

**574. Carl Goldschmidt: Ueber eine Synthese des 3.5-Methylphenylpyrazols.**

(Eingegangen am 27. November.)

Beim Studium der Eigenschaften des Phenylmethylisoxazols bin ich auf eine Reaction gestossen, die vielleicht nicht ohne Interesse ist. Es gelingt nämlich, den Sauerstoff des Isoxazols durch die Imidgruppe zu ersetzen und ein an den Stickstoffatomen nicht substituirtes Pyrazol zu erhalten.

Das nach früheren Angaben bereitete Phenylmethylisoxazol wurde mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak während 14 Stunden im Einschlussrohr auf  $240^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres wurde der Alkohol verdampft und das zurückbleibende, dunkle Oel mit Aether aufgenommen.

Der Siedepunkt des Oeles liegt bei  $320^{\circ}$ . Das Destillat erstarrte zu füzigen Nadelchen, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei  $126$  bis  $127^{\circ}$  schmolzen. Die Base hat einen eigenthümlichen süsslichen Geruch, ist mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Analyse: Ber. für	$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : \overset{\cdot}{CH} \cdot C \cdot CH_3$
	NH—N
	Procente: N 17.73.
Gef.	» » 17.95.

Aus der Lösung in Aether fällt Salzsäure ein bei  $205^{\circ}$  schmelzendes Salz aus. Die Base zeigt also die Eigenschaften des von Sjollemas aus Benzoylaceton und Hydrazin bereiteten 3.5-Methylphenylpyrazols<sup>1)</sup>.

**575. Wilh. Euler: Synthese der  $\beta$ -Methylpentamethendi- und -monocarbonsäure.**

[Aus der Dissertation des Verfassers mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 25. November.)

Im vorigen Jahre kam in diesen Berichten<sup>2)</sup> aus hiesigem Laboratorium eine Arbeit von W. Stauss zur Veröffentlichung, welche eine neue Synthese der Pentamethencarbonsäure kennen lehrte. Der Genannte hatte durch Einwirkung von Tetramethendibromür auf Dinatriummalonsäureester den Diäthylester der Pentamethen-1.1-dicarbonsäure und aus letzterer beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung die Pentamethencarbonsäure gewonnen. Diese Synthese ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 249.

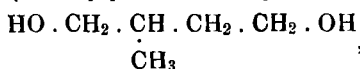
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1228.

läuft analog der von Perkin jun. und Colman <sup>1)</sup> schon 1888 ausgeführten Darstellung der  $\alpha$ -Methylpentamethencarbonsäure aus dem Methyltetramethendibromür und der von Perkin jun. und Harworth <sup>2)</sup> 1893 aus Pentamethendibromür dargestellten Hexamethencarbonsäure. Schon damals war ich mit der Ausführung der Versuche beschäftigt, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

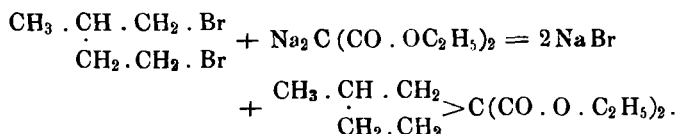
Es galt zunächst, das Nitril der Brenzweinsäure,  $\text{CN} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , zu bereiten, dieses in das Diamid des  $\beta$ -Methyl-

pentamethens,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ , überzuführen, aus demselben durch

Salpetrigsäure das  $\beta$ -Methylpentamethenglycol,



darzustellen und das mittels Bromwasserstoff aus ihm gewonnene Dibromid auf Dinatriummalonsäureester einwirken zu lassen:



1. Darstellung des Brenzweinsäurenitrils. Dasselbe ist zum ersten Male von Simpson <sup>3)</sup> behufs der Synthese von Brenzweinsäure aus Propylendibromür und Cyankalium als zwischen 277° und 290° überdestillirende Flüssigkeit erhalten worden. Das Verfahren liefert jedoch ausserordentlich geringe Ausbeute neben grossen Mengen von dunklen Schmieren, man mag die Bedingungen, unter denen die Umsetzung vorgenommen wird, variiren wie man will. Ebenso unzureichend waren die Ergebnisse nach der Methode von Pinner <sup>4)</sup>, der beim Erhitzen von Allylchlorür mit Cyankalium etwas Propylendicyanür erhielt. Die besten Ausbeuten erhielt ich noch, wenn ich Allyljodür anwendete, einer Notiz von Claus <sup>5)</sup> folgend, der beim Verseifen des aus letzterem und Cyankalium gewonnenen Allylcyanürs neben Krotonsäure etwas Brenzweinsäure gewonnen hatte. Der von mir schliesslich eingeschlagene Weg war der folgende.

Ein starkwandiger Rundkolben mit weitem Halse wurde mit 200 g Allyljodür, 150 g fein gepulvertem reinem Cyankalium und 200 g absolutem Alkohol beschickt und mit einem Kork geschlossen, in dessen Durchbohrung ein vertikal gestellter Kugelkühler eingefügt war. Durch das Innere des Kühlrohres ging, in zwei Führungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 739.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2247.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 121, 160.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 2053.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 5, 612, und Ann. d. Chem. 191, 33.

ruhend, ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichender, unten in vier Glasschaufeln endender Glassstab, dessen oberer über den Kühler hervorragender Theil eine horizontale hölzerne Riemenscheibe trug, welche in passender Weise durch eine Turbine dauernd in Drehung versetzt werden konnte. Der Kolben wurde unter stetem Umrühren des Inhaltes, wodurch das Zusammenbacken des ausgeschiedenen Jodkaliums verhindert und infolge der steten Mischung die Umsetzung beträchtlich beschleunigt und vervollständigt wurde, etwa 6 bis 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann unter weitergehendem Rühren erkalten gelassen. Der Inhalt wurde auf dem Filter abgesogen, die Salzmasse mit möglichst wenig absolutem Alkohol ausgewaschen und aus den gesammten Filtraten zunächst der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Weitaus die Hauptmenge, 35 pCt. vom Gewichte des angewandten Allyljodürs, ging zwischen  $173^{\circ}$ — $174^{\circ}$  über und bestand aus der von Pinner <sup>1)</sup> für das Nitril der  $\beta$ -Aethoxybuttersäure gehaltenen Verbindung  $C_6H_{11}NO$ .

Analyse: Ber. Procente: C 63.71, H 9.73, N 12.39.  
Gef. » » 63.67, 63.66, » 9.78, 9.79, » 12.76, 12.81.

Der Siedepunkt stieg dann schnell auf  $240^{\circ}$ , indem jetzt bis gegen  $260^{\circ}$  das Brenzweinsäurenitril übergang. Zweckmässiger ist es, dasselbe im luftverdünnten Raume (bei 20 mm Druck zwischen  $130^{\circ}$  und  $140^{\circ}$ ) abzudestilliren. Die Ausbeute betrug auch hier nur etwa 5 pCt. vom Jodallylgewichte (400 g aus 8 kg  $C_3H_5J$ ), war aber doch wesentlich besser als nach irgend einem anderen Verfahren.

2. Darstellung des  $\beta$ -Methyltetramethen-Diamins. Diese dem von Ladenburg <sup>2)</sup> dargestellten Pentamethendiamin isomere Basis ist bereits von H. Oldach <sup>3)</sup> als zwischen  $172$  und  $173^{\circ}$  siedende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit aus Brenzweinsäurenitril gewonnen worden. Ich habe mich im Wesentlichen derselben Methode der energischen Einwirkung von metallischem Natrium auf die absolut-alkoholische Lösung des Nitrils bedient, aber das sehr zerfliessliche Chlorwasserstoffsalz, welches Oldach nicht in analysenreinem Zustande zu gewinnen vermochte, rein dargestellt. Es gelingt dies ohne grosse Schwierigkeit, wenn man die nach dem Entfernen des Alkohols mit Wasserdampf überdestillirte milchig getrübte Flüssigkeit mit Salzsäure nahezu neutralisirt, zur Trockne abdampft und das röthlich gefärbte rohe Chlorhydrat im Mörser mit wenig kaltem absolutem Alkohol zerreibt. Das Ungelöste wird auf dem Saugfilter gesammelt und mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen, bis es farblos

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 2057.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 780.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1654.

geworden ist. Es lässt sich dann aus heissem wasserfreien Alkohol umkrystallisiren und bildet so zu Warzen gruppirte, sehr zerfliessliche Nadeln, welche in vollkommen trockenem Zustande bei 144—145° schmelzen und dann den der Formel  $C_5H_{16}N_2Cl_2$  entsprechenden Chlorgehalt besitzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.57.

Gef. » » 40.51, 40.36.

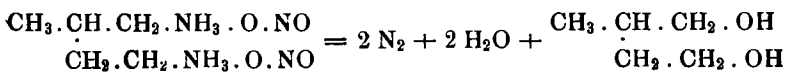
Aus 10 g Nitril erhielt ich im Durchschnitt 6 g reines Salz oder 32 pCt. der theoretischen Ausbeute.

3. Umwandlung des Diamins durch Salpetrigsäure. Das von Gustavson und Demjanoff<sup>1)</sup> für die Darstellung von Tetramethenglycol aus Tetramethendiamin ausgearbeitete Verfahren ist auch für das  $\beta$ -Methyltetramethendiamin verwendbar.

Je 50 g reines Chlorwasserstoff-Diamin wurden in wenig Wasser gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit der äquivalenten Menge Silbernitrit vermischt. Die von dem sofort gebildeten Chlorsilber abfiltrirte Lösung wurde in einem geräumigen Kolben allmählich im Oelbade erwärmt und die zuerst bei 80° sich entwickelnden Gase und Dämpfe zunächst in eine von Eis umgebene Vorlage geleitet, von welcher aus sie eine mit Natronlauge gefüllte Flasche und dann eine mit Brom beschickte U-förmige Röhre passirten. Die Temperatur wurde allmählich bis 140° gesteigert. In der Vorlage sammelte sich eine widerlich riechende Flüssigkeit. Das durch das Brom unabsorbirt hindurchgehende Gas war Stickstoff.

Wie bei der Zersetzung des Tetramethendiamins geht auch hier der Process in sehr verwickelter Weise vor sich.

Das normale, eigentlich zu erzielende Product, das nach der Gleichung:



entstehende  $\beta$ -Methyltetramethenglycol befindet sich noch im Reactionsgefässe und wird durch Rectification dieses Rückstandes — am besten im Vacuum (20 mm Druck zwischen 115 und 140°) — als hellgelbliche, schwer bewegliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit erhalten, welche bei der Analyse nicht ganz stimmende Zahlen ergab. Formel  $C_5H_{12}O_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 57.69, H 11.54.

Gef. » » 56.80, 56.58, » 10.27, 10.08.

Da mir nicht ganz 20 g davon zu Gebote standen, verzichtete ich auf weitere Reinigung und wandelte den geringen Vorrath lieber

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, Ref. 912. Ausführlich Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1892, 346—355.

in das Dibromür um, dessen Einwirkungsproduct auf Dinatriummalonsäureester in der That den Beweis lieferte, dass das Glycol vorgelegen haben musste.

Die in der Vorlage angesammelte widerlich riechende Flüssigkeit schied beim Sättigen mit Kaliumcarbonat eine röthlichbraune ölige Schicht ab (35 g), welche durch Destillation in die Fractionen 70—100°, 100—115°, 115—130°, über 130° bis etwa 200°, wo Zersetzung eintrat, zerlegt wurde. Die letztere ging bei 20 mm Druck grösstentheils zwischen 115 und 130° über und besteht vornehmlich aus dem erwähnten rohen Glycol.

Die unteren Fractionen, von denen die zwischen 110 und 115° übergegangene weitaus die Hauptmenge bildete, hatten sämmtlich die gleiche Zusammensetzung.

Analyse:

70—100° Gef. Procente:	C 67.33,	H 11.69.
100—115° »	» 67.46,	» 11.40.
115—130° »	» 67.45,	» 11.43.

Fraction 100—115° wurde über geschmolzener Potasche getrocknet und lieferte nun

Procente: C 68.40, H 11.31,

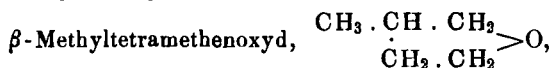
nach mehrstündigem Erwärmen mit Baryumoxyd aber

Procente: C 69.57, H 11.39.

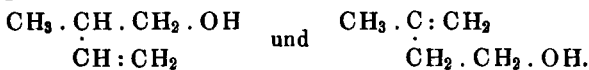
Diese Zahlen entsprechen der Formel  $C_5H_{10}O$ .

Ber. Procente: C 69.77, H 11.63.

Diese Formel kann nun drei verschiedenen, in Analogie zu den Beobachtungen Demjanoff's aus dem  $\beta$ -Methyltetramethendiamin ableitbaren Körpern angehören, nämlich dem



und zwei ebenfalls aus dem Glycol durch Wasseraustritt entstehenden ungesättigten Alkoholen



Das anhydriche Oxyd habe ich nicht nachweisen, dagegen darthun können, dass ein ungesättigter Alkohol vorlag. Die vollkommen entwässerte Flüssigkeit  $C_5H_{10}O$  löste nämlich Natrium und Kalium unter Wasserstoffentwicklung und gab bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid einen nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung und Trocknen durch entwässertes Glaubersalz zwischen 120 und 130° destillirenden, angenehm riechenden, farblosen, öligen Essigsäureester,  $C_5H_9(C_2H_3O)O = C_7H_{12}O_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 65.62, H 9.37.

Gef. » » 65.42, » 9.25.

Dass der Alkohol ein ungesättigter ist, geht daraus hervor, dass seine Lösung in Chloroform Brom sofort entfärbt, und zwar fast genau die einem Molekül entsprechende Menge. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein schweres, etwas gefärbtes Oel, das mit Wasserdämpfen farblos überdestillirt und nun nach dem Trocknen genau die der Formel  $C_5H_{10}Br_2O$  entsprechende Brommenge enthält.

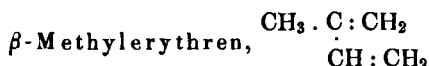
Analyse: Ber. Procente:									Br 65.04.
Gef.	»	aus Alkohol der Fraction	70—100°	»	64.83.				
	»	»	»	»	»	»	»	115—130°	» 65.11.

Die Thatsache, dass für den Alkohol auch nach möglichst vollkommener Reinigung absolut kein constanter Siedepunkt erreicht werden konnte, spricht dafür, dass die beiden möglichen ungesättigten Verbindungen neben einander entstanden waren.

Das in der U-förmigen Röhre vorgelegte Brom hinterliess nach dem Abdunsten — zuletzt im Vacuum über Natronkalk — etwa 4 g eines schweren, nicht unzersetzt destillirbaren Oeles von hohem Bromgehalte.

Analyse: Gef. Procente: Br 79.38, 79.60.

Ogleich dieselbe die für die Formel  $C_5H_8Br_4$  berechnete Zahl (82.47 pCt.) nicht ganz erreicht, spricht sie doch dafür, dass bei der Diazotirung zum Theil statt der ungesättigten Alkohole unter nochmaligem Wasseraustritte der Kohlenwasserstoff  $C_5H_8$ , wahrscheinlich



entstanden ist, dessen Tetrabromüre sich nur etwas Dibromür des in geringen Mengen mit dem Stickstoffstrome in das Brom gelangten ungesättigten Alkohols beigemischt war.

4. Darstellung des  $\beta$ -Methyltetramethen-Dibromürs. Etwa 25 g des oben beschriebenen, nicht ganz reinen Glycols wurden bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr 5—6 Stunden auf etwa 110° erhitzt. Das Reactionsproduct ist ein dunkles Oel, welches mit Wasserdampf leicht übergeht und dabei farblos gewonnen wird. Die Ausbeute betrug 23 g. Ganz rein war es indessen auch jetzt noch nicht, da der Bromgehalt nur zu 67.07 pCt. statt des für die Formel  $C_5H_{10}Br_2$  berechneten Werthes von 69.56 gefunden wurde. Bei der geringen zur Disposition stehenden Menge verzichtete ich auf weitere Reinigung und liess die Verbindung direct mit Natriummalonsäureester reagiren.

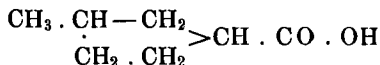
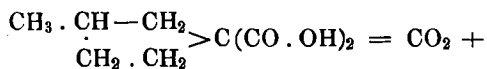
5.  $\beta$ -Methylpentamethendicarbonsäure. In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 3.6 g Natrium in 43 g absolutem Alkohol gelöst, nach Wiederabkühlung 12.5 g Malonsäureester und 18 g des unreinen Dibromids hinzugegeben. Die Abscheidung

von Bromnatrium trat sofort ein, doch wurde schliesslich noch 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die jetzt fast neutral reagirende Flüssigkeit wurde dann mit Wasser versetzt bis alles Bromnatrium gelöst war, der Alkohol zunächst über freiem Feuer abdestillirt und die rückständige wässrige Lösung ausgeätbert. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterblieben 17 g des neuen Esters, welche bei 18 mm Druck rectificirt wurden. Von 75° bis 135° gingen etwas unverändertes Bromür und Malonsäureester über, während die Hauptmenge nun bis 155° und ein kleiner Rest bis 175° überging. Diese höher siedenden Antheile wurden mit 10procentiger wässrig-alkoholischer Aetzkalklösung verseift, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisirt und mit Bleinitrat ausgefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte saure Lösung auf ein geringes Volum verdampft und dann im Vacuum über Schwefelsäure weiter eingeeengt. Es schossen jetzt farblose Prismen an, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten und die erwartete Zusammensetzung der  $\beta$ -Methylpentamethendicarbonensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 > \text{C}(\text{CO} \cdot \text{OH})_2 = \text{C}_8 \text{H}_{12} \text{O}_4$ , besaßen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.81, H 6.97.

Gef. » » 55.79, » 7.12.

Die Säure ist in kaltem Wasser reichlich, in heissem sehr leicht löslich, krystallisirt sehr schön in farblosen glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 140—142°, worauf sofort die Entwicklung von Kohlensäure beginnt. Dabei entsteht nach der Gleichung



die

6.  $\beta$ -Methylpentamethencarbonensäure, welche nahe um 220° als farbloses, ziemlich unangenehm riechendes Oel destillirt. Die Menge war so gering, dass ich von weiterer Reinigung durch Umdestilliren absehen und mich auf die Darstellung und Analyse einiger Salze beschränken musste.

$\beta$ -Methylpentamethencarbonensaures Calcium wird leicht durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit Calciumcarbonat gewonnen und krystallisirt bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in langen, strahlig verwachsenen, glashellen Prismen von der Formel  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$ -Verlust bei  $100^\circ$  23.43, Ca 10.41.  
 Gef. » » » » 23.28, » 10.66.

$\beta$ -Methylpentamethencarbonsaures Silber fällt aus der Lösung des Calciumsalzes durch Silbernitrat als weisser Niederachlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen sich der Formel  $C_7H_{11}AgO_3$  entsprechend zusammengesetzt erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 35.74, H 4.68, Ag 45.96.  
 Gef. » » » 35.71, » 4.79, » 46.11.

Leider standen mir nicht genügende Mengen der Säure zur Disposition, um entscheiden zu können ob die Säure eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge zweier Isomerer, d. h. einer Cis- mit einer Trans- $\beta$ -Methylpentamethencarbonsäure war, von denen die erstere die Methyl- und Carboxyl-Gruppen auf der gleichen, die zweite dagegen auf den beiden verschiedenen Seiten der Ebene des Pentamethenringes enthielt.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.

### 576. Richard Meyer und Heinrich Meyer: Studien in der Phtalein-Gruppe.

(Eingeg. am 13. November.)

Während die Constitution des Fluoresceins — abgesehen von der Frage nach der chinoiden Structur — nun festgestellt ist, bleibt es noch immer unverständlich, weshalb das isomere Hydrochinon- und das homologe Orcinphtalein in ihren Eigenschaften von dem Fluorescein so völlig abweichen.

Wir haben deshalb diese beiden Körper zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Dabei ergab sich die überraschende Thatsache, dass bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Orcin drei isomere Phtaleine entstehen, unter ihnen, neben dem längst bekannten, auch das wahre Fluorescein der Orcinreihe. Dasselbe giebt grün fluorescirende Alkalilösungen und wird durch Brom in ein Eosin übergeführt. Dieser Theil der Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen und soll in einer folgenden Abhandlung mitgetheilt werden.

#### Hydrochinonphtalein.

Das Hydrochinonphtalein muss nach seiner Bildungsweise eine der beiden folgenden Formeln haben<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Eine unsymmetrische Combination aus I und II ist wohl auszuschliessen.