

durch Verseifung dieser Ester in ein und dieselbe Pyrotritorsäure vom Schmelzpunkt 135° verwandelt.

Nach Fittig's Interpretation der Carbopyrotritorsäure hätten hier zwei isomere Pyrotritorsäuren entstehen müssen.

Würzburg, im Januar 1889.

35. Ludwig Knorr: Ueber eine neue Reihe von Abkömmlingen des Diacetbernsteinsäureesters.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Carbopyrotritorsäure symmetrische oder unsymmetrische Structur besitzt¹⁾, haben mich veranlasst, eine früher gemachte Beobachtung weiter zu verfolgen.

Bei dem Erhitzen²⁾ des Diacetbernsteinsäureesters für sich habe ich früher eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_5$ gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 110° , also circa 27° höher gefunden wurde, als derjenige der gleich zusammengesetzten und in den Eigenschaften recht ähnlichen Carbopyrotritorsäure.

Die Möglichkeit, dass diese Substanz die isomere Carbopyrotritorsäure darstellt, deren Existenz die Fittig'sche Carbopyrotritorsäureformel voraussehen lässt, veranlasste mich zum genauen Studium dieser früher nicht näher untersuchten Substanz³⁾. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieselbe in der That mit der Carbopyrotritorsäure isomer ist, aber einer ganz anderen Reihe angehört, die in gar keiner Beziehung zur Carbopyrotritorsäure steht.

Bei der Verseifung der Verbindung wurde eine einbasische Säure $C_8H_8O_5$ erhalten, welche sich durch ihre Eigenschaften scharf von der isomeren Carbopyrotritorsäure⁴⁾ unterscheidet.

1) Siehe die beiden vorhergehenden Mittheilungen.

2) Diese Berichte XVII, 2364.

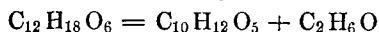
3) Ich musste es damals unentschieden lassen, ob diese Substanz durch Carbopyrotritorsäure verunreinigte Carbopyrotritorsäure oder eine damit isomere Säure darstellt.

4) Bei dem Vergleich beider Säuren habe ich beobachtet, dass die Carbo-

Ich werde die Säure vorläufig, bis die Aufklärung ihrer Constitution eine rationelle Bezeichnungsweise gestattet, als Isocarboxyprotronsäure bezeichnen.

Isocarboxyprotronsäureester.

Wird reiner Diacetbernsteinsäureester im Oelbad auf 170—190° erhitzt, so destillirt die der Gleichung



ziemlich genau entsprechende Menge reinen Alkohols ab und es bleibt nach der Beendigung der Alkoholentwicklung der Isocarboxyprotronsäureester als ein helles Oel im Destillirkolben zurück, das beim Abkühlen zu einer weissen aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle sind stets mit einer geringen Menge eines stark anisartig riechenden Oeles durchtränkt, das sich als ein Gemenge von Carboxyprotronsäurediäthylester und Pytronsäureäthylester herausgestellt hat.

Die Trennung des Isocarboxyprotronsäureesters von dem Oel gelingt am besten nach folgendem Verfahren:

Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge wird die Krystallmasse möglichst rasch in Lösung gebracht. Es kann dann das in Alkali unlösliche Oel durch Ausschütteln mit Aether leicht entfernt werden.

Aus der alkalischen Lösung wird durch verdünnte Salzsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure der Ester als krystallinischer Niederschlag gefällt. Nach dem Trocknen auf Thon reinigt man ihn am besten durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol.

Die Ausbeute an Isocarboxyprotronsäureester ist bei Anwendung ganz reinen Diacetbernsteinsäureesters¹⁾ und sorgfältig geleitetem Erhitzen eine sehr gute, sie beträgt über 80 pCt. der theoretischen Menge.

Wendet man rohen Diacetbernsteinsäureester an, so wird viel weniger Isocarboxyprotronsäureester gewonnen und es bilden sich oft beträchtliche Mengen des oben genannten öligen Nebenproductes.

pytronsäure aus heissem Wasser bei langsamer Abkühlung mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser krystallisirt

Berechnet	Gefunden		
für $C_8H_8O_5 + \frac{1}{2} aq$	I.	II.	III.
H ₂ O 4.7	4.7	4.7	4.8 pCt.

und ein sehr charakteristisches, schwerlösliches, saures Kalisalz bildet, das aus der Lösung des neutralen Salzes durch unvollständigen Säurezusatz ausgefällt wird und gut aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Ber. für $C_8H_7O_5K$	Gefunden
K 17.6	17.4 pCt.

¹⁾ Man reinigt den Diacetbernsteinsäureester am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Dieses konnte durch fractionirte Destillation leicht in zwei Fractionen, eine stark riechende von 208 — 210° siedende und eine geruchlose bei 274 — 276° siedende Fraction zerlegt werden, welche durch Analyse, Siedepunkt und Verseifung leicht als Pyrotritorsäureester und Carbopyrotritorsäurediäthylester identificirt wurden.

Der reine Isocarbopyrotritorsäureester schmilzt bei 110° und destillirt bei 15 mm Druck bei 280° circa unzersetzt über. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erleidet er eine geringe Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₅
C	56.58	56.60 pCt.
H	5.80	5.66 »

Der Ester ist sehr schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Aus heissem Wasser krystallisirt er in feinen Nadeln; mit Wasserdämpfen destillirt er, allerdings langsam, über. Er löst sich leicht in Alkalien, Soda und Ammoniak, wird aber aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt, scheint also seinen sauren Charakter einer Hydroxyl- oder Methylengruppe zu verdanken.

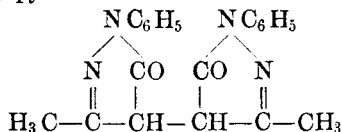
Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur alkalischen Lösung scheidet sich ein charakteristisches Natriumsalz des Esters ab.

In Aether, Chloroform und heissem Alkohol löst sich der Ester leicht auf und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in hübschen Nadeln aus.

Er besitzt stark reducirende Eigenschaften, sein Silber und Goldsalz zersetzen sich schon in der Kälte unter Abscheidung der Metalle, Eisenchlorid ruft zu der alkoholischen Lösung des Esters gefügt eine schöne blaue Eärbung hervor.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Isocarbopyrotritorsäureester.

Lässt man Phenylhydrazin direct oder in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in der Kälte oder Wärme auf den Ester einwirken, immer entsteht eine von mir früher bereits beschriebene¹⁾ Substanz des Bisphenylmethylpyrazolon der Formel:



Am zweckmässigsten verfährt man so, dass man zur alkoholischen Lösung des Esters eine essigsaurer Lösung des Phenylhydrazins hinzusetzt. Die klare Mischung scheidet beim längeren Stehen in der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 170.

Kälte, rascher beim Erwärmen eine reichliche Krystallisation des Bis-phenylmethylpyrazolons ab, das durch seine Krystallform, die Löslichkeit in Alkali, die Oxydation zum Pyrazolblau u. s. w. leicht identificirt werden kann.

	Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₂
C	69.37	69.36 pCt.
H	5.39	5.20 »
N	16.44	16.18 »

Die Bildung des Bis-pyrazolons aus dem Ester verläuft nach der Gleichung:

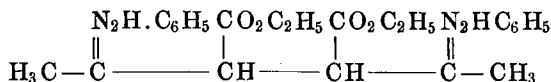


Aus der alkoholisch essigsauren Mutterlauge des Bis-phenylmethylpyrazolons scheidet sich gewöhnlich beim längeren Stehen noch ein zweiter Körper krystallinisch ab, der sich durch seine Unlöslichkeit in Alkali und den Schmelzpunkt 220° scharf vom Bis-phenylmethylpyrazolon unterscheidet und ein complicirtes Pyrazolderivat zu sein scheint, da er, mit Natrium und Alkohol behandelt, ein Reductionsproduct entstehen lässt, das die bekannte Pyrazolinreaction ¹⁾ zeigt.

Die Ergebnisse der Analyse lassen die Zusammensetzung der Verbindung nicht sicher erkennen. Es scheint, dass die Verbindung durch Condensation von einem Molekül Ester mit zwei Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von zwei oder drei Molekülen Wasser gebildet wird.

Eine nähere Untersuchung dieser für die Constitutionsfrage des Esters sehr wichtigen Verbindung musste leider aus Mangel an Material bis jetzt unterbleiben.

Besonders bemerkenswerth scheint mir die leichte Bildung des Bis-phenylmethylpyrazolons aus dem Ester bei Zimmertemperatur zu sein, da die Condensation des Diacetbernsteinsäureesters und Phenylhydrazins, wie ich mit Herrn Bülow ²⁾ nachgewiesen habe, selbst bei Wasserbadtemperatur beim Dihydraton dieses Esters



stehen bleibt und keine Spur des Bis-phenylmethylpyrazolons liefert. Erst beim Schmelzpunkt 208—209° spaltet das Dihydraton Alkohol ab und geht dabei ins Bis-pyrazolon über.

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Isocarbopyrotitersäureester.

Erwärmt man den Isocarbopyrotitersäureester mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad, so färbt sich die Lösung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 200 Anm.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2059.

gelbroth und lässt nach dem Abkühlen auf Wasserzusatz oder beim Reiben mit dem Glasstab eine Substanz ausfallen, die aus Alkohol in haarfeinen Nadeln krystallisirt, sauren Charakter besitzt und bei circa 190° verpufft.

Diese Substanz ist von mir ¹⁾ früher bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Diacetbernsteinsäureester als Nebenproduct bei der Darstellung des Dimethyloxypyrrroldicarbonsäureesters erhalten worden.

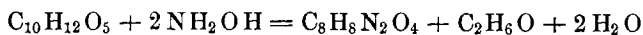
Ich fand damals den Stickstoffgehalt derselben zu 14.2 und 14.3 pCt. und unterliess es, eine Vermuthung über die Constitution derselben auszusprechen, da ich die Substanz nur flüchtig untersuchen konnte.

Gleichzeitig beschrieb Münchmeyer ²⁾ dieselbe Substanz als das normale Dioxim des Diacetbernsteinsäureesters, welches 9.7 pCt. Stickstoff verlangt.

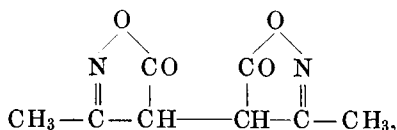
Er belegte seine Auffassung durch die Analyse der Säure und ihres Bleisalzes.

Seine Angaben sind kürzlich von V. Meyer ³⁾ widerrufen worden, welcher meine analytischen Resultate bestätigte, aber die Constitution der Verbindung auch nicht enträthseln konnte.

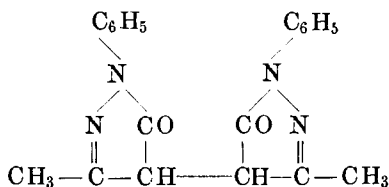
Die nähere Untersuchung der Säure hat mich zu der Anschauung geführt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Ester ganz analog derjenigen des Phenylhydrazins zu deuten ist, demnach nach der Gleichung:



verläuft und zu dem Bis-phenylmethylisoxazon ⁴⁾ führt:



das dem Bis-phenylmethylpyrazolon:



entspricht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 298.

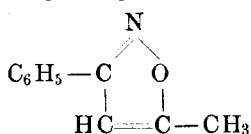
²⁾ Diese Berichte XIX, 1849.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1361.

⁴⁾ Siehe Nomenclatur von A. Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 249, 4.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2O_4$
C	49.38	48.98 pCt.
H	4.17	4.08 »
N	14.36	14.28 »

Der Körper erscheint demnach als ein Verwandter der von Claisen und Lowman¹⁾ aus Benzoylacetone und Hydroxylamin gewonnenen und als Phenylmethylmonazol bezeichneten Verbindung:



Seine leichte Entstehung aus dem Diacetbernsteinsäureester macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das einfache Phenylmethylisoxazolone, das dem Phenylmethylpyrazolone entspricht, aus dem Isonitrosobuttersäureester Westenberger's²⁾ gewonnen werden kann.

Diesbezügliche Versuche habe ich unterlassen, um nicht das Arbeitsgebiet der HH. Claisen und Lowman zu berühren.

Isocarbopyrotritar Säure.

Diese Säure wird aus ihrem Ester nur bei der Verseifung mit concentrirtem Alkali in guter Ausbeute gewonnen.

Folgendes Verfahren lieferte mir zwischen 80—90 pCt. der theoretischen Menge:

Ein Theil des Esters wird mit 8 Theilen 20procentiger Natronlauge übergossen. Es bildet sich ein dicker Brei des charakteristischen, in Alkali unlöslichen Natriumsalzes des Esters, welches sich beim Erwärmen rasch auflöst.

Die Lösung wird nun 5—10 Minuten lang gekocht, wobei reichlich Alkohol abdestillirt. Das Ende der Verseifung giebt sich dadurch zu erkennen, dass eine Probe der alkalischen Lösung beim Abkühlen kein Natriumsalz, beim Sättigen mit Kohlensäure keinen Ester mehr abscheidet.

Die mit Eis gekühlte Lösung wird in verdünnte Schwefelsäure (1:4) eingegossen. Es fällt dabei die Isocarbopyrotritar Säure als dicker Niederschlag aus, der zweckmässig auf Thon getrocknet wird.

Durch Umkrystallisiren aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol wird die Säure analysenrein erhalten:

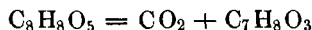
	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_5$
C	52.17	52.15 pCt.
H	4.25	4.35 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1149.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2996.

Die Isocarbopyrotritisäure zeigt bei langsamem Erhitzen den Zersetzungspunkt 200°, bei raschem Erhitzen zerfällt sie bei 209° unter Abgabe von Kohlensäure und Hinterlassung eines erstarrendes Oeles.

Bei einem quantitativen Versuch zeigte sich, dass annähernd die der Gleichung



entsprechende Menge Kohlensäure abgespalten wird.

Die Isocarbopyrotritisäure besitzt dieselben stark reducirenden Eigenschaften wie ihr Ester.

Ihre wässrige Lösung scheidet aus Silbernitratlösung metallisches Silber, aus Goldchloridlösung Gold, aus Kupferacetatlösung ein Kupfersalz aus, das schon in der Kälte unter Abscheidung von Kupferoxydul zerfällt; Quecksilberchloridlösung wird durch die Säure in der Wärme zu Calomel reducirt.

Barytsalz der Isocarbopyrotritisäure.

Isocarbopyrotritisäure wurde in überschüssigem Baryumhydroxyd warm gelöst, der Barytüberschuss durch Kohlensäure ausgefällt und das Baryumcarbonat nach dem Anfkochen abfiltrirt.

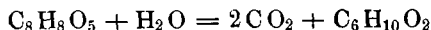
Aus dem Filtrat schied sich bei längerem Stehen das Barytsalz der Säure in feinen Krystallaggregaten aus. Es besitzt die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_5 \cdot \frac{Ba}{2} + H_2O$
H ₂ O	6.67	6.7 pCt. ¹⁾
Ba	25.37	25.41 »

Besonders charakteristisch ist das

Verhalten der Isocarbopyrotritisäure beim Erhitzen mit Wasser.

Während die Isocarbopyrotritisäure, wie schon aus der Darstellungsmethode hervorgeht und wie es durch einen besonderen Versuch erwiesen wurde, ziemlich beständig ist gegen starke kochende Alkalien, wird sie dagegen beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt und nach der Gleichung:



ziemlich glatt in Acetonylacetone verwandelt.

¹⁾ Beim Erhitzen des Salzes auf 100—110° wurde dieser Verlust von 6.7 pCt. beobachtet. Beim weiteren Erhitzen auf 110—120° verlor das Salz abermals an Gewicht, es machte sich aber gleichzeitig durch den Geruch eine Zersetzung bemerkbar.

Löst man die Säure in heissem Wasser auf und kühlt ihre Lösung wieder rasch ab, so krystallisirt sie zum grössten Theil in zarten Kryställchen wieder aus.

Lässt man die Lösung dagegen langsam erkalten, so kommt nur noch ein kleiner Theil in derben Krystallen heraus und die Lösung enthält bereits reichliche Mengen Acetylaceton. Kocht man die Lösung der Säure längere Zeit, so wird dieselbe vollständig zersetzt. Es entweicht nahezu die der obigen Gleichung entsprechende Kohlensäuremenge und mit den Wasserdämpfen destillirt Acetylaceton in die Vorlage über.

Am bequemsten gewinnt man dieses Keton aus der Säure, indem man die letztere mit circa der fünffachen Menge Wasser im Rohr eine Stunde auf 110—120° erhitzt.

Die resultirende klare Lösung scheidet mit geglühtem Kaliumcarbonat gesättigt das Acetylaceton als Oel ab.

Die Identität des Ketons mit Paal's¹⁾ Acetylaceton wurde durch eine Analyse, durch die Ueberführung in $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrol, die Bestimmung des Siedepunkts und den Vergleich des Dihyrazons bestätigt.

Durch dieses Verhalten der Säure erklärt es sich, dass bei der Verseifung des Isocarbopyrotritisäureesters durch verdünnte Natronlauge schlechte Ausbeuten an Isocarbopyrotritisäure erzielt wurden.

Wendet man zur Verseifung ganz verdünnte (etwa zweiprocentige) Natronlauge in geringem Ueberschuss an, so wird überhaupt keine Isocarbopyrotritisäure, sondern lediglich Acetylaceton erhalten.

Verhalten der Isocarbopyrotritisäure bei der Destillation.

Erhitzt man die Isocarbopyrotritisäure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie reichlich Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein dickes Oel, das bei 135 mm Druck bei 174° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) destillirt und in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt.

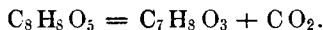
Die Menge der abgegebenen Kohlensäure entspricht annähernd einem Molekül.

Die Zusammensetzung des Destillates weist auf die Formel $C_7H_8O_3$ hin.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8O_3$
C	58.97	60.0 pCt.
H	5.72	5.71 »

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 58.

Die Zersetzung verläuft daher in der Hauptsache nach der Gleichung:



Bei näherer Untersuchung zeigt sich aber, dass das Destillat keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge zweier Verbindungen darstellt, die sich in der empirischen Zusammensetzung sehr nahe stehen.

Dieselben werden am besten durch Auslaugen des Destillates mit Aether getrennt.

Die eine Verbindung ist sehr schwer löslich in Aether. Sie schmilzt bei 175°, besitzt sauren Charakter, ist auch schwer löslich in Wasser und Alkohol und den meisten übrigen Lösungsmitteln und gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden	
	I.	II.
C	58.92	58.72 pCt.
H	5.60	5.44 »

Sie entsteht bei der Destillation der Isocarbopyrotritisäure als Nebenproduct in geringer Menge.

Die in überwiegender Menge gebildete zweite Verbindung ist in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich. Sie löst sich in Wasser mit saurer Reaction und krystallisirt aus Aether in centimeterlangen Prismen, die bei ca. 60° schmelzen und beim Trocknen im Exsiccator zu einem gelben Harz zerfließen. Diese unangenehme Eigenschaft hat die weitere Untersuchung bis jetzt verhindert.

Die beiden Substanzen vereinigen sich ebenso wie die Isocarbopyrotritisäure mit Phenylhydrazin zu Verbindungen von schlechten Eigenschaften, deren Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

Das bis jetzt vorliegende experimentelle Material lässt die Constitution der beschriebenen Verbindungen noch nicht mit Sicherheit erkennen.

Es scheint mir höchst wahrscheinlich, dass die Bildung des Isocarbopyrotritisäureesters aus dem Diacetbernsteinsäureester ein Analogon darstellt zur Bildung des Ketolactonsäureesters¹⁾ aus dem Acetyläthylbernsteinsäureester und der Wolff'schen Angelicalactone²⁾ aus der Lävulinsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 45.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

Säure beizubringen, welche ich aus dem Acetylbernsteinsäureester darstellen konnte¹⁾.

Meinem Assistenten Hrn. Max Scheidt spreche ich auch an dieser Stelle für seine werthvolle Unterstützung meinen besten Dank aus.

Würzburg, Januar 1889.

36. Ludwig Knorr: Verseifungsproducte des Diacetbernsteinsäureesters: Acetylaceton und Diacetbernsteinsäure.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Isocarbopyrotritorsäure ist ein Anhydrid der noch unbekanntenen Diacetbernsteinsäure. Es war mir sehr wahrscheinlich, dass bei der auffallend leichten Umwandlung der Isocarbopyrotritorsäure in Acetylaceton in der ersten Phase der Reaction die Diacetbernsteinsäure entsteht, die dann wohl analog der leichten Spaltung der Acetessigsäure in zwei Moleküle Kohlensäure und Acetylaceton zerfallen konnte.

Da sich für die Beurtheilung der Reactionen der Isocarbopyrotritorsäure wichtige Gesichtspunkte aus der Kenntniss der Diacetbernsteinsäure ergeben mussten, so versuchte ich die Darstellung dieser interessanten Säure aus dem Diacetbernsteinsäureester.

Die Methode von Ceresole²⁾ führt hier nicht zum Ziel.

Bei der Verseifung mit ganz verdünntem Alkali spaltet sich der Diacetbernsteinsäureester glatt in Alkohol, Kohlensäure und Acetylaceton nach der Gleichung:



Es lässt sich so das bisher schwer zugängliche Acetylaceton in bequemer und ergiebiger Weise³⁾ darstellen. Dagegen führte die

1) Diese Säure entsteht ähnlich der Ketolactonsäure bei der Verseifung des langsam destillirten Acetylbernsteinsäureesters durch Säuren.

Sie besitzt die Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$

	Berechnet	Gefunden
C	50.7	50.6 pCt.
H	4.2	4.3 »

und den Schmelzpunkt 178°.

2) Diese Berichte XV, 1326, 1871.

3) Auch beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters mit Wasser auf 160° entsteht Acetylaceton in guter Ausbeute.