

die Acetaldehydmenge nicht geringer, als nach 3 Stunden, geworden ist. Jedoch zeigt dieses Resultat gerade, daß der Acetaldehyd schon nach 3 Stunden fast oder ganz zu Acetaldol kondensiert ist. Damit, steht in Übereinstimmung, daß während der letzten 3 Stunden keine Vermehrung der Cannizzaroschen Reaktion eintritt.

Die Untersuchung wird, besonders hinsichtlich der Kondensation des Acetaldehyds und Acetons, fortgesetzt.

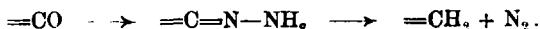
Alkylierung von Pyrazolonen mittels Natriumalkoholat;

von Ludwig Wolff† und Ernst Thielepape.

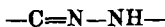
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingelaufen am 7. März 1920.)

Das Wesentliche der früher in diesen Annalen von dem einen von uns mitgeteilten **Methode zum Ersatze des Sauerstoffatoms der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff¹⁾** ist die Stickstoffabspaltung aus den Hydrazonen durch Erhitzen mit Natriumäthylat:



Die Anwendung dieses Verfahrens auf Pyrazolone, deren Kern ja ebenfalls die Atomgruppierung der Hydrazone

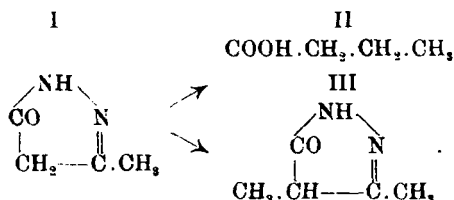


enthält, ergibt, wie erwartet, Stickstoffabspaltung unter Sprengung des Fünferinges. Daneben läuft noch eine zweite Reaktion, über die eine besondere Mitteilung in Aussicht gestellt wurde.¹⁾ Unsere Untersuchung hat

¹⁾ Wolff, diese Annalen 394, 86 (1912).

gezeigt, daß Natriumalkoholate auf Pyrazolone alkylierend wirken.

Aus 3-Methylpyrazolon (I) bildete sich durch Erhitzen mit Natriummethylat n-Buttersäure (II) und 3,4-Dimethylpyrazolon (III):

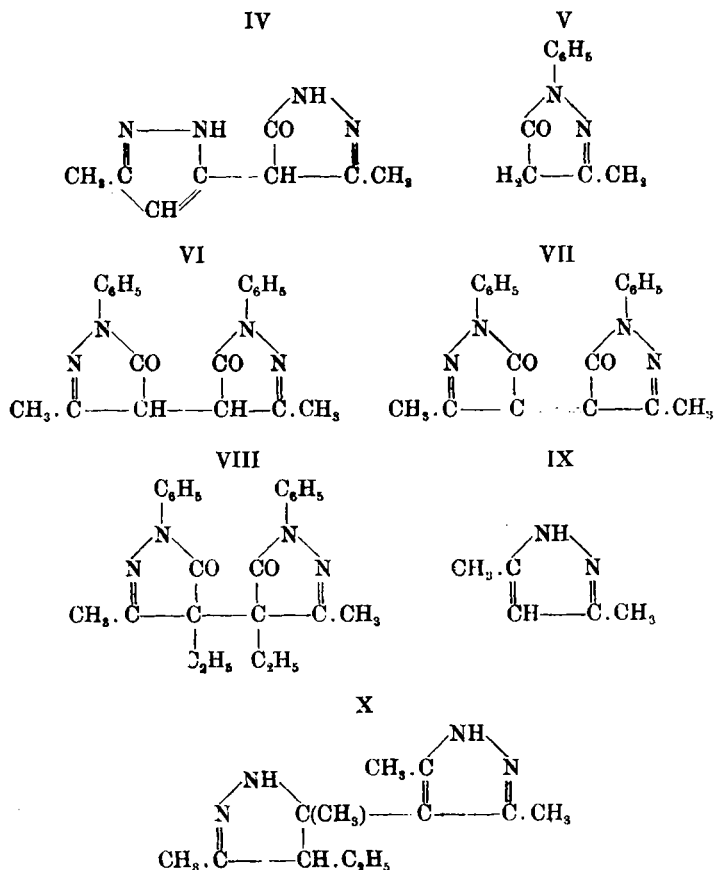


In diesem Falle wurde die Umsetzung quantitativ verfolgt. Durch 15stündiges Erhitzen auf 220° und hierauf weiteres 9stündiges Erhitzen auf 250° wurden 41 Proz. des Ausgangsmaterials zu Buttersäure abgebaut. 39 Proz. verwandelten sich in das methylierte Pyrazolon.

Durch Wahl der Temperaturen hat man es in der Hand, Spaltung oder Alkylierung vorwiegen zu lassen. Das 3-Methylpyrazolon wird durch vielstündige Einwirkung eines Alkoholats bei 230° nahezu vollständig in ein 3-Methyl-4-alkylpyrazolon verwandelt. Wir haben auf diese Weise ein Wasserstoffatom der Methylen-Gruppe durch Methyl, Äthyl und Propyl ersetzt. Mit steigender Temperatur tritt die Alkylierung zurück zugunsten der Aufspaltung des Ringes unter Bildung von Buttersäure.

Es ist wichtig, ganz wasserfreies Alkoholat zu verwenden. Denn ein Versuch mit Propylat, das aus Propylalkohol „Kahlbaum“ ohne vorheriges Destillieren über Natrium bereitet wurde, ergab keine Propylierung, sondern eine Verknüpfung zweier Pyrazolkerne zu dem von Stollé¹⁾ beschriebenen Pyrazolylpyrazolon vom Schmelzp. 259° (Formel IV).

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3023 (1904).



Das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon (V) wurde äthylirt allerdings nur als Bisverbindung der Formel (VIII) isoliert. Erfolgte die Einwirkung des Natriumäthylats bei niedriger Temperatur, so entstand die Bisverbindung des 1-Phenyl-3-methylpyrazolons (VI), die zu dem Knorr'schen Pyrazolblau (VII) oxydiert werden konnte.

Dagegen war beim 3,4-Dimethylpyrazolon (III) keine nennenswerte Einwirkung des Natriumäthylats festzustellen. Eine abermalige Alkylierung des 3,4-disubstituierten Pyrazolons war also unter den unten beschriebenen Bedingungen nicht zu erreichen. Eine Auf-

spaltung des Ringes schien nur in geringem Maße eingetreten zu sein. Der Inhalt des Einschlußrohres roch nämlich beim Ansäuern schwach nach einer Fettsäure.

Die Untersuchung wurde auf ein Pyrazol ausgedehnt. Aus dem 3,5-Dimethylpyrazol (IX) entstand in kleiner Menge ein Körper, der wahrscheinlich die einfach äthylierte Bisverbindung (X) dieses Pyrazols ist.

Versuche.

Methylierung und Spaltung des 3-Methylpyrazolons (I) durch Natriummethylat.

5 g Methylpyrazolon werden mit Methylatlösung, bereitet aus 2 g Na und 20 ccm absolutem Methylalkohol 15 Stunden auf 220° und danach 9 Stunden auf 250° erhitzt. Der farblose Rohrinhalt nahm nach dem Öffnen (Druck!) eine rötliche Färbung an. Er wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, und ein Teil abdestilliert. Das Destillat roch nach Ammoniak. Die zurückgebliebene, von wenig anorganischer Substanz abfiltrierte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Violettfärbung von Trapaeolinpapier versetzt. Es fiel 1,0 g eines weißen Körpers vom Schmelzp. 267 bis 268° aus, der sich als das bekannte 3,4-Dimethylpyrazolon (III) erwies (s. u.).

Die gelblich rote Mutterlauge roch stark nach Fettsäure. Diese wurde mit Wasser überdestilliert und in geschlämmtem Calciumcarbonat aufgefangen. Das Filtrat vom überschüssigen Calciumcarbonat hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade 2,2 g des Calciumsalzes der normalen Buttersäure.

Die nach dem Abtreiben der Buttersäure eingeeengte Lösung lieferte nach dem Abstumpfen mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion eine zweite Krystallabscheidung (Schmelzp. 267—268°). Die letzten Reste wurden mit Alkohol aus dem gepulverten Rückstand der

neutralen Lösung ausgezogen. Es wurden insgesamt 2,3 g Dimethylpyrazolon gewonnen, das sind 39 Proz. der Theorie. — 41 Proz. des Ausgangsmaterials waren zu Buttersäure abgebaut worden.

Charakterisierung der Buttersäure. Das Calciumsalz war in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (Unterschied von der Isobuttersäure!). Das aus dem Calciumsalz bereitete Silbersalz wurde analysiert.

0,0958 g gaben 0,0530 Ag.		
Ber. für $C_4H_7O_2Ag$		Gef.
Ag	55,38	55,33

Zur Entscheidung der Frage, ob die flüchtige Säure nur aus Buttersäure bestehe, wurde auch aus der Mutterlauge des Calciumsalzes durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt.

0,0912 g gaben 0,0506 Ag.		
Ber. für $C_4H_7O_2Ag$		Gef.
Ag	55,38	55,49

Es ist also nur Buttersäure entstanden. α -Methylbuttersäure, die durch Aufspaltung des während der geschilderten Umsetzung entstandenen Dimethylpyrazolons sich hätte bilden können, liegt nicht vor.

Charakterisierung des 3,4-Dimethylpyrazolons (III). Das disubstituierte Pyrazolon kommt aus heißem Wasser (1 g in 80 ccm) in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 267 bis 268°. In der Literatur wird der Schmelzpunkt des Dimethylpyrazolons zu 249°¹⁾, 256°²⁾ und 268°³⁾ angegeben. Ein Vergleichspräparat aus Methylacetessigester und Hydrazinhydrat bestätigte indes den Schmelzp. 267—268°.

0,1166 g gaben 24,9 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.		
Ber. für $C_6H_8ON_2$		Gef.
N	25,02	25,01

¹⁾ v. Rothenburg, Journ. prakt. Chem. 52, 40 (1895).

²⁾ Bonveault und Bongert, Bull. soc. chim. [3] 27, 1103 (1902).

³⁾ Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2834 (1904).

Äthylierung des 3-Methylpyrazolons (I) durch Natriumäthylat.

5 g Methylpyrazolon wurden mit Äthylat (2 g Na) 8 Stunden auf 210° und nach Ablassen des Druckes weitere 8 Stunden auf 215° erhitzt. Bei der gleichen Aufarbeitung wie im vorigen Versuch wurden in mehreren Krystallisationen 6,0 g 3-Methyl-4-äthylpyrazolon vom Schmelzp. 228° erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser und aus 80prozentigem Alkohol blieb der Schmelzp. 229°. Entgegen abweichenden Literaturangaben¹⁾ zeigte auch ein Präparat aus Äthylacetessigester und Hydrazinhydrat den Schmelzp. 229°.

0,2134 g gaben 0,4466 CO₂ und 0,1512 H₂O.

0,1892 g „ 36,3 ccm Stickgas bei 14° u. 748 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₁₀ ON ₂	Gef.
C	57,10	57,08
H	7,99	7,92
N	22,22	22,46

In der beschriebenen Weise wurden 0,3 g Calciumsalz einer flüchtigen Säure (Buttersäure) gewonnen.

Propylierung des 3-Methylpyrazolons (I) durch Natriumpropylat.

2,5 g Methylpyrazolon wurden mit Propylatlösung (1,5 g Na in 19 ccm absolutem Propylalkohol) 22 Stunden auf 220—230° erhitzt. Es wurden 2,6 g des schon in der Literatur beschriebenen²⁾ 3-Methyl-4-propylpyrazolons vom Schmelzp. 206—207° erhalten.

0,2344 g gaben 40,7 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

	Ber. für C ₇ H ₁₁ ON ₂	Gef.
N	20,00	20,01

Beim Ansäuern des Rohrinhaltes war ein schwacher Geruch nach Fettsäure aufgetreten.

Es ist wichtig, ganz wasserfreien, d. h. frisch über Natrium destillierten Propylalkohol zu verwenden. Denn

¹⁾ Locquin gibt 190° an; Compt. rend. 135, 110 (1902); derselbe Bull. soc. chim. [3] 31, 593, 761 (1904).

²⁾ Locquin, Bull. soc. chim. [3] 31, 761 (1904).

ein Versuch mit Propylalkohol „Kahlbaum“ ergab nur das von Stollé beschriebene¹⁾ Pyrazolyipyrazolon vom Schmelzpunkt 259° (IV). Bei gleicher Aufarbeitung wie oben wurden aus 10 g Methylpyrazolon 9,5 g der Verbindung vom Schmelzpt. 259° erhalten, die auch nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Tierkohle schwach gelb gefärbt blieb.

0,1784 g gaben 0,3525 CO₂ und 0,0902 H₂O.

0,1345 g „ 37,4 ccm Stickgas bei 18° u. 735,5 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ ON ₄	Gef.
C	53,92	53,89
H	5,66	5,66
N	31,47	31,56

Die Mutterlauge der Krystalle war kirschrot gefärbt und zeigte einen eigenartigen Geruch. In ihr konnte durch Reduktion mit Fehlingscher Lösung und Bildung von Benzalazin (Schmelzp. 92—93°) Hydrazin nachgewiesen werden.

3,4-Dimethylpyrazolon (III) und Natriumäthylat.

5 g Dimethylpyrazolon wurden mit Äthylatlösung (2 g Na) 22 Stunden auf 260° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich Druck und eigenartiger Geruch. Wie oben wurden insgesamt 4 g Krystalle vom Schmelzpunkt 265° gewonnen, die sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwiesen.

0,0965 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₈ ON ₄	Gef.
N	25,02	25,09

Beim Ansäuern wurde der schwache Geruch nach einer Fettsäure wahrgenommen.

Bildung der Bisverbindung aus 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und Äthylierung durch Natriumäthylat.

Bei 10stündigem Erhitzen von 5 g des sogenannten technischen Pyrazolons (V) auf 170—190° bildete sich als Krystallabscheidung an den Wandungen des Ein-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3023 (1904).

schlußrohres das von Knorr beschriebene¹⁾ Bisphenyl-methylpyrazolon der Formel VI. Es war bei 300° noch nicht geschmolzen und konnte mit Eisenchlorid nach Angaben von Knorr¹⁾ oder auch durch Oxydation mit Natriumnitrit in Pyrazolblau (VII) übergeführt werden.

Nach der oben gegebenen Aufarbeitung des Rohrinhaltes schied sich beim Abstumpfen mit Salzsäure ein Öl ab, das mit Äther gesammelt wurde und in Natronlauge und Salzsäure löslich war. Nach mehrtägigem Stehen schied die Ätherlösung Krystalle der ebenfalls von Knorr beschriebenen²⁾ äthylierten Bisverbindung des Phenylmethylpyrazolons der Formel VIII aus. Ihr Schmelzpunkt war 149—150° (s. u.).

Die Äthylierung des Phenylmethylpyrazolons wird vollständiger bei höherer Temperatur. Das zeigte folgender Versuch: 9 g Pyrazolon gaben nach 7stündigem Erhitzen auf 220° bei gleicher Behandlung wie oben ein Öl, das nach längerem Kochen in alkoholischer Lösung 4 g der äthylierten Bisverbindung vom Schmelzp. 149 bis 150° lieferte.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß bei einem zweiten Versuch, bei dem das Öl erst nach mehrtägigem Stehen mit Alkohol verrieben wurde, neben dem Biskörper in geringer Menge weiße Krystalle vom Schmelzp. 258° gewonnen wurden. Sie lösten sich sowohl in Säure wie in Alkali. Die Konstitution der Verbindung wurde nicht festgestellt.

0,1422 g gaben 0,3786 CO₂ und 0,0719 H₂O.

0,0842 g „ 13,1 ccm Stickgas bei 25° u. 745,5 mm Druck.
Gef.

C 72,61

H 5,66

N 13,35

Der Schmelzp. 149—150° des genannten Biskörpers weicht von dem in der Literatur angegebenen²⁾ ab.

¹⁾ Knorr, diese Annalen 238, 171 (1887).

²⁾ Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2051 (1884).

Doch ergab ein nach der angezogenen Arbeit dargestelltes Vergleichspräparat, sowie dessen Mischprobe mit unserer Verbindung ebenfalls den Schmelzp. 149—150°.

0,1759 g gaben 0,4601 CO₂ und 0,1057 H₂O.

0,1795 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 23° u. 753,5 mm Druck.

Ber. für C₈H₈O₄N₄

Gef.

C 71,61

71,34

H 6,46

6,72

N 13,93

13,76

3,5-Dimethylpyrazol (IX) und Natriumäthylat.

In 3 Röhren wurden 15 g Pyrazol mit Natriumäthylat (2 g Na) 24 Stunden auf 250° erhitzt. Beim Öffnen starker Druck und eigenartiger Geruch. Der vereinigte Rohrinhalt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Mit Wasserdämpfen wurde ein leichtes Öl abgeblasen, das 3 g Ausgangsmaterial in Krystallen ausschied. Der Rest des Öls wurde destilliert und ergab aus einer Fraktion 230—240° Krystalle, deren Pikrat bei 207° schmolz.

Die Hauptmenge der bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen zähen Klumpen löste sich allmählich in Äther. Aus dem ätherunlöslichen Teil wurden durch Alkohol 0,2 g einer Verbindung vom Schmelzp. 253° in weißen Krystallen gewonnen. Die trockene Ätherlösung schied ihrerseits nach mehrtägigem Stehen 0,95 g Krystalle vom Schmelzp. 253° aus. Die anderen Produkte wurden nicht aufgearbeitet.

Die Verbindung vom Schmelzp. 253° ist löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol, Phenol und Mineralsäuren, schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, unlöslich in Äther und Alkalien. — Ihr Pikrat schmilzt bei 224—226° unter Zersetzung.

0,1205 g gaben 0,2890 CO₂ und 0,0973 H₂O.

0,1129 g „ 25,4 ccm Stickgas bei 28° und 748 mm Druck

0,1177 g „ in 19,0 Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,200°.

	Ber. für $C_{12}H_{20}N_4$	Gef.
C	65,46	65,41
H	9,16	9,04
N	25,48	25,43
M	220	230

Die Verbindung stellt wahrscheinlich ein Pyrazolylpyrazol der Formel X dar. Jedoch wurde die Konstitution nicht durch besondere Untersuchungen bewiesen.

(Geschlossen am 26. Mai 1920.)