

O. Severini<sup>1)</sup> hergestellten und als 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4-carbonsäure erkannten Säure. Die Methylgruppe steht also in 3-Stellung; deshalb können die beiden Carboxyle sich nur in 4 und 5 befinden.

Als Nebenproduct bildet sich bei der Destillation der Dicarbonsäure, durch totale Entcarboxylierung, das 1-Phenyl-3-methylpyrazol. Man trennt die beiden Körper, indem man die Base mit Wasserdämpfen übertreibt, oder sie aus der sodaalkalisch gemachten, wässrigen Suspension des Destillats mit Aether extrahirt. Die Monocarbonsäure wird durch Ansäuern mit Essigsäure ausgeschieden. Aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie lange, weisse Nadeln vom Schmp.  $192\frac{1}{2}$ — $193^{\circ}$ .

0.0872 g Sbst.: 0.2080 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O. — 0.2235 g Sbst.: 0.5331 g CO<sub>2</sub>, 0.1026 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.3, H 4.9.

Gef. » 65.0, 65.0, » 5.5, 5.1.

Aus den Darstellungsmethoden der beiden bei  $166^{\circ}$  und  $193^{\circ}$  schmelzenden, vorstehend genannten Phenyl-methyl-[pyrazol]-monocarbonsäuren, ergiebt sich, dass diejenige Carboxylgruppe, welche an dem durch zwei Kohlenstoffatome begrenzten Kohlenstoffatom des Pyrazolkerns hängt, weit stabiler ist, als wenn sie an einem der beiden Kohlenstoffatome sitzt, die gleichzeitig von Stickstoff und Kohlenstoff flankirt werden, eine Gesetzmässigkeit, auf die bereits Claisen<sup>2)</sup> bei anderer Gelegenheit aufmerksam gemacht hat.

#### 541. Fr. Fichter und Sylvain Hirsch: Zur Kenntniss des $\beta$ -Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure.

(Eingegangen am 13. November.)

Die Entdeckung der Lactone durch Fittig und Bredt<sup>3)</sup> erfolgte im Verlaufe der systematischen Untersuchungen Fittig's über die ungesättigten Säuren. Die Halogenwasserstoffadditionsproducte jener Säuren liessen sich in zwei Klassen theilen: die (aus den  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren erhaltenen)  $\beta$ -gebromten Säuren spalten bei der Behandlung mit Natriumcarbonat Bromwasserstoff und Kohlendioxyd ab unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe<sup>4)</sup>; die (aus den  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren erhaltenen)  $\gamma$ -gebromten Säuren aber verlieren meist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, Ref. 944.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1893.

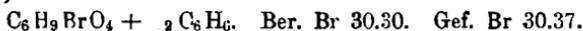
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 200, 58 ff.

<sup>4)</sup> Neben der Kohlenwasserstoffbildung verlaufen noch andere Reactionen. Vergl. hierüber Fittig, diese Berichte 27, 2632.

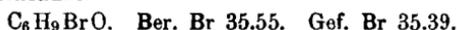




Beim Lösen des Anhydrids in (nicht wasserfreiem) Benzol erhielten wir rundliche Aggregate feiner Nadelchen vom Schmp. 133°, welche aus krystallbenzolkaltiger Monobrom-*as*-dimethylbernsteinsäure bestehen<sup>1)</sup>.



Diese Krystalle verwittern aber sehr rasch schon an der Luft unter gleichzeitigem Ansteigen des Schmelzpunktes bis auf 143° und zeigen dann wieder die Zusammensetzung der reinen Monobrom-*as*-dimethylbernsteinsäure.



Der niedrige Schmelzpunkt dieser Säure erklärt sich vermuthlich durch geringe Beimengung von Anhydrid.

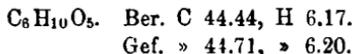
Die reine Monobrom-*as*-dimethylbernsteinsäure lässt sich natürlich genau ebenso wie die rohe Säure durch Behandlung mit Silberoxyd in die  $\beta$ -Lactonsäure überführen. Die Letztere wurde nach v. Baeyer und Villiger in Form ihres Hydrats aus Aether-Benzol krystallisirt und so in Täfelchen vom Schmp. 54—56° erhalten.

Die Destillation der  $\beta$ -Lactonsäure im Vacuum.

v. Baeyer und Villiger beschreiben die Destillation der  $\beta$ -Lactonsäure folgendermaassen: »Erhitzt man das Lacton bei gewöhnlichem Druck, so geht das Krystallwasser fort, und dann destillirt bei 250—260° eine dickliche Flüssigkeit, während nur geringer Rückstand bleibt. Das Destillat enthielt eine geringe Menge von flüchtigen Säuren, nach deren Verjagung der Syrup allmählich zu einer Krystallmasse erstarrte, die nicht näher untersucht wurde. Es hatte also nur eine minimale Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden«<sup>2)</sup>.

Wir haben diese Destillation im Vacuum durchgeführt.

Erster Versuch: 5 g wasserhaltige  $\beta$ -Lactonsäure wurden bei 13 mm Druck aus einem Paraffinbade destillirt. Zuerst ging Wasser über, nachher, zwischen 145—160°, ein wasserhelles Oel; der Rückstand war ganz unbedeutend. Das erhaltene Oel wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, lieferte aber hierbei in voller Uebereinstimmung mit den Beobachtungen v. Baeyer's nur Spuren flüchtiger Säuren. Die rückständige, von flüchtigen Körpern befreite, saure Lösung gab nach dem Eindampfen die gut charakterisirte, aus Essigester in Täfelchen vom Schmp. 129° krystallisirende, asymmetrische Dimethyläpfelsäure.



<sup>1)</sup> Ganz ähnliche Krystalle erhält man direct aus dem Rohproduct durch Krystallisiren aus Benzol; vergleiche auch die analogen Beobachtungen v. Baeyer's.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1956 und 1957.

Die Entstehung der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure war uns zunächst noch unerklärlich: denn wenn die  $\beta$ -Lactonsäure bei der Destillation im Vacuum unzersetzt übergegangen war, so konnte sie nicht durch das blosse Kochen mit Wasser bei der Destillation mit Wasserdampf in Dimethyläpfelsäure übergeführt worden sein; die  $\beta$ -Lactonsäure lässt sich sowohl nach den Beobachtungen von Baeyer's als nach unseren eigenen, speciell in Hinsicht auf diese Frage angestellten Versuchen, unverändert aus heissem Wasser krystallisiren.

Zweiter Versuch: Etwa 10 g  $\beta$ -Lactonsäure wurden im Vacuum destillirt und die zwischen 145 und 160° übergegangene Fraction von Neuem der Destillation unterworfen, wobei sie den Sdp. 145—150° zeigte. Diese Portion wurde noch ein drittes Mal destillirt, und dadurch wurde festgestellt, dass das erhaltene ölige Product vollkommen unzersetzt und ohne Hinterlassung eines Rückstandes bei 145—150° unter 13 mm Druck siedet. Wir glaubten noch immer, die unveränderte  $\beta$ -Lactonsäure, natürlich krystallwasserfrei, vor uns zu haben; da sie aber in wasserfreiem Zustand ziemlich niedrig (45—47°) schmilzt, so versuchten wir unser Product in das höher (54—56°) schmelzende Hydrat überzuführen, indem wir es neben Wasser in eine Glocke stellten. In der That erstarrte nun unser Körper nach kurzer Zeit, aber die erhaltenen Krystalle waren wieder asymmetrische Dimethyläpfelsäure, was durch den Schmp. von 129° und durch die charakteristische Krystallisation aus Essigester mit voller Sicherheit constatirt wurde.

Aus diesem Befund ziehen wir den Schluss, dass das Product der Destillation der  $\beta$ -Lactonsäure im Vacuum das Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure ist: nur dieses Anhydrid kann beim blossen Stehen in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre in asymmetrische Dimethyläpfelsäure übergehen.

Dritter Versuch: Um diesen Schluss auch analytisch zu begründen, destillirten wir noch 5 g  $\beta$ -Lactonsäure und brachten die Fraction von 145—150° (bei 13 mm) zur Elementaranalyse. Das Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure ist freilich sehr hygroskopisch und nahm schon während der möglichst beschleunigten Wägung merkbar an Gewicht zu.

$C_6H_8O_4$ . Ber. C 50.00, H 5.55.

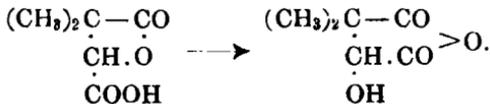
Gef. » 49.05, » 5.89.

Das Resultat der Analyse litt natürlich unter dieser rapiden Wasseranziehung; dennoch beweist es mit genügender Schärfe, dass wirklich das der wasserfreien Lactonsäure isomere Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure vorliegt.

Vierter Versuch: Dasselbe Anhydrid entsteht auch bei der Destillation der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure im Vacuum.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zwar scheint sich die Dimethyläpfelsäure nach den Beobachtungen v. Baeyer's zu zersetzen; die Destillation bei 13 mm Druck aber verläuft unter genau denselben äusseren Erscheinungen wie bei der  $\beta$ -Lactonsäure, indem zuerst Wasser abgespalten wird, und dann, bei 145—150°, das Anhydrid als wasserhelles Oel übergeht; dieses ölige Anhydrid seinerseits verwandelt sich in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre in kurzer Zeit wieder in die krystallisirte asymmetrische Dimethyläpfelsäure.

Aus allen diesen Versuchen folgt, dass das  $\beta$ -Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure bei der Destillation im Vacuum eine Umlagerung erleidet in das isomere Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure nach den Formeln:



Das  $\beta$ -Lacton der *as.*-Dimethyläpfelsäure zerfällt allerdings bei der Destillation nicht in Kohlendioxyd und Dimethacrylsäure, aber es geht auch nicht unverändert über, sondern es erfährt bei erhöhter Temperatur eine tiefgreifende Umlagerung in einen Körper ganz anderer Natur, der seinerseits ohne Zersetzung destillirt. Dieses Verhalten beruht auf der speciellen Constitution des vorliegenden  $\beta$ -Lactons und ist zweifellos nur ihm eigenthümlich, während wir im Allgemeinen annehmen dürfen, dass die  $\beta$ -Lactonsäure der Fettreihe im Sinne der Anschauungen von Fittig und Erlenmeyer und in Analogie mit den Einhorn'schen  $\beta$ -Lactonen bei erhöhter Temperatur leicht in Kohlendioxyd und ungesättigte Verbindungen zerfallen.

Ein Blick auf die Formel des  $\beta$ -Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure zeigt, dass das in  $\alpha$ -Stellung zur lactonringbildenden Carboxylgruppe sich befindende Kohlenstoffatom keine Wasserstoffatome, sondern zwei Methylgruppen trägt. Diesen Umstand hat v. Baeyer in genialer Weise benutzt. Denn nur eine derart constituirte Brombernsteinsäure wird bei der Abspaltung von Bromwasserstoff ein  $\beta$ -Lacton geben, anstatt in Körper der Malein- und Fumar-Säurereihe überzugehen; aber auch nur eine derart constituirte Aepfelsäure wird bei der Destillation ein normales Anhydrid bilden, und nur eine derart constituirte  $\beta$ -Lactonsäure kann als Umlagerungsproduct das normale Anhydrid der entsprechenden Oxyssäure liefern.

Für das Verständniss der Umlagerung selbst muss in Betracht gezogen werden, dass das  $\beta$ -Lacton einen Viererring, das Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure aber einen Fünfering enthält.

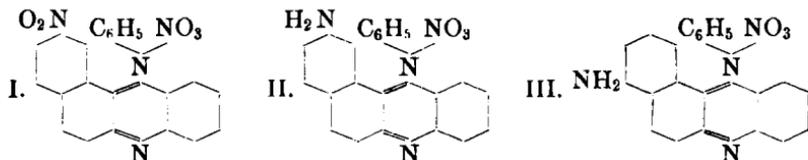
Die Umwandlung des  $\beta$ -Lactons in das Anhydrid kann also veranlasst sein durch Spannungsverhältnisse im Ringsystem, im Sinne der v. Baeyer'schen Spannungstheorie<sup>1)</sup>, welche in neuerer Zeit auch von Pinner<sup>2)</sup> für die Erklärung von Stabilitätsverhältnissen in sauerstoffhaltigen Ringen herangezogen worden ist.

Basel, November 1900. Universitätslaboratorium.

#### 542. F. Kehrmann und G. Steiner: Ueber das 12. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 10. November.)

Phenylisonaphtophenazoniumnitrat verwandelte sich unter dem Einfluss reiner starker Salpetersäure in ein Gemisch von mindestens zwei Mononitroderivaten. Von diesen konnte Eines leicht in reinem Zustande dargestellt werden. Da es durch Reduction in das kürzlich<sup>3)</sup> beschriebene Isorosindulin No. 10 (Formel II) übergeht, muss ihm Formel I zukommen.



Der andere Nitrokörper wurde nicht in reinem Zustande, sondern nur im Gemisch mit dem Ersteren erhalten. Durch Reduction lieferte er ein neues Isorosindulin, das zwölfte bisher bekannte. Dasselbe konnte leicht rein erhalten werden und entspricht, wie in der folgenden Arbeit bewiesen ist, der Formel III. In den Mutterlaugen beider Nitrokörper scheint noch ein drittes Isomeres enthalten zu sein, da durch Reduction daraus geringe Mengen eines grünlich-gelben Farbstoffs dargestellt werden konnten, der mit keinem der bisher bekannten Isorosinduline identisch ist.

#### Experimenteller Theil.

Gut getrocknetes, gepulvertes Phenylisonaphtophenazoniumnitrat<sup>4)</sup> wurde in Portionen von je 5 g in je 15—20 ccm abgeblasener, stärkster Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen und das Gemisch nach 24 Stdn. auf zerkleinertes Eis gegossen. Durch gutes Umrühren wird der anfangs harzige Niederschlag bald körnig krystallinisch. Derselbe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2277.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1937.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1543.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 2629.