

19. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chromon-2-carbonsäureester

von J. Schmutz und R. Hirt.

(3. XII. 52.)

*Schönberg & Stolpp*¹⁾ haben vor einiger Zeit nach Einwirkung von Hydrazinhydrat sowohl auf Chromon als auch auf 4-Thio-chromon eine identische Substanz isoliert, welche sie als Chromon-hydrazon ansahen. Später erhielten *Koenigs & Freund*²⁾ aus 2-Methyl-chromon und Hydrazinhydrat eine alkalilösliche Substanz, die sie als 3(5)-o-Oxyphenyl-5(3)-methylpyrazol bezeichneten. Kürzlich bewiesen *Baker, Harborne & Ollis*³⁾ eindeutig, dass die Beobachtung von *Koenigs & Freund*²⁾ richtig ist. Ebenso zeigten die englischen Autoren, dass dem „Chromonhydrazon“ von *Schönberg & Stolpp*¹⁾ die Struktur eines 3(5)-o-Oxyphenylpyrazols zukommen muss. Wir berichten über unsere Resultate mit Chromon-2-carbonsäureester, die im wesentlichen mit den Angaben von *Baker, Harborne & Ollis*³⁾ übereinstimmen.

Die stark exotherme Reaktion von Chromon-2-carbonsäureester (V oder VI) mit überschüssigem Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung ergab eine Substanz mit dem Zersetzungs-Smp. 315–365°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer, in 2-n. NaOH löslich war und eine violette FeCl_3 -Reaktion gab. Auf Grund von UV.-Spektrum (siehe Fig. 1) und Analyse konnte es sich um das 5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazolcarbonsäure-hydrazid (III) handeln. Zum Vergleich haben wir III auf eindeutigem Weg hergestellt: o-Oxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester (I) wurde mit Hydrazinhydrat zum 5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazolcarbonsäure-äthylester (II; UV.-Spektrum: Max. 244 $m\mu$, $\epsilon = 16950$ und 295 $m\mu$, $\epsilon = 7590$; in Äthanol) umgesetzt. Dieser gab mit Hydrazinhydrat das gesuchte 5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazolcarbonsäure-hydrazid (III), welches nach Smp., UV.-Spektrum und Analyse identisch war mit der aus Chromon-2-carbonsäureester erhaltenen Substanz.

Die Bildung des Pyrazolcarbonsäure-hydrazides III verläuft wahrscheinlich nach dem gleichen Reaktionsmechanismus, den *Baker & Butt*⁴⁾ für die Umsetzung von Benzylamin mit 3-Acetyl-2-methyl-chromon aufstellten. In unserem Fall lagert sich also zuerst ein Mol Hydrazinhydrat an die 2,3-Doppelbindung des Chromon-2-carbonsäureesters, worauf ein zweites Mol Hydrazinhydrat mit der Estergruppe in Reaktion tritt. Es scheint uns unwahrscheinlich, dass sich als Zwischenprodukt zuerst das Pyrazolidonderivat VII bildet (siehe S. 133).

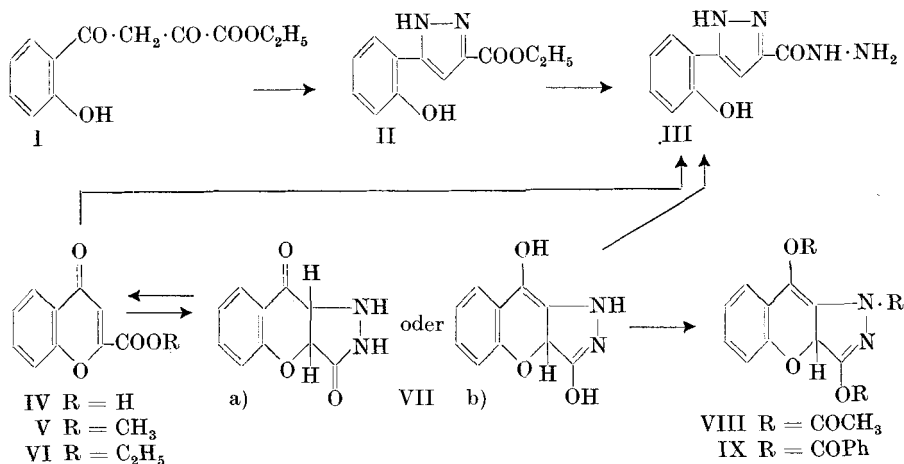
1) *A. Schönberg & Th. Stolpp*, B. **63**, 3102 (1930).

2) *E. Koenigs & J. Freund*, B. **80**, 143 (1947).

3) *W. Baker, J. B. Harborne & W. D. Ollis*, Soc. **1952**, 1303.

4) *W. Baker & V. S. Butt*, Soc. **1949**, 2142.

Die Reaktion von Hydrazinhydrat mit Chromon-2-carbonsäureester (V und VI) bei molarem Verhältnis verlief anders. Wir erhielten eine Substanz vom Smp. 241–243°, die auf Grund der Analyse zum hypothetischen Chromon-2-carbonsäure-hydrazid isomer ist. An Hand des UV.-Spektrums (siehe Fig. 1) kann es sich weder um ein Carbonsäure-hydrazid noch um ein Pyrazolderivat handeln.



Unsere Resultate sprechen für die Formulierung als Pyrazolidon-Derivat VII, das zuerst über das Anlagerungsprodukt von Hydrazinhydrat an die 2,3-Doppelbindung des Chromon-2-carbonsäureesters entstanden wäre.

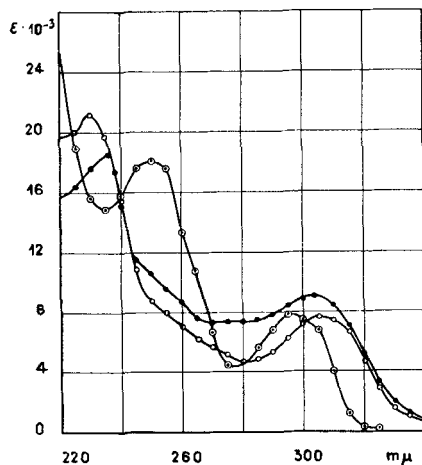


Fig. 1.

UV.-Spektrn in Alkohol.

- 5(3)-Oxy-3(5)-pyrazolcarbonsäure-hydrazid (III).
- Pyrazolidon-Derivat VII.
- Pyrazolidon-Derivat-triacetat VIII.

*Rothenburg*¹⁾ erhielt aus Acrylsäure und Hydrazinhydrat das einfache Pyrazolidon. Im Gegensatz dazu konnte *Muckermann*²⁾ aus Zimtsäureester und Hydrazinhydrat das Zimtsäurehydrazid isolieren, welches als Benzalderivat charakterisiert wurde. Das Zimtsäurehydrazid konnte er weder in das entsprechende Pyrazolidon noch in das Pyrazolon umwandeln, während *Knorr*³⁾ das Zimtsäure-phenylhydrazid durch Erhitzen in das 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon überzuführen vermochte.

Das von uns als Pyrazolidon-Derivat VII (a oder b) formulierte Reaktionsprodukt von Chromon-2-carbonsäureester (V oder VI) mit Hydrazinhydrat war in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, was seine Untersuchung erschwerte. Es löste sich in 2-n. NaOH mit dunkelorangeter Farbe und wurde dabei schon beim Stehen in der Kälte verändert. In Wasser wurde mit FeCl_3 -Lösung eine schwach grau-blaue Färbung erhalten, die bald verblasste. Im IR.-Spektrum⁴⁾ zeigte es keine Carbonylbande, so dass wir der Formulierung VIIb den Vorzug geben. Mit Benzoylchlorid-Pyridin erhielten wir aus VIIb ein Tribenzoat IX, mit Acetanhydrid-Pyridin ein Triacetat VIII neben wenig Diacetat. Das IR.-Spektrum⁴⁾ des Triacetates ist mit der Formulierung VIII konform. Es zeigte folgende charakteristische Banden: 1130 cm^{-1} ($\text{—}\text{O—}$); 1221 cm^{-1} und 1724 cm^{-1} (starke Intensität, zwei $\text{—}\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$); 1664 cm^{-1} ($\text{—}\text{NCO}\cdot\text{CH}_3$).

Mit einer ätherischen Diazomethanolösung in Dioxan trat keine sichtbare Reaktion ein, offenbar wegen des „basischen“ Charakters⁵⁾ des Dioxans. In Nitrobenzol wurde eine Diazomethanolösung in Cyclohexan entfärbt, allerdings ohne nennenswerte Stickstoffentwicklung. Es konnte dabei eine wasserlösliche, stickstoffhaltige, aber methoxylfreie Verbindung vom Smp. $208\text{--}211^\circ$ isoliert werden; sie wurde nicht weiter untersucht.

Beim Versuch, das Pyrazolidonderivat VIIb mit Methyljodid und Methanol im Bombenrohr zu methylieren, wurde in geringer Ausbeute der Chromon-2-carbonsäure-methylester (V) erhalten; die Substanz war offenbar durch die gebildete Jodwasserstoffsäure abgebaut worden. So erhielten wir auch mit konz. Salzsäure im Bombenrohr aus VIIb in 92-proz. Ausbeute die Chromon-2-carbonsäure (IV).

Hydrazinhydrat in Pyridinlösung überführt das Pyrazolidonderivat VIIb in das oben beschriebene 5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazolcarbonsäure-hydrazid. Erhitzen des Pyrazolidonderivates VIIb mit verd. Natronlauge liefert ein Gemisch von laugenlöslichen, stickstoffhaltigen Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden.

¹⁾ *R. v. Rothenburg*, B. **26**, 2972 (1893).

²⁾ *E. Muckermann*, B. **42**, 3449 (1909).

³⁾ *L. Knorr*, B. **20**, 1107 (1887).

⁴⁾ Für die Aufnahme und Interpretation dieser Spektren möchten wir Herrn Prof. Dr. *Hs. Günthardt*, Zürich, bestens danken. Sie wurden in Nujol mit einem *Baird*-double-beam-Spektrographen aufgenommen.

⁵⁾ Vgl. *H. Meerwein & Th. Bersin*, B. **62**, 1006 (1929).

Daneben bildete sich eine in Lauge unlösliche, in gelben Nadeln kristallisierende Substanz vom Smp. 196° und der Bruttoformel $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Auf Grund des UV.-Spektrums (siehe experimenteller Teil) handelt es sich wahrscheinlich um ein höher molekulares Kondensationsprodukt.

Wir danken Herrn F. Künzle für seine Mitarbeit und Herrn A. Baillod für die Aufnahme der UV.-Spektren.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Die UV.-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, in 80-proz. Alkohol aufgenommen.

o-Oxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester (I) wurde zuerst von Heywang & Kostanecki¹⁾ erhalten und als öliges Rohprodukt weiter verarbeitet. Wir fanden für die reine Substanz, dargestellt durch Kondensation von o-Oxyacetophenon und Oxalsäure-diäthylester mit Natriumhydrid²⁾, einen Smp. von 76–78° (aus Äther-Petroläther).

$C_{12}H_{12}O_5$ (236,22) Ber. C 61,01 H 5,12% Gef. C 60,91 H 5,47%

5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazol-carbonsäureäthylester (II): 7,1 g (0,03 Mol) o-Oxybenzoyl-brenztraubensäure-äthylester wurden in 30 cm³ Alkohol gelöst und portionenweise mit 1,8 g (0,03 Mol) 85-proz. Hydrazinhydrat-Lösung in 10 cm³ Alkohol versetzt. Darauf wurde 30 Min. unter Rückfluss gekocht und anschließend der Alkohol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, von wenig unlöslichem abfiltriert und nach Zusatz von Petroläther kristallisieren gelassen. Ausbeute: 4,8 g Kristalle vom Smp. 122–123°, löslich in 2-n. NaOH. Zur Analyse wurde aus Benzol-Petroläther kristallisiert. Smp. 123–124°.

$C_{12}H_{12}O_3N_2$ Ber. C 62,06 H 5,21 N 12,06%
(232,23) Gef. „ 62,35 „ 5,40 „ 12,22%

5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazol-carbonsäure-hydrazid (III) aus II: 4,72 g (0,02 Mol) wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst, mit 2 g (0,04 Mol) 85-proz. Hydrazinhydrat-Lösung in 10 cm³ Alkohol versetzt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Es wurde darauf mit Essigsäure schwach angesäuert, nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Kristalle abgenutscht und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 3,9 g. Zersetzungs-Smp.: 315–365° (unter Braunfärbung). Die Substanz gab eine blau-violette $FeCl_3$ -Reaktion, war in 2-n. NaOH löslich und in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer bis unlöslich (UV.-Spektrum siehe theoretischer Teil). Zur Analyse wurde eine Probe aus Pyridin umkristallisiert, mit heissem Wasser ausgekocht und 2 Std. bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{10}H_{10}O_2N_4$ Ber. C 55,04 H 4,62 N 25,68%
(218,21) Gef. „ 55,19 „ 4,86 „ 25,88%

5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazol-carbonsäure-hydrazid (III) aus V oder VI: 14,3 g (0,07 Mol) Chromon-2-carbonsäure-methylester²⁾ wurden in 80 cm³ Alkohol gelöst und portionenweise mit 12,5 g (0,2 Mol) 85-proz. Hydrazinhydrat-Lösung in 20 cm³ Alkohol versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung begannen bald Kristalle auszufallen. Die Mischung wurde noch 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. Essigsäure schwach angesäuert, die Kristalle abgenutscht und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 14,5 g, Zersetzungs-Smp.: 310–360° (Braunfärbung). Die Substanz gab eine blau-violette $FeCl_3$ -Reaktion, war in 2-n. NaOH löslich und in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer bis unlöslich. Das UV.-Spektrum war mit demjenigen der oben beschriebenen synthetischen Vergleichssubstanz identisch.

¹⁾ R. Heywang & St. v. Kostanecki, B. 35, 2887 (1902).

²⁾ J. Schmutz, H. Lauener, R. Hirt & M. Sanz, Helv. 34, 767 (1951).

Eine Probe wurde zur Analyse aus Nitrobenzol umkristallisiert und 3 Std. bei 130° im Hochvakuum getrocknet; Smp. gleich.

$C_{10}H_{10}O_2N_4$	Ber. C 55,04	H 4,62	N 25,68%
(218,21)	Gef. ,, 55,27	„ 4,95	„ 25,69%

Ausgehend von Chromon-2-carbonsäure-äthylester wurde die gleiche Substanz isoliert.

Pyrazolidon-Derivat VII aus Chromon-2-carbonsäureester V oder VI: 40,8 g (0,2 Mol) Chromon-2-carbonsäure-methylester (V)¹⁾ wurden in 300 cm³ Alkohol durch Erwärmen gelöst und mit 12,5 g (0,2 Mol) einer 85-proz. Hydrazinhydrat-Lösung in 20 cm³ Alkohol portionenweise versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung begannen Kristalle auszufallen. Die Mischung kochte man 40 Min. am Rückfluss, kühlte auf 0° ab und wusch die abgenutzten Kristalle mit Alkohol und Äther. Ausbeute 30,6 g. Nadeln vom Smp. 238—241°, löslich in 2-n. NaOH, unlöslich in Sodalösung, in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer bis unlöslich, in heissem Wasser löslich; gibt in wässriger Lösung mit FeCl₃ eine schwache, grau-blaue Färbung, die bald verschwindet; reduziert Fehling'sche Lösung stark. Zur Analyse wurde eine Probe aus siedendem Wasser umkristallisiert und 2 Std. bei 120° im Hochvakuum getrocknet: farblose Nadeln vom Smp. 241—243° (Zers.).

$C_{10}H_8O_3N_2$	Ber. C 58,82	H 3,95	N 13,72%
(204,18)	Gef. ,, 58,76	„ 4,04	„ 13,62%

Ausgehend von Chromon-2-carbonsäure-äthylester (VI) wurde die gleiche Substanz vom Smp. 241—243° (Zers.) isoliert, allerdings in geringer Ausbeute. Daneben konnte noch aus den Mutterlaugen eine stickstoffhaltige, in 2-n. NaOH lösliche Substanz vom Smp. 77—79° (aus Benzol-Petroläther) gewonnen werden, die nicht weiter untersucht wurde.

Di- und Triacetat VIII des Pyrazolidon-Derivates VII: 3,4 g VII wurden in einer Mischung von 50 cm³ abs. Pyridin und 70 cm³ Acetanhydrid unter schwachem Erwärmen gelöst und 15 Std. bei 20° stehengelassen. Pyridin und Acetanhydrid wurden am Vakuum entfernt, der kristalline Rückstand unter Zusatz von Wasser abgenutzt und gut mit Wasser gewaschen. Die getrocknete Substanz kristallisierte man aus Aceton um, wobei 600 mg flache, rechteckige Kristalle vom Smp. 234—236° erhalten wurden, die mit dem Ausgangsmaterial eine Smp.-Depression von 20° gaben. Die Substanz war in 2-n. NaOH löslich, schwer löslich in Aceton. Zur Analyse wurde zweimal aus Aceton umkristallisiert, Smp. 236—238°.

$C_{14}H_{12}O_5N_2$ (288,25)	Ber. C 58,33	H 4,20	N 9,72	CH ₃ CO 29,8%
(Diacetat)	Gef. ,, 58,51	„ 4,38	„ 9,96	„ 27,9%

Die Mutterlauge des Diacetates wurde stark eingengt und bei 0° kristallisieren gelassen. Man erhielt so 2,4 g körnige Kristalle vom Smp. 148—151°, die in 2-n. NaOH unlöslich waren. Zur Analyse wurde zweimal aus Essigester umkristallisiert. Smp. 150—151°.

$C_{16}H_{14}O_6N_2$ (330,29)	Ber. C 58,18	H 4,27	N 8,48	CH ₃ CO 39,1%
(Triacetat)	Gef. ,, 58,04	„ 4,51	„ 8,68	„ 42,1%

Tribenzoat IX des Pyrazolidon-Derivates VII: 3 g VII (0,015 Mol) wurden in 40 cm³ abs. Pyridin aufgeschwemmt und mit 8,4 g (0,06 Mol) Benzoylchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit ging alle Substanz in Lösung. Nach 50 Std. Stehenlassen bei 20° wurden Pyridin und überschüssiges Benzoylchlorid am Vakuum möglichst entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit verd. Salzsäure, mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Das Chloroform wurde abgedampft und der schmierige Rückstand in Aceton aufgenommen und kristallisieren gelassen. Man erhielt so 300 mg stickstoffhaltige Kristalle vom Smp. 257—258°, die in 2-n. NaOH unlöslich und in Alkohol, Aceton und Benzol schwer löslich waren. Eine Probe kristallisierte man aus viel Benzol um, flache Nadeln vom Smp. 257—258°; sie wurden nicht weiter untersucht.

¹⁾ J. Schmutz, H. Lauener, R. Hirt & M. Sanz, *Helv.* **34**, 767 (1951).

Die eingeeengte Mutterlauge, aus Aceton-Äther umkristallisiert, lieferte 2,1 g etwas schmierige Kristalle, die, mehrmals aus Aceton-Äther umkristallisiert, den Smp. 140–141° zeigten; sie waren in 2-n. NaOH unlöslich.

$C_{31}H_{20}O_6N_2$ Ber. C 72,08 H 3,90 N 5,42%
(516,49) Gef. „ 71,93 „ 3,97 „ 5,48%

5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazol-carbonsäure-hydrazid (III) aus Pyrazolidon-Derivat VII: 4 g (0,02 Mol) VII wurden durch Erhitzen in 220 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 1,25 g (0,02 Mol) 85-proz. Hydrazinhydrat-Lösung in 10 cm³ abs. Pyridin versetzt und 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Darauf entfernte man das Pyridin am Vakuum, nutschte die ausgefallenen Kristalle unter Zusatz von Alkohol ab und wusch diese mit Alkohol und Äther. Ausbeute: 3,9 g, Zersetzungs-Smp. 310–365° (Braunfärbung). Zur Analyse wurde eine Probe aus Pyridin umkristallisiert, mit Wasser ausgekocht, mit Alkohol-Äther gewaschen und im Hochvakuum 2 Std. bei 130° getrocknet.

$C_{10}H_{10}O_2N_4$ Ber. C 55,04 H 4,62 N 25,68%
(218,21) Gef. „ 55,26 „ 5,00 „ 25,82%

Das UV.-Spektrum war mit demjenigen der oben beschriebenen, synthetischen Vergleichssubstanz identisch.

Alkalisches Umwandlungsprodukt des Pyrazolidon-Derivates VII. 8 g (0,04 Mol) VII wurden in einer Lösung von 4,8 g (0,12 Mol) NaOH in 50 cm³ Wasser gelöst. Die dunkel-orange Lösung wurde 1 $\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Schon nach ca. 8 Min. Kochen war die Lösung nur noch gelb gefärbt, und es begannen gelbe Nadeln auszukristallisieren. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,3 g. Die Substanz wurde in Benzol von etwas Unlöslichem abgetrennt und aus Benzol-Petroläther kristallisieren gelassen. Ausbeute: 700 mg lange Nadeln vom Smp. 195–196°, unlöslich in 2-n. NaOH und verd. Salzsäure. Die Substanz sublimiert im Hochvakuum unzersetzt bei ca. 120–130°/0,1 mm Hg. Zur Analyse gelangte eine zweimal aus Benzol-Petroläther umkristallisierte und im Hochvakuum sublimierte Probe.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 71,62 H 6,01 N 10,44%
(268,30) Gef. „ 71,90 „ 6,16 „ 10,55%

UV.-Spektrum in Alkohol: 1. Max. 294 m μ $E_{1cm}^{1\%}$ 760; 2. Max. 364 m μ $E_{1cm}^{1\%}$ 640.

Die wässrig-alkalische Mutterlauge wurde mit Eisessig angesäuert, wobei sich gelbe Flocken abschieden. Diese wurden abgenutscht und getrocknet: 4,6 g. Sie erwiesen sich als ein Gemisch von stickstoffhaltigen Substanzen, die z. T. in Natriumhydrogencarbonat-Lösung, z. T. in Sodalösung löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Diazomethan auf das Pyrazolidon-Derivat VII. 400 mg VII wurden durch Erhitzen in 60 cm³ Nitrobenzol gelöst, mit 40 cm³ Alkohol versetzt, auf +5° abgekühlt und portionenweise mit einer Diazomethanolösung in Cyclohexan im Überschuss versetzt. Die Diazomethanolösung entfärbte sich am Anfang ohne sichtbare Stickstoffentwicklung. Die Lösung wurde 1 Std. in Eiswasser, dann 1 Std. bei 20° stehen gelassen und darauf vom Nitrobenzol im Vakuum befreit. Der Rückstand kristallisierte auf Zusatz von Äther und wurde abgenutscht. Ausbeute: 350 mg braun-gelbe Kristalle, leicht löslich in Wasser. Die Substanz löste man in Aceton, behandelte sie mit Kohle und kristallisierte aus Aceton-Äther, farblose Kristalle vom Smp. 208–211°. Zur Analyse wurde noch einmal aus Aceton kristallisiert.

Gef. C 63,0 H 5,90 N 11,65 OCH₃ 0%

Chromon-2-carbonsäure-methylester (V) aus Pyrazolidon-Derivat VII: 10,2 g (0,05 Mol) VII erwärmte man 14 Std. im Bombenrohr mit 35,5 g (0,25 Mol) Methyljodid und 60 cm³ Methanol auf 120°. Das Rohr wurde mit Kohlensäureschnee-Aceton gut gekühlt und geöffnet. Es entwich ein leichtflüchtiges, brennbares Gas (wahrscheinlich Dimethyläther). Der Rest des Lösungsmittels wurde abgedampft, der schmierige Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung alkalisch gemacht

und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformrückstand ergab aus Methanol 1,4 g Kristalle vom Smp. 118—122°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol stickstofffreie, prismatische Nadeln vom Smp. 121—122°. Misch-Smp. mit Chromon-2-carbonsäure-methylester¹⁾ ebenso. Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum sublimiert.

$C_{11}H_8O_4$ (204,17) Ber. C 64,70 H 3,95% Gef. C 65,00 H 4,23%

Chromon-2-carbonsäure (IV) aus Pyrazolidon-Derivat VII. 8 g VII erhitzte man im Bombenrohr mit 80 cm³ konz. Salzsäure 3 Std. auf 100—110°. Die Salzsäure wurde darauf am Vakuum möglichst entfernt, der kristalline Rückstand in Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelöst und mit Kohle behandelt. Die wässrige Lösung säuerte man mit konz. Salzsäure an, wobei sich ein voluminöser Niederschlag abschied. Ausbeute 6,8 g, Smp. 256—260° (Zers.). Zur Analyse wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert; Nadeln vom Smp. 260—263°, Mischsmp. mit Chromon-2-carbonsäure ebenso.

$C_{10}H_6O_4$ (190,16) Ber. C 63,16 H 3,18% Gef. C 63,16 H 3,37%

Zusammenfassung.

Aus Chromon-2-carbonsäureestern (V oder VI) wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat das 5(3)-o-Oxyphenyl-3(5)-pyrazolcarbonsäure-hydrazid (III) erhalten. Bei Anwendung von molaren Mengen Chromon-2-carbonsäureester und Hydrazinhydrat entstand eine andere Verbindung, für die wir die Formulierung als Pyrazolidon-Derivat VIIb vorschlagen.

Wissenschaftliches Forschungsinstitut

Dr. A. Wander AG., Bern,

Leiter: P.-D. Dr. med. G. Schönholzer.

20. Zur Decarboxylierung einiger Carbonsäuren des Thiazols

von Max Erne.

(3. XII. 52.)

Von den Thiazol-carbonsäuren sind in der Literatur die drei isomeren Monocarbonsäuren²⁾, die Tricarbonsäure³⁾ sowie die 2,4-³⁾ und die 4,5-Dicarbonsäure⁴⁾ beschrieben. Die Decarboxylierung der Thiazol-monocarbonsäuren sowie der 4,5-Dicarbonsäure wurde von H. & M. Schenkel⁵⁾ näher untersucht. Die Thiazol-2,4- und -4,5-dicarbonsäure gehen beim Erhitzen quantitativ in Thiazol-4-carbonsäure über. Aus der Tricarbonsäure entsteht über die 4,5-Dicarbonsäure ebenfalls die Thiazol-4-carbonsäure³⁾.

¹⁾ J. Schmutz, H. Lauener, R. Hirt & M. Sanz, Helv. **34**, 767 (1951).

²⁾ Thiazol-2-carbonsäure: H. Erlenmeyer, R. Marbet & H. Schenkel, Helv. **28**, 924 (1945); Thiazol-4-carbonsäure: H. Erlenmeyer & Ch. J. Morel, Helv. **25**, 1073 (1942); vgl. M. Erne, F. Ramirez & A. Burger, Helv. **34**, 143 (1951); Thiazol-5-carbonsäure: H. Erlenmeyer & H. v. Meyenburg, Helv. **20**, 204 (1937); H. Erlenmeyer, E. Schmid & A. Kleiber, Helv. **25**, 375 (1942).

³⁾ H. Erlenmeyer, J. Junod, W. Guex & M. Erne, Helv. **31**, 1342 (1948).

⁴⁾ H. Erlenmeyer & H. v. Meyenburg, l. c. ⁵⁾ Helv. **31**, 924 (1948).