

auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Es krystallisirten sehr bald wasserhelle Krystalle aus. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Abpressen der Krystalle zwischen Filtrirpapier wurden dieselben, deren Schmelzpunkt 136° betrug, nochmals resp. so oft umkrystallisirt (10 Mal), bis sie einen constanten Schmelzpunkt und zwar 141° aufwiesen. Dieses reine weinsaure Propylendiamin wurde hierauf alkalisch gemacht, die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat salzsauer gemacht und diese Lösung bis zur Trockne eingedampft. Dann wurde das salzsaure Diamin mit Kali zerlegt, wobei sich quantitativ die Base ausschied. Dieselbe wurde nun getrocknet und dann das bei 118° überdestillirende zum Versuch verwendet.

Die Base war linksdrehend und zeigte bei 24.3° einen Drehungswinkel von -19.11° . Da das spec. Gew. der Base bei 24.3° bezogen auf Wasser von $+4^{\circ}$ 0.91186° betrug, berechnete sich das spec. Drehungsvermögen zu -20.957° .

Die Base war in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Aether unlöslich.

Von Salzen des Diamins stellte ich dar das Pikrat, welches in schönen gelben Kryställchen vom Schmelzpunkt 237° ausfiel. Bei ca. 222° fing eine theilweise Zersetzung an. Das Pikrat ist in kaltem Wasser unlöslich, lässt sich aber leicht aus heissem umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_3H_{10}N_2 \cdot C_6H_2N_3O_6 \cdot OH$.

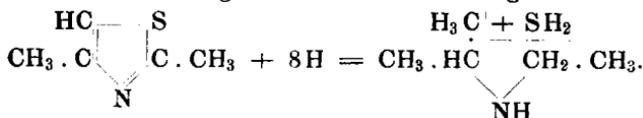
Procente: N 23.10.
Gef. » » 23.31.

239. Adolf Schuftan: Ueber einige Derivate des Antipyrins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt von Hrn. A. Bistrzycki.)

Im Anschluss an meine Veröffentlichung »Ueber Reductions- und Condensationsversuche bei Thiazolen«¹⁾ will ich heute über einige Condensationsproducte der Pyrazolreihe berichten. — Zuvor möchte ich aber einen Irrthum beseitigen, der durch ein Versehen im angezogenen Referat abgedruckt worden ist. — Die Gleichung auf S. 1010 dieser Berichte ist in folgender Weise zu berichtigen:

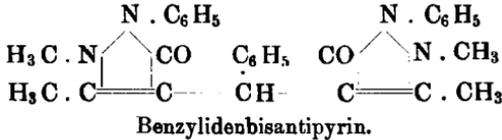


Das bei der Reduction des Dimethylthiazols entstehende Spaltungsproduct ist demnach als Aethylisopropylamin anzusprechen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1009.

Condensationen in der Pyrazolreihe.

Die Knorr'sche Arbeit über »Synthetische Versuche mit dem Acetessigester«¹⁾ zeigt, dass bei der Condensation von Antipyrin mit Benzaldehyd zwei Moleküle des Pyrazolonderivates mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser zusammentreten, welches letztere durch Vereinigung der Wasserstoffe der Methingruppen zweier Moleküle der Base mit dem Aldehydsauerstoff gebildet wird.

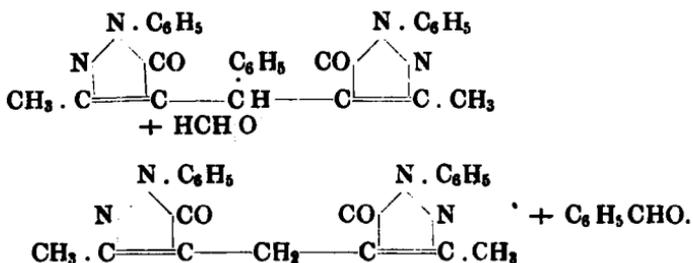


Niemals aber ist es gelungen, die Methylgruppe eines Moleküls Antipyrin mit dem Aldehydsauerstoff in Reaction treten zu lassen, wie dies bei den Pyridinen und, wie früher gezeigt, den Thiazolen vor sich geht. Gestützt auf die bei meiner Arbeit über Anisilidenpyridylalkin²⁾, dessen Darstellungsversuche längere Zeit fruchtlos ausfielen, gemachte Erfahrung, dass nicht wasserentziehende Mittel, sondern manchmal gerade das Hinzufügen von Wasser zu den Agentien die Abspaltung von Wasser befördert, hoffte ich, dass es mir auch bei dem Pyrazolonderivate gelingen werde, die Condensation eines Moleküls zu bewerkstelligen; und zwar wählte ich bei der Ausführung des diesbezüglichen Versuches einen Aldehyd der Fettreihe, da nach dieser Richtung hin mir keine experimentellen Erfahrungen bekannt waren, und es nicht ausgeschlossen erschien, dass das beabsichtigte Condensationsproduct gerade hier eine Zusammensetzung, wie ich sie erstrebte, haben würde. Zu diesem Zwecke schloss ich 5 g Antipyrin mit 4 g 40procentiger Formaldehydlösung im Rohr ein und erhitzte 6 Stunden lang auf 150°. Das Reactionsproduct zeigte zwei übereinander geschichtete Flüssigkeiten, von denen die untere ein gelbes, zähflüssiges Oel darstellte, während die obere wohl als Wasser anzusehen war. Das mittels des Scheidetrichters abgehobene Oel konnte selbst nach dem Trocknen über geschmolzenem kohlen-saurem Kali und Destilliren im Vacuum in keiner Weise zur Krystallisation gebracht werden; ebenso wenig zeigte dasselbe, welches nach der Destillation eine klebrige, harzige Masse vorstellte, einen constanten Siedepunkt. In der Annahme, dass das Reactionsproduct in Folge Anwendung einer zu hohen Temperatur verschmiert worden sei, erhitzte ich ein gleiches Gemenge von Antipyrin mit Formaldehyd auf nur 120°. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Rohres zu einem weissen, atlasglänzenden Krystallbrei erstarrt, der in kaltem

1) Ann. d. Chem. 238, 214.

2) Diese Berichte 23, Inauguraldissertation.

Wasser fast unlöslich war. Demgemäss konnte der etwa nicht in Reaction getretene Aldehyd sehr leicht durch reichliches Auswaschen mit Wasser entfernt werden. Das durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrocknete Präparat erwies sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol als absolut reine Base. Indessen ergab die Bestimmung der Erniedrigung des Erstarrungspunktes nach Raoult annähernd die doppelte Moleculargrösse des gesuchten Productes, was obendrein durch die Elementaranalyse seine Bestätigung fand. Es waren demnach auch hier analog dem Knorr'schen Benzylidenbisantipyryn zwei Moleküle Antipyryn mit einem Molekül Formaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammengetreten. Auch hier war die Bindung an der Methingruppe eingetreten, da die Base, mit salpetriger Säure behandelt, keine Nitrosoverbindung gab. — Es war mir nun von Interesse, zu erfahren, ob nicht, nachdem die Methingruppen der beiden Antipyryn-moleküle durch die Bindung mittels des Aldehydrestes festgelegt, vielleicht nun unter Mithilfe condensirender Mittel die Methylgruppe in Reaction gebracht werden könne. Zu diesem Zwecke stellte ich die Knorr'sche Base dar und schloss dieselbe mit der etwa $1\frac{3}{4}$ fachen theoretischen Menge 40 procentiger Formaldehydlösung und Chlorzink im Rohre ein, um das Gemenge 6 Stunden lang auf 120° zu erhitzen. Als ich nun den Röhreninhalt, mit Salzsäure angesäuert, behufs Entfernung des überschüssigen Aldehyds wiederholt mit Aether ausgeschüttelt hatte, um dann die Base mit Kali abzuschneiden, machte ich folgende sonderbare Bemerkung: Die aus Benzol umkrystallisirte Base zeigte genau denselben Schmelzpunkt wie der aus Antipyryn und Formaldehyd dargestellte Körper und erwies sich nach jeder Richtung als identisch mit demselben. Es war der Formaldehyd- an Stelle des Benzaldehydrestes getreten:



In der That fand sich in dem beim Ausschütteln der sauren Lösung angewendeten Aether der Benzaldehyd vor.

Auch durch andere condensirende Mittel war die Methylgruppe in keiner Weise zur Reaction zu bringen.

Knorr ging bei der Darstellung seines Benzaldehydcondensationsproductes in der Weise vor, dass er die Base in Benzaldehyd löste

und aus dieser Lösung das Reactionsproduct mit concentrirter Salzsäure fällte, schlug also ein Verfahren ein, das nur dann anwendbar ist, wenn gerade, was bei diesen Basen doch nur ausnahmsweise eintritt, das salzsaure Salz schwer löslich ist.

Meine Darstellungsweise hat den Vorzug, dass sie bei diesen Condensationen allgemein verwendet werden kann und die Reactionen bei verschiedenen Aldehyden nur verschiedenen Temperaturen unterliegen. Im vorliegenden Falle z. B. wäre also die Isolirung des Condensationsproductes durch Salzsäure ganz unmöglich gewesen, da das salzsaure Salz sehr leicht löslich ist.

Die nach angegebener Methode erhaltene Base, welche ich als »Methylenbisantipyryn« bezeichnen möchte, stellt rein weisse, atlasglänzende Blättchen dar, die bei 177° ohne Zersetzung schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer, in Benzol leicht, in Alkohol sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 71.13, H 6.19, N 14.43.
Gef. » » 70.94, » 6.47, » 14.42.

Die Ausbeute war fast quantitativ¹⁾.

Das salzsaure Salz krystallisirt beim Eindampfen der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in fächerförmig gruppirten farblosen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das schwefelsaure Salz stellt lange farblose zu Büscheln gruppirte Nadeln dar und krystallisirt aus der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure beim Eindampfen auf dem Wasserbade leicht bei längerem Stehen in der Kälte aus. Es ist in Wasser wie Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht löslich.

Das Platindoppelsalz der Base fällt aus der salzsauren Lösung derselben auf Zusatz von Platinchlorid sofort als flockiger Niederschlag aus, der selbst in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich ist und nur aus einer Mischung von Alkohol und conc. Salzsäure umkrystallisirt werden kann. Aus diesem Lösungsmittel erhält man dann das Salz in langen, gelbrothen Nadeln, die sich bei 200° schwärzen, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{29}H_{24}N_4O_2, 2HCl PtCl_4$.

Analyse: Ber. Proc.: C 34.62, H 5.26, N 24.37.
Gef. » » 34.66, » 3.50, » 24.37.

Das Golddoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base durch Goldchlorid sofort als ziegelrother, flockiger Niederschlag aus, der selbst in Alkohol und conc. Salzsäure sehr schwer löslich ist. Aus einem Gemenge beider Lösungsmittel scheidet sich das Salz in goldig glänzenden, unter dem Mikroskop deutlich gestreiften, roth-

¹⁾ Nachträglich habe ich gesehen, dass diese Base schon von Pellizzari dargestellt, aber nur kurz beschrieben ist (vergl. diese Berichte 23, Ref. 734.)

braunen Täfelchen aus, die bei 179° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Die Goldbestimmung ergab die Zusammensetzung: $C_{23}H_{24}N_4O_2$
 $\cdot HCl Au Cl_3$.

Analyse: Ber. Procente: Au 27.00.

Gef. » » 26.88.

Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung der Base durch eine concentrirte Lösung von Pikrinsäure zunächst ölig, scheidet sich aber schon nach kurzer Zeit als flockig-krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser selbst beim Kochen sehr schwer löslich ist. Am besten krystallisirt man denselben aus Alkohol und erhält dann schöne, gelbe Nadeln, die glatt bei 185° ohne Zersetzung schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung: $C_{23}H_{24}N_4O_2$,
 $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$.

Analyse: Ber. Proc.: N 15.88.

Gef. » » 15.62.

Das Bromadditionsproduct der Base entsteht, wenn man zur verdünnten salzsauren Lösung derselben eine berechnete Menge Bromwasser setzt und scheidet sich als gelber, flockiger Niederschlag ab, der in Alkohol und Chloroform leicht löslich ist. Behufs Reinigung des Körpers löst man denselben in Alkohol und setzt Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzu. Nach längerem Stehen scheidet sich die Bromverbindung in Form schwach gelblich gefärbter Nadeln ab, die bei 140° unter Zersetzung schmelzen. Die Brombestimmung zeigte, dass 4 Atome Brom addirt worden waren, was den zwei Doppelbindungen der beiden Antipyrimoleküle entspricht.

Analyse: Ber. Procente: Br 45.10.

Gef. » » 45.07.

Aethylidenbisantipyrin.

Erhitzt man Antipyrin mit der $1\frac{3}{4}$ -fachen Menge Acetaldehyd und dem halben Gewicht der ersteren an Wasser acht Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 120°, so zeigt das Reactionsproduct nach dem Erkalten zwei übereinander geschichtete farblose Flüssigkeiten, von denen die obere wohl als Wasser anzusehen ist. Fügt man nun dem Röhreninhalt etwa das doppelte bis dreifache Volumen Wasser hinzu und lässt es einige Zeit stehen, so verwandelt sich das gesammte untere, in Wasser unlösliche Oel in einen Brei von rein weissen, warzenförmigen Krystallen. Den überschüssigen Aldehyd entfernt man, wie bei der Base aus Formaldehyd, durch reichliches Auswaschen mit Wasser. Das durch Abpressen zwischen Fliesspapier getrocknete Reactionsproduct wird nun behufs Reinigung in Alkohol gelöst und so lange Wasser hinzugefügt, bis dauernde Trübung eintritt. Alsdann scheidet sich nach einigem Stehen die Base wieder in rein weissen, warzenförmigen Krystallen ab, die nach dem Trocknen im

Exsiccator beim Erhitzen auf 110° unter Wasserabgabe schmelzen, um dann bei höherer Temperatur wieder in Form von Warzen zu erstarren, ein Zeichen, dass der Körper Krystallwasser enthält. Die nunmehr wasserfreie Substanz schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 153° .

Die Base ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, dagegen in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem fast unlöslich.

Die Base enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Proc.: H_2O 4.29.

Gef. » » 4.28.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 6.67, N 13.34.

Gef. » » 63.38, » 7.14, » 13.17.

Demnach kommt der Base folgende Constitutionsformel zu:



Das salzsaure Salz der Base entsteht durch Eindampfen ihrer Lösung in Salzsäure. Es krystallisirt in feinen weissen, fächerförmig gruppirten Nadeln, die bei 132° schmelzen. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung: $C_{24}H_{26}N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.08, H 6.35.

Gef. » » 62.81, » 6.57.

Schwefelsaures Salz: In verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base erst in der Hitze und scheidet sich beim Erkalten in feinen weissen Nadeln aus, die zu einem verfilzten Gewebe zusammengelagert sind. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, wie in Alkohol leicht löslich.

Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur verdünnten salzsauren Lösung der Base sofort in gelben Flocken ab, die sich nur aus einer Mischung von conc. Salzsäure und Alkohol umkrystallisiren lassen und dann als rothgelbe, seiden-glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln erscheinen. Dieselben sind in Wasser oder verdünnter Salzsäure sehr schwer, in Alkohol und conc. Salzsäure ziemlich schwer löslich. Sie schwärzen sich bei etwa 200° ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:



Analyse: Ber. Proc.: C 47.47, H 4.45, Pt 16.09.

Gef. » » 47.29, » 4.79, » 16.01.

Das Pikrat der Base entsteht, wenn man zur alkoholischen Lösung derselben eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von Piktinsäure setzt und scheidet sich zunächst als Oel ab, das aber schon nach kurzer Zeit zu gelben Nadelchen erstarrte. Dieselben sind in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Letztgenanntes Lösungsmittel eignet sich indessen am besten zum Umkrystallisiren.

Die Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung $C_{24}H_{26}N_4O_3 + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Analyse: Ber. Procente: N 14.43.
Gef. » » 14.73.

Oxybenzyliden- oder Salicylidenbisantipyrin

entsteht, wenn man 10 g Antipyrin mit etwa dem $1\frac{3}{4}$ fachen der theoretischen Menge Salicylaldehyd unter Zusatz von 5 g Wasser im Rohr einschliesst und 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich, wie bei der Formaldehydcondensation, der grösste Theil der Base als Krystallmasse ab. Da dieselbe in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich ist, so wird der überschüssige Aldehyd sehr leicht durch reichliches Auswaschen mit Alkohol entfernt. Behufs Reinigung des Reactionsproductes wird dasselbe nun in heissem absolutem Methylalkohol gelöst, aus dem sich dann der Körper beim Erkalten schon nach kurzer Zeit in Form von farblosen, durchsichtigen Prismen abscheidet, die in Aether und Benzol fast unlöslich, in heissem Alkohol sehr schwer, in heissem absolutem Methylalkohol etwas leichter löslich sind. Verdünnte Salzsäure wirkt auf die Base kaum ein; selbst von heisser concentrirter Salzsäure wird dieselbe nur sehr schwer gelöst; ein Zeichen, dass der Körper durch Eintritt der Phenolgruppe seine Basicität fast vollständig eingebüsst hat. Die Base enthält Constitutionswasser, das sie beim Erhitzen auf 110° noch nicht abgibt. Bei höherer Temperatur oder bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich röthlich. Wiederholte Schmelzpunktbestimmungen gaben kein scharfes Resultat. Der Körper beginnt bei 180° zu schmelzen und ist selbst bei langsamem Erhitzen im Roth'schen Apparat erst bei 190° vollständig und ohne Zersetzung geschmolzen; eine Erscheinung, die wohl von der allmählichen Abgabe des Constitutionswassers innerhalb dieses Temperaturintervalls bedingt ist.

Die Elementaranalyse der bei 110° getrockneten Base ergab die Zusammensetzung: $C_{29}H_{28}N_4O_3 + H_2O$. Es kommt ihr demnach folgende Constitutionsformel zu:



Analyse: Ber. Procente: C 69.88, H 6.02, N 11.24.
Gef. » » 69.71, » 6.21, » 11.18.

Das salzsaure Salz der Base entsteht, wenn man die Lösung derselben in concentrirter heisser Salzsäure im Vacuumexsiccator erkalten lässt. Alsdann scheidet sich dasselbe in farblosen, prismatischen Nadeln ab, die in Alkohol ziemlich leicht, in verdünnter Salzsäure sehr schwer, in Wasser gar nicht löslich sind.

Das Pikrat der Base entsteht, wenn man die Lösung derselben in heissem absolutem Methylalkohol mit einer concentrirten Lösung

von Pikrinsäure in Methylalkohol versetzt und einige Tropfen Wasser hinzufügt. Es scheidet sich dasselbe dann nach kurzer Zeit als mikrokrystallinischer Niederschlag ab, der nach Auswaschen mit kaltem absoluten Methylalkohol, aus letzterem umkrystallisirt, kleine gelbe Nadelchen bildet, die bei 216° unter vollständiger Zersetzung schmelzen. Dieselben sind in Alkohol sehr schwer, in Wasser fast gar nicht löslich.

Die Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung $C_{29}H_{28}N_4O_3 + C_6H_2(NO_2)_3(OH)$.

Analyse: Ber. Procente: N 13.8.2

Gef. » » 13.72.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in concentrirter Salzsäure sofort in gelben Flocken aus. Löst man dieselben in einem heissen Gemenge von Alkohol und concentrirter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten gelbrothe Nadeln ab.

240. M. Scholtz: Ueber einige Condensationsproducte des Piperonylacroleins und über künstliche Piperine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Im Anschluss an die jüngst¹⁾ veröffentlichte Synthese der Piperinsäure habe ich es unternommen, einige weitere Derivate des Piperonylacroleins, $C_6H_3 \begin{matrix} < O_2CH_2 \\ CH : CH \cdot COH \end{matrix}$, darzustellen. Wie die Condensation des Piperonylacroleins mit Essigsäure zur Piperinsäure geführt hatte, so mussten beim Ersatz der Essigsäure durch ihre Homologen die Homologen der Piperinsäure entstehen. Nach den Untersuchungen Fittig's über die Perkin'sche Synthese hätte es hierbei in allen Fällen genügen müssen, das Natriumsalz der betreffenden Säure mit Hülfe von Essigsäureanhydrid mit Piperonylacrolein zu condensiren, doch zeigte es sich, dass es im Interesse der Ausbeute zuweilen vortheilhafter war, das Anhydrid der Säure, welche die Condensation eingehen sollte, zu verwenden.

α -Methylpiperinsäure, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C \begin{matrix} < CH_3 \\ COOH \end{matrix}$.

Ein Theil Piperonylacrolein wird mit einem Theil propionsaurem Natron und 4 Theilen Propionsäureanhydrid 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Die neu gebildete Säure wird dem nach dem Er-

¹⁾ Ladenburg und Scholtz, diese Berichte 27, 2958.