166. Erich Benary: Einige Derivate der Acetyl-tetronsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

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

Vor einiger Zeit habe ich über die α -Acetyl-tetronsäure¹⁾ berichtet, der auf Grund der Synthese die Formel:
$$\text{O} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{array}$$

zukommt. Von Interesse war es, das Verhalten dieser Verbindung, die ein Kohlenstoffatom gleichzeitig mit zwei Carbonyl- und einer Lactongruppe verbunden enthält, gegenüber Ketonreagenzien zu untersuchen. Die Substanz liefert leicht ein Phenylhydrazon, wobei die Carbonylgruppe der Seitenkette in Reaktion tritt. Daß diese dabei und nicht die ringständige Carbonylgruppe angegriffen wird, geht daraus hervor, daß das gleiche Phenylhydrazon unter Ammoniakabspaltung gebildet wird, wenn man das α -Acetyltetronsäure-amid:

$$\text{O} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{C}=\text{C}.\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{array} \text{NH}_2$$
 in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin kocht;

ihm kommt demnach die Formel zu:
$$\text{O} \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CH}-\text{C}.\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{array} \text{N.NH.C}_6\text{H}_5$$

Weiter vermag diese Verbindung mit Phenylhydrazin nicht zu reagieren, die im Ringe befindliche Carbonylgruppe läßt sich damit nicht nachweisen, ein Verhalten, das wohl nicht anders als auf sterische Ursachen zurückgeführt werden kann. In analoger Weise liefert die α -Acetyltetronsäure ein Semicarbazon, Oxim und Hydrazon. Bemerkenswert ist die saure Natur des Phenylhydrazons, sowie des Semicarbazons und Hydrazons. Diese Substanzen reagieren gegenüber Lackmus sauer und lösen sich in Soda und Ammoniak. Diese Eigenschaft verdanken sie dem zwischen zwei Carbonylgruppen befindlichen Wasserstoffatom, das allgemein derart konstituierten, cyclischen Verbindungen, wie z. B. der Tetrinsäure, saure Natur verleiht. Ebenso besitzt das früher beschriebene α -Acetyltetronsäure-anilid²⁾ saure Eigenschaften. Seine Lösungen reagieren neutral, von Soda oder Ammoniak wird es nicht aufgenommen, dagegen leicht von verdünnter Natronlauge, aus der es durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird. Um dieses Verhalten zu erklären, muß man annehmen, daß das Anilid gegenüber Alkalilauge als Anil der Ketoform der Acetyltetronsäure:
$$\text{CO}-\text{CH}.\text{C}.\text{CH}_3 \\ \text{O}.\text{CH}_2.\text{CO} \end{array} \text{N.C}_6\text{H}_5$$
 reagiert, dessen saure Natur, wie die des Phenylhydrazons verständlich ist.

¹⁾ Diese Berichte 42, 3912 [1909]. ²⁾ loc. cit.

Da 1.3-Diketone allgemein zur Bildung von Pyrazolderivaten mit Phenylhydrazin befähigt sind, so war das Gleiche auch für die Acetyltetronsäure zu erwarten. Der Ringschluß erfolgt in diesem Falle außerordentlich schwer; es gelingt aber, das Phenylhydrazon unter Wasserabspaltung in ein Pyrazolderivat überzuführen, dem die Formel I zukommt. Dieses Lacton geht beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Aufspaltung des Lactonringes in eine Carbonsäure (Formel II) über, deren Konstitution auf Grund der Oxydierbarkeit zu der bekannten 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbonsäure¹⁾ feststeht. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur spaltet die Alkoholcarbonsäure Kohlendioxyd ab und liefert einen Alkohol des Phenylpyrazols von der Formel III. Die gleiche Reaktionsfolge hat sich mit dem Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon der Acetyltetronsäure nicht realisieren lassen.

Experimentelles.

α -Acetyltetronsäure-phenylhydrazon.

Erwärmt man die α -Acetyltetronsäure in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Phenylhydrazon krystallinisch, bisweilen auch anfangs ölig aus. Es löst sich in den meisten organischen Solvenzien schwer; aus Methylalkohol krystallisiert es in farblosen, harten, scheinbar rhombischen Krystallen, die bei 162–163° unter Zersetzung schmelzen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt, die Färbung verschwindet jedoch sofort beim Umschütteln. Löst man die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure und fügt etwas Eisenchlorid hinzu, so tritt eine blauviolette Färbung auf.

0.1682 g Sbst.: 18.0 ccm N (23°, 751 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 12.07. Gef. N 12.03.

Das Phenylhydrazon läßt sich in wäßrig-alkoholischer Lösung ziemlich scharf mit Phenolphthalein als Indicator titrieren.

0.1626 g Sbst. erforderten 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. (Ber. 7.02 ccm.)

1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-4-carbonsäure-lacton (Formel I, s. oben).

Kocht man das Phenylhydrazon mit viel trockenem Äther unter Zusatz von etwas Acetylchlorid längere Zeit am Rückflußkühler, verdampft das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und

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

gießt die Flüssigkeit in Sodalösung, so bleibt ein krystallinisches Produkt ungelöst, das, aus Holzgeist umkrystallisiert, feine, farblose Nadeln bildet, die bei 151—152° schmelzen. Dieselbe Verbindung wird beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Phenylhydrazons unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure gewonnen; dabei bleibt aber der größte Teil des Ausgangsproduktes unverändert. Am meisten empfiehlt sich, das Hydrazon mit der 10-fachen Menge Amylalkohol und der molekularen salzsauren Phenylhydrazins einige Zeit zum Sieden zu erhitzen. Die beim Erkalten auskrystallisierende, braun gefärbte Masse wird abgesaugt und mit Äther, Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen. Das gereinigte Kondensationsprodukt löst sich mäßig in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform, nicht in kaltem Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien.

0.1397 g Sbst.: 0.3451 g CO₂, 0.0597 g H₂O. — 0.1598 g Sbst.: 18.1 ccm N (21°, 757 mm).

C₁₂H₁₀O₂N₂. Ber. C 67.25, H 4.72, N 13.08.

Gef. » 67.37, » 4.78, » 13.10.

1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-4-carbonsäure (Formel II auf S. 1066).

Kocht man das eben beschriebene Pyrazolderivat mit überschüssigem methylalkoholischem Kali ¼ Stunde lang und verdampft den Alkohol, so löst sich der Rückstand klar in Wasser; beim Ansäuern fällt eine Säure als voluminöser Niederschlag krystallinisch aus. Aus starker Essigsäure erhält man sie in feinen Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen bei 212° sich zersetzen.

0.1528 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1663 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₂. Ber. C 62.03, H 5.22, N 12.07.

Gef. » 61.97, » 5.15, » 12.14.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure fällt das schwer lösliche Silbersalz krystallinisch aus.

0.1980 g Sbst.: 0.0632 g Ag.

C₁₂H₁₁O₃N₂Ag. Ber. Ag 31.83. Gef. Ag 31.92.

Löst man die Säure in Alkali, fügt die gleiche Gewichtsmenge Kaliumpermanganat hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so tritt Oxydation ein. Man zerstört noch vorhandenes Permanganat durch etwas Alkohol, filtriert vom ausgeschiedenen Braunstein ab und dampft das Filtrat ein. Beim Ansäuern fällt eine Säure in kleinen Nadeln aus, die aus heißem Wasser gereinigt bei 201° schmolz. Sie erwies sich als identisch mit der zu erwartenden 1-Phenyl-

3-methyl-pyrazol-4.5-dicarbonssäure¹⁾ vom Schmp. 202—203°. Bei der Destillation gab sie die bei 192—193° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-4-carbonsäure.

1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol
(Formel III auf S. 1066).

Die 1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethyl-pyrazol-4-carbonsäure spaltet beim Erhitzen auf 250° Kohlensäure ab. Nach beendeter Gasentwicklung erstarrt der braun gefärbte Rückstand beim Erkalten krystallinisch. Er wurde mit Äther und Soda gewaschen und aus Äther umkrystallisiert. Daraus scheidet sich der Alkohol in kleinen Plättchen ab, die bei 116—117° schmelzen.

0.1551 g Sbst.: 0.3973 g CO₂, 0.3973 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 20.0 ccm N (20°, 768 mm).

C₁₁H₁₂ON₂. Ber. C 70.16, H 6.44, N 14.89.

Gef. » 69.87, » 6.36, » 14.83.

Die Verbindung löst sich schwer in Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, nicht in kaltem Wasser.

α -Acetyltetronsäure-semicarbazon.

1 g α -Acetyltetronsäure-amid wurde mit *n*-Natronlauge verseift, mit Essigsäure neutralisiert und 0.8 g Semicarbazidchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Semicarbazon als starker, weißer Niederschlag aus. Es krystallisiert aus heißem Wasser in weichen, verfilzten Nadeln, die bei 212—213° unter Zersetzung schmelzen.

0.1196 g Sbst.: 22.1 ccm N (19°, 756 mm).

C₇H₉O₄N₃. Ber. N 21.11. Gef. N 21.21.

Das Semicarbazon löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Von Soda- und Ammoniakflüssigkeit wird es leicht aufgenommen und beim Ansäuern der Lösungen wieder unverändert ausgeschieden.

α -Acetyltetronsäure-oxim.

α -Acetyltetronsäure wurde in der erforderlichen Menge *n*-Natronlauge gelöst und salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser hinzugefügt. Nach 24 Stunden ist die Lösung zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Nach Zugabe von etwas Schwefelsäure wurde das Ausgeschiedene abfiltriert und aus warmem Wasser umkrystallisiert; daraus setzt sich das Oxim in weichen Nadeln ab, die, im Exsiccator getrocknet, unscharf schmelzen, da sie noch Krystallwasser enthalten. Dieses entweicht beim Erhitzen im Dampftrockenschrank.

0.2470 g Sbst. verloren 0.0258 g H₂O.

C₆H₇O₄N + H₂O. Ber. H₂O 10.29. Gef. H₂O 10.36.

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

Das wasserfreie Oxim schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 149–150°.

0.1546 g Sbst.: 12.1 ccm N (23°, 753 mm).

$C_6H_7O_4N$. Ber. N 8.92. Gef. N 8.83.

Die Substanz löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem schwer in Äther und leicht in Alkohol. Die wäßrige oder alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

α -Acetyltetronsäure-hydrazon.

α -Acetyltetronsäure reagiert, in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat, in geringem Überschuß zusammengebracht, unter ziemlich starker Erwärmung. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung feiner Nadeln, die nach 24 Stunden vollendet ist. Aus Methylalkohol krystallisiert, bildet das Hydrazon farblose, weiche Nadeln, die bei 186–187° unter Bräunung schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung gibt, mit Eisenchlorid versetzt, eine blaugrüne Färbung. Gegen Lackmus reagiert das Hydrazon schwach sauer; es reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen.

0.1428 g Sbst.: 21.9 ccm N (16°, 767 mm).

$C_6H_8O_3N_2$. Ber. N 17.95. Gef. N 18.05.

Beim Schütteln mit Benzaldehyd liefert die salzsaure Lösung des Hydrazons die Benzylidenverbindung als voluminösen Niederschlag. Sie krystallisiert aus Alkohol in weichen, farblosen, verfilzten Nadeln, die bei 212–213° unter Bräunung und vorhergehendem Erweichen schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Solvenzien, sowie in Wasser ist die Substanz schwer löslich.

0.1405 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{13}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 11.48. Gef. N 11.70.

α -Acetyltetronsäure-ketazin.

Das Ketazin entsteht leicht aus Acetyltetronsäure und Hydrazin bei Gegenwart von Säure. Vermischt man eine Lösung von Acetyltetronsäure mit einer von Hydrazinchlorhydrat, so scheidet sich binnen kurzem ein gelbgrün gefärbtes Krystallpulver ab. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in gelbgrünen Nadelchen, die gegen 225° sich zersetzen. In Alkohol, Äther, Eisessig und kaltem Wasser ist er schwer löslich. Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften.

0.1620 g Sbst.: 0.3061 g CO_2 , 0.0637 g H_2O . — 0.1747 g Sbst.: 14.7 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{12}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 51.40, H 4.34, N 10.00.

Gef. „ 51.53, „ 4.40, „ 9.96.