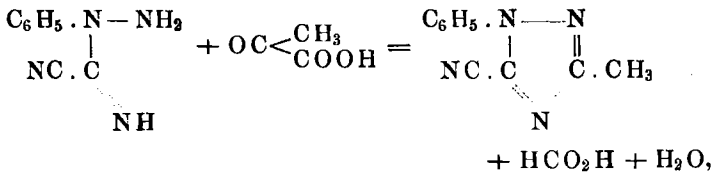


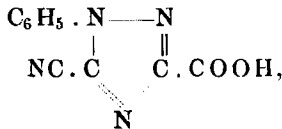
23. J. A. Bladin: Ueber die Einwirkung des Acetessigesters auf Dicyanphenylhydrazin.

(Eingegangen am 31. December; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

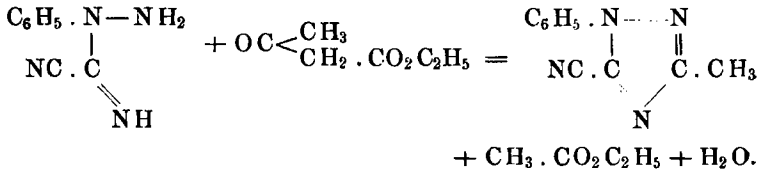
Brenztraubensäure giebt, wie ich früher zeigte ¹⁾, in Alkohollösung mit Dicyanphenylhydrazin äusserst leicht Phenylmethylecyantriazol, wahrscheinlich nach der Gleichung:



wobei also die saure Gruppe, —COOH, und nicht die basischere Gruppe, —CH₃, abgespalten wird, in welchem letzteren Falle man die Carbonsäure,



erhalten hätte. Nun ist der Acetessigester analog zusammengesetzt wie die Brenztraubensäure, und es war darum von Interesse zu sehen, ob auch hier die saure Gruppe, —CH₂.CO₂C₂H₅, abgespalten würde und man dasselbe Phenylmethylecyantriazol nach der Gleichung erhalte:



In dieser Absicht wurde die folgende Untersuchung vorgenommen.

Die Brenztraubensäure reagirt auf das Dicyanphenylhydrazin in Alkohollösung schon beim schwachen Erwärmen und giebt dabei nur eine fassbare Verbindung, das Phenylmethylecyantriazol. Der Acetessigester dagegen reagirt nicht auf das Dicyanphenylhydrazin unter diesen Bedingungen, aber wohl wenn man die Versuche auf andere Weise ausführt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2599.

Dicyanphenylhydrazin löst sich beim Erwärmen mit seinem doppelten Gewicht Acetessigesters leicht auf. Die Lösung fängt unter Weggang von Alkohol an gelinde zu sieden. Nachdem sie während circa 10 Minuten gelinde im Sieden gehalten war, bis eine Probe nach Zusatz von Alkohol und einigen Tropfen Kalilauge nicht mehr die für Dicyanphenylhydrazin charakteristische violette Farbe gab, wurde der überschüssige Acetessigester zum Theil verdunstet. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zum grössten Theil zu einer dunkelbraunen, schmierigen, krystallinischen Masse. Diese enthält ausser etwas Acetessigester drei verschiedene Verbindungen. Um diese von einander zu trennen, wurde auf folgende Weise verfahren.

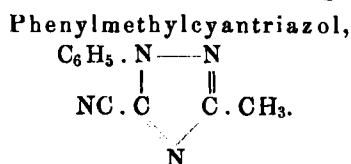
Die Masse wurde mit Alkohol angerührt, wobei sich die schmierigen Producte und ein Theil der Krystalle lösten, während ein nur wenig gefärbtes Pulver zurückblieb. Dieses wurde abfiltrirt und durch Alkohol genau ausgewaschen. Zur vollständigen Reinigung wurde die Verbindung sowohl aus Alkohol als aus Wasser umkrystallisirt. Die Analysen ergaben:

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₂	144	59.0	59.4	pCt.
H ₁₂	12	4.9	5.4	»
N ₄	56	23.0	22.9—22.8	»
O ₂	32	13.1	—	»
	244	100.0.		

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich, und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden Blättchen; auch ziemlich schwer löslich in Wasser, aus welchem dieselbe bei langsamem Erkalten in eigenthümlichen, harten Krystallen krystallisirt; leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Aether. Sie ist eine schwache Säure; sie löst sich in Ammoniak erst beim Kochen, auch träge in verdünnter Kalilauge, und wird aus den Lösungen von Säuren in Gestalt von einem völlig farblosen, glänzenden Krystallpulver wieder niedergeschlagen. Die Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht einmal beim Kochen. Sie schmilzt bei 208 bis 209° C. unter gelinder Gasentwicklung zu einem gelben Oel, nachdem sie einige Grade vorher erweicht hat.

Der in kaltem Alkohol lösliche Theil des Reactionsproductes enthält die beiden anderen bei der Reaction gebildeten Producte. Die Alkohollösung wurde concentrirt und der rückständige Alkohol in einer offenen Schaal bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Aus der braunen, schmierigen Masse schieden sich prismatische Krystalle aus, die schnell auf dem Filter mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und dann aus warmem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurden.

So wurde die Verbindung in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 108—109° C. erhalten. Diese Verbindung ist



Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Zusammensetzung:

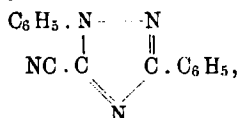
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$	Gefunden
N 30.4	30.6 pCt.

Auch eine Moleculargewichtsbestimmung wurde auf dieselbe ausgeführt:

Substanz	Benzol	Depression	Moleculargewicht	
			gefunden	berechnet
0.2212 g	14.18 g	0.404°	189	184 ¹⁾ .

Die dritte bei der Reaction gebildete Verbindung habe ich nicht isoliren können; sie befindet sich in den letzten Mutterlaugen und ist sicher ein Oel. Werden diese vorsichtig mit etwas Kalilauge erwärmt, scheiden sich beim Erkalten äusserst feine Nadelchen aus, welche, mit Alkohol gewaschen, völlig farblos werden. Diese Nadelchen sind nichts anderes als das Kaliumsalz der in Alkohol schwer löslichen Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (siehe unten); werden sie mit Salzsäure versetzt, so wird die freie Säure erhalten, kocht man sie mit Wasser, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält beim Ansäuern die unten beschriebene Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Die in den letzten Mutterlaugen befindliche Verbindung ist demnach nichts anders als der Aethyl-ester der in Alkohol schwer löslichen Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$, welcher durch die Einwirkung des Kalis verseift worden ist.

¹⁾ Diese Moleculargewichtsbestimmung bestätigt die Formeln, welche ich für die Triazolverbindungen aufgestellt habe. Weil ich eine solche Bestimmung auch auf das Diphenylcyantriazol,

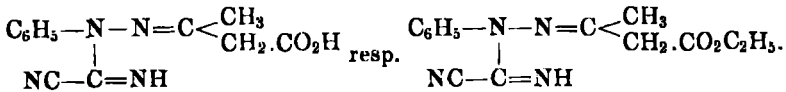


ausgeführt habe, will ich hier dieselbe mittheilen.

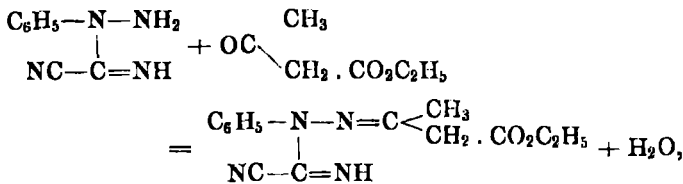
Substanz	Benzol	Depression	Moleculargewicht	
			gefunden	berechnet
0.2098 g	13.92 g	0.312°	237	246.

Aus diesen Moleculargewichtsbestimmungen geht hervor, dass die Triazolverbindungen dasjenige Moleculargewicht besitzen, welches die von mir für dieselben aufgestellten Formeln erfordern.

Was nun die Constitution dieser beiden Verbindungen (der Säure $C_{12}H_{12}N_4O_2$ und ihres Esters) betrifft, so ist nur eine Formel möglich, nämlich:

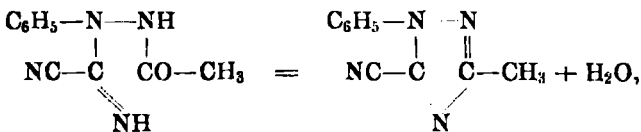


Der Acetessigester hat demnach auf das Dicyanphenylhydrazin nach der Gleichung eingewirkt:



und der gebildete Ester ist dann zum Theil beim Kochen zu Carbon-säure verseift worden. Auch erhält man bei längerem Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit Acetessigester den Ester in geringerer Menge, während die Ausbeute an der freien Säure grösser wird.

Was ferner die Bildung des Phenylmethylcyantriazols betrifft, so muss man annehmen, dass beim Kochen der Acetessigester zum Theil zersetzt wird, so dass die Acetylgruppe abgespalten wird und mit Dicyanphenylhydrazin ein Acetylderivat giebt, welches sogleich Wasser verliert und in die Triazolverbindung übergeht:

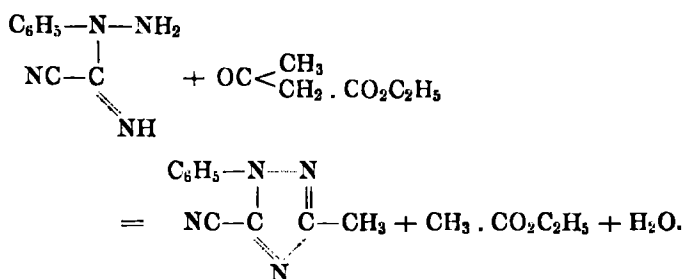


wenn man nicht annehmen will, dass das Triazolderivat als ein secundäres Product aus der obigen Säure resp. ihrem Ester unter Verlust von Essigsäure gebildet worden ist.

Gegen diese Annahme spricht indessen der Umstand, dass diese Säure verhältnissmässig beständig ist; sie wird freilich beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure zersetzt, aber Phenylmethylcyantriazol bildet sich dabei nicht. Für die erstere Auffassung des Reactionsverlaufes spricht ferner Folgendes: Wird eine Alkohollösung des Dicyanphenylhydrazins mit der berechneten Menge (1 Mol.) Acetessigesters versetzt und die Mischung nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so giebt die Flüssigkeit nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden keine weitere Reaction (die violette Farbe) auf

Dicyanphenylhydrazin mit alkoholischem Kali, und das Reactionproduct besteht nur aus Phenylmethylcyantriazol. Dieses ist überdies bei diesem Versuche in nicht unerheblich grösserer Menge gebildet worden als beim directen Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit Acetessigester. In diesem Falle hat offenbar die Gegenwart der Salzsäure die Zersetzung des Acetessigesters befördert.

Wie dem auch sei, die Reaction verläuft also der Bildung des Phenylmethylcyantriazols aus Brenztraubensäure und Dicyanphenylhydrazin analog:



Was endlich das Verhältniss betrifft, in welchem die drei Verbindungen sich bilden, so macht immer die in Alkohol schwer lösliche Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$, das Hauptproduct aus, (bei einem Versuche wurde aus 10 g Dicyanphenylhydrazin 6 g dieser Verbindung erhalten), während die beiden anderen Körper in nur untergeordneter Menge entstehen.

Sie ist, wie gesagt, eine sehr schwache Säure. Wird sie mit gewöhnlichem Ammoniak gekocht, so löst sie sich schwer, und beim Erkalten krystallisiren kleine Bällchen aus, die das Ammoniumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_4\text{N}$, sind. Wie aus der Stickstoffbestimmung hervorgeht, war das Salz indessen nicht völlig rein. Exsiccator-trockenes Salz wurde analysirt.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_4\text{N}$	Gefunden
N 26.8	26.3 pCt.

Lässt man eine mit Ammoniak versetzte Alkohollösung der Säure im Exsiccator verdunsten, so krystallisiren zwar farblose, dicke, rhombische Tafeln aus, aber diese sind nicht das Ammoniumsalz, sondern die freie Säure, was der Schmelzpunkt $208\text{—}209^\circ\text{C}$. und eine Stickstoffbestimmung zeigen.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
N 23.0	23.1 pCt.

Das Kaliumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{K}$, ist gleichfalls sehr unbeständig. Es ist in Alkohol schwer löslich, auch nicht sonderlich

leicht löslich in Wasser und noch weniger in Kalilauge. Es wird am leichtesten durch Zusatz von Kalilauge zu einer warmen, gesättigten Alkohollösung der Säure erhalten; dabei erstarrt die Flüssigkeit fast sogleich zu einem Brei von farblosen, verfilzten, äusserst feinen Nadelchen, die durch Alkohol ausgewaschen werden können. Das Salz verliert nichts bei 100° C.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_4O_2K$	Gefunden
K 13.9	13.5 pCt.

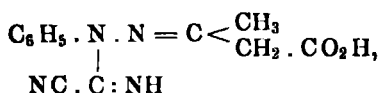
Es scheint schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt zu werden, denn nach dem Liegen an der Luft braust es stark beim Zusatz einer Säure, was mit frisch bereitetem Salz nicht der Fall ist.

Die Säure giebt mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung. Die Säure wurde in siedendem Wasser aufgelöst, und die warme Lösung mit berechneter Menge Kaliumnitrit versetzt. Beim Zusatz von Salzsäure schieden sich farblose Nadeln aus, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

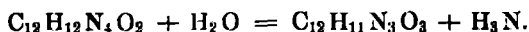
Berechnet		
für $C_6H_5 \cdot N \cdot N = C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{NOH}) \end{matrix} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	Gefunden	
NC.C:NH		
N 25.6	25.7 pCt.	

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. Sie löst sich sehr leicht in kaustischem Ammoniak und Kalilauge mit gelber Farbe auf. Aus einer solchen concentrirten Lösung wird die Verbindung von Säuren als ein farbloses Harz gefällt, welches leicht erstarrt. Sie schmilzt bei 217—218° C. unter Gasentwicklung zu einem braunen Oel, nachdem sie etwas voraus erweicht ist.

Die Säure,



wird durch Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure leicht zersetzt, wobei eine Imidgruppe als Ammoniak abgespalten und durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird:



Nachdem beim Kochen mit Kalilauge die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde die Lösung durch Salzsäure neutralisirt. Die dabei ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt.

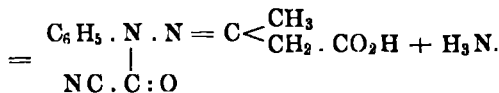
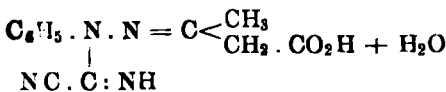
	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	58.8	59.0 pCt.
H ₁₁	11	4.5	4.9 „
N ₃	42	17.1	17.6 „
O ₃	48	19.6	— „
	245	100.0	

Wie Kalilauge wirkt verdünnte Salzsäure ein. Nachdem die Lösung während ca. $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht worden war, schieden sich beim Erkalten Krystalle aus. Diese wurden in kaltem Ammoniak aufgelöst, wobei unzersetzte Säure in geringer Menge zurückblieb, und aus dem Filtrate wurde die neue Verbindung durch Salzsäure niedergeschlagen und aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
N	17.1	17.6 pCt.

Die neue Verbindung C₁₂H₁₁N₃O₃ ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem und krystallisirt daraus in völlig farblosen, platten Nadelchen, schwer löslich in Wasser. Sie ist eine stärkere Säure als die Verbindung C₁₂H₁₂N₄O₃; sie löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien und wird von Säuren wieder niedergeschlagen. Sie reducirt nicht einmal beim Kochen ammoniakalische Silberlösung. Die Verbindung schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 187—188° C. zu einem gelben Oel.

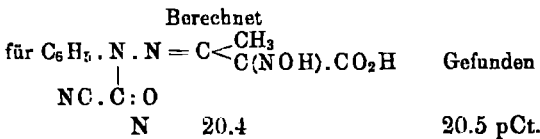
Um die Constitution der Säure zu erklären, kann man annehmen, dass in der ursprünglichen Säure die Imidgruppe durch ein Atom Sauerstoff ausgetauscht worden ist:



Bemerkenswerth ist es jedoch, dass die Gruppe NC.CO — beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure nicht abgespalten wird.

Auch diese Verbindung giebt mit salpetriger Säure eine Isosnitroverbindung. Die Verbindung C₁₂H₁₁N₃O₃ wurde in einer Mischung von 5 Theilen Wasser und einem Theile gewöhnlicher Salzsäure aufgelöst und zu der warmen Lösung eine berechnete Menge Kaliumnitrit (1 Mol.) unter Umrühren hinzugefügt. Fast sogleich begannen sich aus der völlig farblosen Lösung kleine Prismen auszu-

scheiden, welche aus 25-procentigem Alkohol und Eisessig nmkry-
stallisirt wurden.



Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, leicht in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, leicht in Ammoniak und Kalilauge mit schöner gelber Farbe. Sie schmelzen unter starker Gasentwicklung bei 209° C. zu einer dunkelbraunen Masse.

Upsala, Universitätslaboratorium, im December 1891.

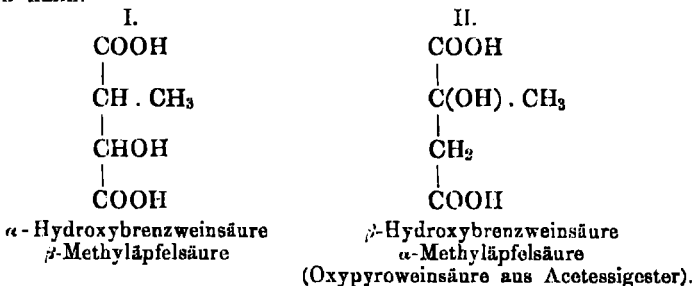
24. Wilhelm Wislicenus: Ueber die β -Methyläpfelsäure.

I. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzem berichtete ich über die Darstellung der inactiven Aepfelsäure aus dem Oxalessigester¹⁾. In derselben Weise lässt sich der früher von mir in Gemeinschaft mit Arnold²⁾ beschriebene Methyloxalessigester, $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, zur β -Methyläpfelsäure (β -Methyloxybernsteinsäure oder α -Hydroxybrenzweinsäure) reduciren. Die Säure ist isomer mit der α -Methyläpfelsäure oder β -Hydroxybrenzweinsäure (Formel II), welche nach Demarçay³⁾ durch Anlagerung von Blausäure an Acetessigester und Verseifung des gebildeten Nitrils erhalten werden kann.



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3416.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 329.

³⁾ Compt. rend. 82, 1337; Jahresbericht 1876, 551 vergl. auch Morris, chemical society 37, 6; Jahresbericht 1880, 813; Bredt, diese Berichte XV, 2318.