

1869

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 25. Mai 1892.

Anwesend die Herren: H. Landolt, S. Gabriel, C. Glaser, H. Jahn, E. Jacobsen, A. Kossel, G. Krämer, A. Laubheimer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

Der Vorstand setzt die Berathung über die Maassnahmen zum Erlass eines Aufrufs zur Errichtung des Hofmann-Denkmal's fort.

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 49. Lfrg. (Säuren, mehrbasische — Salicylsäure.) Breslau 1892.
688. Beauvisage, Georges. Les matières grasses. Paris 1891.
689. Goldberg, Alwin. Die künstlichen und natürlichen Mineralwasser. Weimar 1892.
690. Ferreira da Silva, A. J. Contribuições para hygiene da cidade do Porto. Porto 1889.
691. —. Tratado de chimica elementar. I. Chimica mineral. II. Chimica organica. Porto.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

275. J. W. Brühl: Ueber die Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Antipyrin.

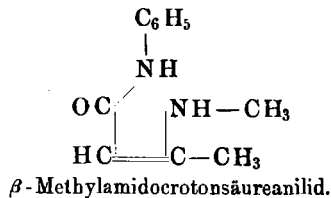
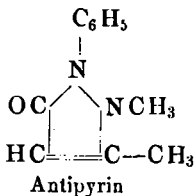
(Eingegangen am 3. Juni.)

Am 30. Januar l. J. schrieb mir Hr. L. Knorr, dass er durch einen meiner früheren Practicanten, Hr'n. Taufkirch, welcher gegenwärtig im Jenenser Laboratorium arbeite, davon unterrichtet worden sei, dass ich aus dem Antipyrin mittelst Natrium und Kohlensäure ein Reductionsproduct des Antipyrins, $C_{11}H_{14}N_2O$, vom Schmelzpunkt 145° , dargestellt habe. Die Herren hatten, ohne mich hiervon

vorher in Kenntniss zu setzen, die Sache gemeinschaftlich weiter verfolgt. Hr. Knorr verständigte mich gleichzeitig, dass eine Publication {von seiner Seite über den Gegenstand bevorstehe und ich wurde dadurch, um nicht jeden Anrechts an der von mir begonnenen, aber noch keineswegs abgeschlossenen Arbeit verlustig zu gehen, zu einer vorläufigen Mittheilung meiner Resultate gezwungen, welche denn auch am 2. Februar der Redaction dieser Berichte eingesandt wurde¹⁾. Ich sprach darin die Hoffnung aus, über Bildung und Eigenschaften des von mir aufgefundenen Bihydroproductes des Antipyrins in Bälde Näheres berichten zu können. Es sind mir nun die Herren Knorr und Taufkirch zuvorgekommen, indem sie in einer am 29. Februar bei der Redaction eingegangenen Mittheilung²⁾ über die Constitution des genannten Bihydroproductes Aufklärung brachten.

In der erwähnten Abhandlung haben die Herren Knorr und Taufkirch meine thatsächlichen Angaben über das Reductionsproduct des Antipyrins in allem Wesentlichen bestätigt, meine vorläufige Interpretation der Natur dieses Körpers dagegen als irrig nachgewiesen und richtig gestellt. Ich glaube mich deshalb nicht, wie Hr. Knorr zu erwarten scheint, besonders bedrückt fühlen zu sollen, ist doch seiner Zeit auch das Antipyrin selbst incognito und unter einer irrigen Constitutionsflagge in die Welt gesehelt.

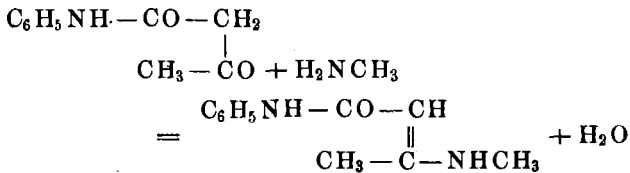
Das Bihydroproduct, $C_{11}H_{14}N_2O$ wird, wie ich gezeigt hatte, durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine siedende Toluollösung von Antipyrin und darauf folgende Behandlung mit Wasser erhalten. Hierbei entsteht aber nicht, wie ich nach der Analogie, entsprechend der Reaction bei den Camphern, angenommen habe, ein Alkohol des Antipyrins (dem Alkohol des Camphers — Borneol — entsprechend) sondern merkwürdigerweise erleidet der Pyrazolkern eine Aufspaltung zwischen den Stickstoffatomen und es entsteht durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome β -Methylamidocrotonsäureanilid:



¹⁾ Diese Berichte XXV, 395.

²⁾ Loc. cit. 768.

Durch die Synthese des letzteren Körpers aus Acetessigsäureanilid und Methylamin:



haben Knorr und Taufkirch die Identität desselben mit meinem Reduktionsproduct und damit auch die Constitution des letzteren nachgewiesen.

Auf welche Weise aber bei der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure und successiver Behandlung mit Wasser der Pyrazolring gesprengt und hydrirt wird, darüber haben die genannten Chemiker keine Versuche angestellt und nur Vermuthungen ausgesprochen. Ich hatte die Sache inzwischen näher untersucht und quantitativ festgestellt. Die Mittheilung dieser und einiger anderen noch unpublicirten Beobachtungen, welche leider ohne mein Verschulden sich bis jetzt verzögert hat, soll den Gegenstand der folgenden Zeilen bilden.

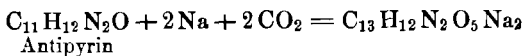
Es wurde zunächst ermittelt, welches Verhältniss von Natrium zu Antipyrin das richtige sei und die beste Ausbeute liefere.

18.8 g Antipyrin ($\frac{1}{10}$ Mol.), 2.3 g Natrium ($\frac{1}{10}$ At.) und 15^o ccm Toluol wurden im lebhaften Kohlensäurestrom bis zum Verschwinden des Metalls (2 Stunden) zum Sieden erhitzt. Das schwach gelbliche, pulverförmige Product wurde abgesaugt, mit Toluol, alsdann mit Ligroïn ausgewaschen und im Vacuumexsiccator bis zum constanten Gewicht stehen lassen. Es wurden erhalten 15.8 g, während sich unter der Annahme einer Anlagerung von 2 CO₂Na an 1 Mol. Antipyrin auf die angewandten 2.3 g Metall 16.1 g berechnet. Aus dem zur Hälfte eingedampften Toluol wurden mit Ligroïn 8 g unangegriffenes Antipyrin (ber. 9.4 g) ausgefällt.

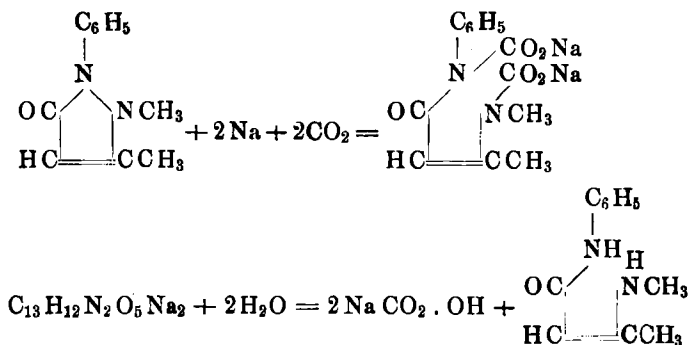
Bei einer anderen Darstellung wurde auf die unveränderte Menge (18.8 g) Antipyrin die doppelte Quantität Natrium (4.6 g) angewandt, entsprechend 1 Mol. : 2 At. Das Metall war nach 3 Stunden verschwunden, die trockene Natriumverbindung wog 30.8 g, während sich unter obiger Voraussetzung 32.2 g berechnet. Das Toluolfiltrat enthielt fast kein Antipyrin mehr.

Bei Anwendung von mehr als 2 At. Natrium auf 1 Mol. Antipyrin bleibt der Ueberschuss des Metalls unangegriffen.

Es geht also in der That die Reaction vor sich nach der Gleichung:



Sehr wahrscheinlich erfolgt also schon bei dieser Reaction die Ringsprengung, und durch Behandlung des Productes mit Wasser wird einfach $2\text{CO}_2\text{Na}$ durch 2H ersetzt:



In der That waren im ersteren Falle, aus 15.8 g der Natriumverbindung 9 g des Bihydroproductes erhalten worden (berechnet 9.3 g), während im zweiten Falle aus 30.8 g erhalten wurden 17 g anstatt 18.2 g.

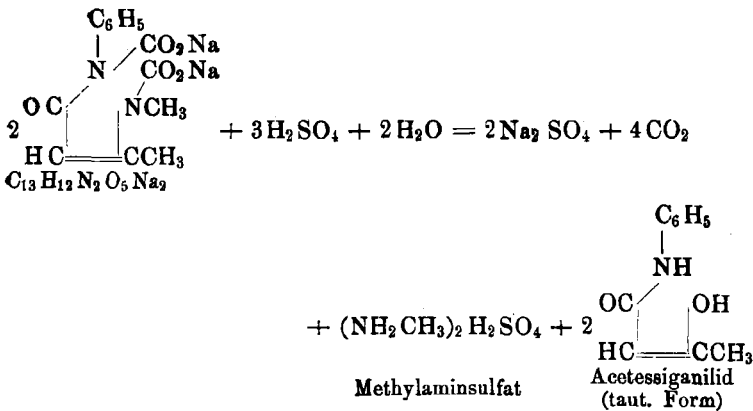
Die Natriumverbindung ist sehr hygroscopisch. Die Zerlegung durch Wasser erfolgt ziemlich langsam und ohne bemerkbare Wärmetönung. Die Analyse des Bihydroproductes ergab:

0.4157 g Substanz lieferten 1.0562 g Kohlensäure und 0.2656 g Wasser.

0.2239 g Substanz gaben 29.5 ccm feuchten Stickstoff bei 753 mm Barom. und 21° Temp.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
	(Cantzler)	(Köbner)	
C	69.31	—	69.47 pCt.
H	7.10	—	7.37 »
N	—	14.84	14.74 »

Durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol, rascher durch Erwärmen mit Säuren, spaltet sich, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung angab, das Reductionsproduct $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ in Methylamin und einen in farblosen Blättern vom F. P. 86° krystallisirenden Körper, welchen Knorr und Taufkirch als Acetessigsäureanilid identificirten. Sehr viel lebhafter erfolgt diese Zerlegung, wenn das ursprüngliche Reactionsproduct $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}_2$ mit Säuren zusammengebracht wird. Lässt man in die erkaltete, mit dem Toluol überschichtete Reactionsmasse verdünnte Eisschwefelsäure einfließen, so entweicht massenhaft Kohlensäure und in dem Product ist nicht die geringste Spur von der Bihydroverbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ vorhanden. Es erfolgt vielmehr ein momentaner und quantitativer Zerfall nach der Gleichung:



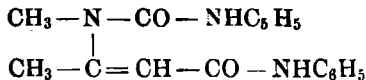
Diese ganz ausserordentlich leicht erfolgende Abspaltung des Restes NCH_3 vom Kohlenstoff schon bei 0° erscheint fast nicht minder merkwürdig, als die Spaltung des Pyrazolringes zwischen den beiden Stickstoffatomen durch Natrium und Kohlensäure.

Analyse des Acetessiganilids:

0.1403 g Substanz lieferten 0.3470 g Kohlensäure und 0.0844 g Wasser. 0.1626 g Substanz gaben bei 21° Temp. und 743 mm Druck 11.5 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden (Köbner)		Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
C	67.42	—	67.79 pCt.
H	6.62	—	6.21 „
N	—	7.87	7.91 „

Das Reductionsproduct $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ liefert, wie ich in der vorläufigen Mittheilung ebenfalls bereits erwähnt habe, mit 1 Mol. Phenylisocyanat eine in farblosen, bei 173° schmelzenden Nadeln (krystallisirende) Verbindung. Es ist dies also ein Phenylharnstoff des β -Methylamidocrotonsäureanilids, wahrscheinlich von der Constitution

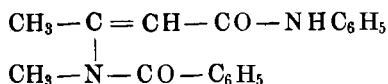


0.3810 g Substanz gaben 46.4 ccm feuchten Stickstoff bei 749 mm Druck und 21° Temp.

	Gefunden (Cantzler)	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$
N	13.66	13.59 pCt.

Mit Benzoylchlorid und 10procentiger Natronlauge geschüttelt, liefert das β -Methylamidocrotonsäureanilid (in Essigäther oder Benzoëther gelöst) eine Benzoylverbindung, die aus absolutem Alkohol oder

aus Aceton in weissen Nadelchen, bei 175° unter Zersetzung schmelzend, krystallisirt. Das Analysenresultat entspricht der Zusammensetzung



0.2040 g Substanz lieferten 0.5467 g Kohlensäure und 0.1150 g Wasser.
0.2657 g gaben bei 748 mm Druck und 12° C. 21.5 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	(Köbner)	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ .
C	73.09	—	73.47 ₁ pCt.
H	6.29	—	6.12 >
N	—	9.41	9.52 >

Das Methylamidocrotonsäureanilid liefert ebenso wie das daraus entstehende Acetessiganilid vom Schmelzpunkt 86°, in kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt, ein und dieselbe Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 99°: das früher schon von Knorr¹⁾ aus Acetessiganilid erhaltene Nitrosoacetessiganilid. Bei dieser Reaction erfolgt also die Abspaltung von Methylamin aus dem Methylamidocrotonsäureanilid und die Bildung des Acetessiganilids ebenfalls fast momentan.

Es wurden einige Versuche angestellt, ob die aus Antipyrin, Kohlensäure und Natrium entstehende Natriumverbindung durch Jodäthyl in eine Aethylverbindung überzuführen ist. Am Rückflusskühler, in Aether oder in Toluol, trat keine Reaction ein, beim mehrstündigen Erhitzen in der Bombe scheint totale Zersetzung zu erfolgen. Es wird massenhaft Kohlensäure abgespalten. Aus dem Product fällt Wasser ein bräunliches Oel; bei der Destillation desselben im Vacuum geht ein krystallisirender, zwischen 230—232° schmelzender Körper über, wahrscheinlich Diphenylharnstoff, den auch früher Knorr²⁾ durch Destillation von Acetessiganilid erhielt.

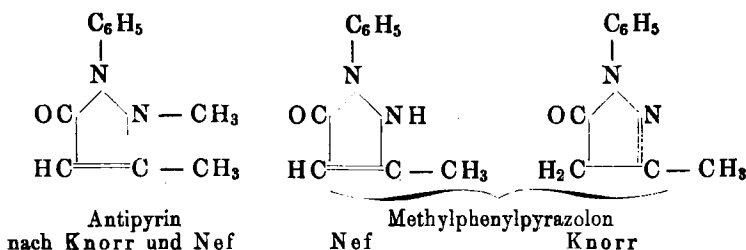
Ferner wurde versucht, ob die merkwürdige, durch Natrium und Kohlensäure erfolgende Spaltung des Pyrazolringes im Antipyrin vielleicht auch bei Ersetzung der Kohlensäure durch Jodäthyl stattfindet. Erhitzt man eine Lösung von 1 Molekül Antipyrin in Toluol mit 2 Atomen Natrium und überschüssigem Jodäthyl bis zum Verschwinden des Metalls und giesst das Product in Wasser, so erfolgt keine Ausscheidung. Nach dem Verdunsten des Toluols hinterbleibt ein stark nach Carbylamin riechender, nicht erstarrender und auch im Vacuum nicht destillirbarer brauner Syrup. Ein dem Bihydroproduct ent-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 80 (1886).

²⁾ a. a. O. 76.

sprechendes, diäthylirtes Spaltungsproduct des Antipyrins scheint sich also nicht zu bilden, und nur eine Zerstörung des Antipyrins, wie beim Erhitzen mit Natrium allein, zu erfolgen.

Schliesslich wurde noch der wichtige Versuch gemacht, ob sich wie das Antipyrin auch dessen Muttersubstanz, das Methylphenylpyrazolon, gegen Natrium und Kohlensäure verhält. Dies ist nun keineswegs der Fall. Es konnte weder eine Verbindung mit $2 \text{CO}_2 \text{Na}$ noch mit 2H und keine Spaltung des Pyrazolons herbeigeführt werden. Der Pyrazolring im Methylphenylpyrazolon verhält sich also gegenüber Natrium und Kohlensäure ganz anders als derjenige im Antipyrin. Es spricht dies nicht gerade zu Gunsten der Auffassung Nef's¹⁾, dass in beiden Körpern der gleichconstituirte Ring vorhanden sei:



Die Formeln Knorr's veranschaulichen dagegen das verschiedenartige Verhalten beider Körper in befriedigender Weise.

Heidelberg, im Juni 1892.

276. C. Schall und J. Uhl: Reactionen des Additionsproductes aus Schwefeldioxyd und Phenolnatrium (Natriumsulfonsäurephenylester = $\text{NaSO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$) und dessen Einwirkung auf Jodoform. Entstehung von Rubbadin.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Gleiche Moleküle Schwefeldioxyd und Phenolnatrium vereinigen sich zu einem Product, für das die Formel eines Natriumsulfonsäurephenylesters = $\text{NaSO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ anzunehmen ist.

Denn mit Alkyljodiden erhält man daraus die Phenylester der bekannten Alkylsulfonsäuren.:



¹⁾ J. U. Nef, Ann. Chem. Pharm. 266, 124 (1891).