Menge ein Isomeres erhalten, das ich Isoapokaffein¹⁾ nannte. Es bildete sich auch bei der Synthese des Apokaffeins aus Dimethyl-alloxan und Methyl-harnstoff. Daß Isoapokaffein in die Klasse der Kaffolide gehört, folgte aus seinem Verhalten beim Kochen seiner wäßrigen Lösung, wobei Kohlendioxyd abgespalten wurde, und aus seiner Fähigkeit, ein Silbersalz zu geben, das mit Methyljodid in 1.3.7-Tri-methyl-kaffolid (Allokaffein) überging. Sein im Folgenden beschriebener Abbau, der hier zunächst in Formeln wiedergegeben sei, beweist, daß Isoapokaffein als 3.7-Dimethyl-kaffolid aufzufassen ist.



Da auch das 1.3-Dimethyl-kaffolid²⁾ bekannt ist, liegen nunmehr sämtliche drei, nach der Formel möglichen Dimethyl-kaffolide vor.

Schwierigkeiten bereitete die Frage: wie entsteht Isoapokaffein aus Kaffein? Ein 3.7-Dimethyl-kaffolid kann bei der Oxydation von

¹⁾ H. Biltz, B. 48, 1618 [1910]. ²⁾ H. Biltz, B. 43, 1593 [1910].