

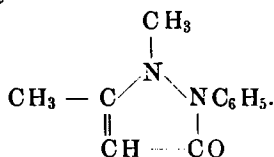
57. J. W. Brühl: Ueber einen Alkohol des Antipyrins.

(Vorläufige Mittheilung.) Vorgetragen in der Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft am 2. Februar a. c.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt¹⁾, dass durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen gewisse Ketone leicht in die zugehörigen Alkohole und Carbonsäuren übergeführt werden können. Auf diese Weise entsteht aus Campher, $C_{10}H_{16}O$, das Borneol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$, und die von Baubigny entdeckte Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}(CO_2H)O$, in theoretischer Ausbeute. Das Menthon, $C_{10}H_{18}O$, welches früher nach dem Baubigny'schen Verfahren vergeblich in eine Carbonsäure umzuwandeln versucht wurde, liefert unter den oben erwähnten Umständen die Bicarbonsäure $C_{10}H_{16}(CO_2H)_2O$ und den Alkohol $C_{10}H_{19} \cdot OH$, das Menthol. Es wurde gleichzeitig mitgetheilt²⁾, dass ausser dem Campher und Menthon auch eine Reihe anderer Ketone nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren neue Carbonsäuren und Alkohole lieferten. Ueber die Resultate der diesbezüglichen Versuche behalte ich mir vor später Bericht zu erstatten.

Es lag nun nahe auch derartige Körper der Untersuchung zu unterziehen, welche die Carbonylgruppe enthalten, ohne doch eigentliche Ketone zu sein. Eine solche Substanz ist nach der Auffassung Knorr's das Antipyrin



Ich habe daher bereits vor einem Jahre unter Mithilfe meines damaligen Assistenten, Hrn. Dr. A. Cantzler, die gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Antipyrin untersucht. Es gelang uns in der That sofort ein Bihydroproduct des Antipyrins darzustellen, welches den Charakter eines Alkohols besitzt, dagegen wollte es auf keine Weise glücken, die erwartete Carbonsäure zu fassen. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde die Sache vorläufig bei Seite gestellt, um zunächst durch das Studium an anderweitigen Verbindungen Klarheit über den Verlauf der Reaction zu gewinnen. Vor einiger Zeit nahm ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. E. Köbner, die Untersuchung mit dem Anti-

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3384 ff. (1891).

²⁾ loc. cit. 3399.

pyrin wieder auf. Hr. L. Knorr, welcher von meinen Arbeiten Kenntniss erhalten hat, theilt mir soeben mit, dass er das von mir gewonnene Bihydroproduct auf anderem Wege ebenfalls dargestellt habe und seine Resultate demnächst zu publiciren gedenke. Ich werde dadurch genöthigt auch über meine Versuche vorläufig zu berichten, obwohl dieselben noch keineswegs abgeschlossen sind.

Wird eine Toluollösung von Antipyrin mit Natriumdraht (etwa 3 Mol. des ersteren auf 4 Atome Metall) unter Einleiten von Kohlensäure zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend roth, es entwickeln sich geringe Mengen von Methylamin und das Natrium löst sich auf, indem ein massenhafter gelber Niederschlag gebildet wird. Versetzt man das Reactionsproduct mit Eiswasser, so erfolgt zuerst Auflösung, bald scheiden sich jedoch Krystalle aus, von welchen, wenn keine Vermehrung derselben erfolgt, die Flüssigkeit abgossen wird. Das Toluol enthält noch unangegriffenes Antipyrin. Aus der wässrig alkalischen Lösung, in welcher eine Carbonensäure vermuthet wurde, ist es, wie gesagt, bisher noch nicht gelungen, dieselbe zu isoliren.

Der gebildete krystallinische Niederschlag (s. oben) zeigt den Schmelzpunkt $142-144^{\circ}$. Er wird gereinigt durch Auflösen in heissem 96 procentigem Sprit und Versetzen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Die ausgeschiedenen prismatischen Krystalle sind schwach gelblich gefärbt und zeigen den Schmelzpunkt $144-145^{\circ}$. Der neue Körper ist leicht löslich in heissem Aethyl- und Methylalkohol, in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther, schwer löslich in Wasser, Ligroin, Aether. Durch mehrfaches Umkrystallisiren kann die Verbindung ganz weiss erhalten werden, doch erhebt sich hierdurch der Schmelzpunkt nicht über 145° . Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen führten genau zu der Formel eines Bihydroantipyrins, $C_{11}H_{14}N_2O$.

Mit Phenylisocyanat in mol. Verhältniss zusammengebracht und schwach erwärmt bildet sich ein Additionsproduct, welches, mit trockenem Benzol ausgewaschen, aus Alkohol, in welchem es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in Form feiner, verfilzter, farbloser Nadeln erhalten wird. Die Analyse stimmt auf ein Urethan der Formel $C_{18}H_{19}N_3O_2$. Der Schmelzpunkt wurde zu 173° gefunden. Die alkoholische Natur des Hydroproducts wird ausser durch Bildung des genannten Urethans auch noch dadurch bewiesen, dass die Substanz Natrium aufnimmt und das Product mit Jodalkylen reagirt. Mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode behandelt, erhält man eine in farblosen, rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Benzoylverbindung, löslich in Aceton und daraus krystallisirbar, unlöslich in Ligroin und Aether. Es schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 175° unter Zersetzung.

Kocht man eine Lösung des Antipyrinalkohols in Wasser oder in verdünntem Sprit, Essigsäure oder Salzsäure längere Zeit, so erfolgt nach dem Erkalten Abscheidung einer Substanz, die aus heissem Ligroin in dünnen atlasglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 86° schmilzt. Die Abspaltung von Methylamin und von Anilin bei dem Kochen der Antipyrinalkohollösungen wurde (qualitativ) nachgewiesen. Diese niedrig schmelzende Substanz entsteht immer beim wiederholten Umkrystallisiren des Antipyrinalkohols, namentlich aus verdünntem Sprit. Es ist bisher nicht gelungen, ihre Natur aufzuklären.

Das Verfahren zur Darstellung des Antipyrinalkohols ist Seitens der Farbwerke vorm. Meister, Lucius Brüning in Höchst a/M. am 5. Januar a. c. zu Patent angemeldet worden.

Ich hoffe in Bälde über Bildung und Eigenschaften des Antipyrinalkohols und seiner Derivate in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Köbner Näheres berichten zu können, bei welcher Gelegenheit auch die analytischen Belege mitgetheilt werden sollen.

Heidelberg, 2. Februar 1892.

58. C. Böttinger: Ueber Dimethyltraubensäure.

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Angabe von N. Zelinsky¹⁾ veranlasst mich zu bemerken, dass ich schon vor 1½ Jahren die Identität der von mir aus Brenztraubensäure erhaltenen Dimethylweinsäure²⁾ mit der Dimethyltraubensäure von Fittig, Daimler und Keller³⁾ erkannt habe. Ich bereitete meine Säure nach einem etwas abgeänderten Verfahren. Eine Lösung von 10 ccm Brenztraubensäure in 140 ccm absolutem Alkohol wird auf frisch bereitete Zinkgranalien gegossen, die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage stehen gelassen, die Flüssigkeit von den mit einem dicken Salzüberzug bedeckten Granalien abgossen, letztere an der Luft getrocknet, das anhaftende Salz mit einem starken Federbart abgekehrt. Es wiegt 7 g und wird nach dem Uebergiessen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der in

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3997.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 318.

³⁾ Ibid. 249 209.