

und das Anil erhalten. Der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften beider Derivate sind identisch mit jenen der entsprechenden Derivate des Pyrophtalons vom Schmp. 2 . Es ist sonach ersichtlich, dass das »Isopyrophtalon« von H. von Huber das von uns rein dargestellte Pyrophtalon (symmetrischer Structur vom Schmp. 287° in unreinem Zustande ist. Aus Phtalylchlorid und  $\alpha$ -Picolin erhielten wir in benzolischer Lösung diesmal als einziges isolirbares Product das Pyrophtalon vom Schmp. 287°. Die von dem Einen von uns s. Z. erhaltene Verbindung vom Schmp. 195°, die mittels alkoholischen Natrons in Pyrophtalon übergang und die möglicherweise das wahre Isopyrophtalon ist, konnten wir nicht wieder fassen. Die von H. von Huber isolirte chlorhaltige Substanz  $C_{14}H_{10}NO_2Cl$  und die aldolartige Verbindung  $C_{14}H_{11}NO_3$  weisen auf die nicht bestreitbare Möglichkeit hin, dass bei dieser Reaction das wahre Isopyrophtalon als Nebenproduct entsteht; es ist jedoch erst noch zu finden. Durch die Untersuchungen des Einen von uns ist dargethan, dass die Bildung der asymmetrischen Phtalone in manchen Fällen hinter jener der symmetrischen fast ganz zurücktritt, wie z. B. beim Chinonaphtalon. Im vorliegenden Falle scheint die Bildung des asymmetrischen Derivates zumindest nicht in dem Maasse stattzufinden wie beim Chinophtalon.

### 388. O. Emmerling und L. Kristeller: Derivate des Propionylpropionsäureesters.

[Aus dem I. chemischen Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 5. Juli 1906.)

Bei der Einwirkung von Natrium auf Propionsäureester erhielten Oppenheim und Hellon<sup>1)</sup> im Jahre 1877 den Propionylpropionsäureester, von dem sie annahmen, er sei die normale Verbindung  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ . Durch die Untersuchungen von Hantzsch und Wohlbrück<sup>2)</sup> einerseits, von Geuther<sup>3)</sup> andererseits ist indessen festgestellt worden, dass auf diese Weise die  $\alpha$ -Verbindung  $CH_3 \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$  entsteht. Später hat sich besonders Israel<sup>4)</sup> mit der Untersuchung dieses Productes befasst, doch sind verhältnissmässig nur wenige Derivate bekannt geworden.

Wir haben es deshalb unternommen, hier verschiedene Lücken auszufüllen und besonders solche Reactionen mit dem Propionpropion-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 699 [1877].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1320 [1887].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 239, 386.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 231, 197.

säureester anzustellen, welche beim Acetessigester zu interessanteren Verbindungen geführt haben. Dass der Ester sich dabei zum Theil anders verhalten würde, war durch seine Constitution wahrscheinlich gemacht. Zunächst constatirten wir, dass er leicht mit Phenylhydrazin reagirt und ein Phenyl-äthyl-methyl-Pyrazolon giebt, welches mit Jodmethyl in eine dem Antipyrin Knorr's entsprechende Verbindung übergeht.

Hauptsächlich aber interessirte uns zu erfahren, wie der Ester sich gegen Natrium und Chloroform verhält, welche Reaction beim Acetessigester bekanntlich zu der von Oppenheim und Pfaff<sup>1)</sup> erhaltenen Oxyvitinsäure führt. Die Bedingungen, unter welchen diese aromatische Säure entsteht, sind von den Entdeckern und von Oppenheim und Emmerling<sup>2)</sup> studirt worden. Sie wird nur erhalten bei Einwirkung von Chloroform auf natriumalkoholhaltigen Natracetessigester, bei Anwesenheit von Natriumalkoholat entsteht sie nicht, was nach Claisen's Untersuchungen auf die Bildung von *o*-Ameisensäureester zurückzuführen ist. Bei der gleichen Behandlung von Natriumpropionylpropionsäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat oder, was dasselbe ist, von einer Lösung von Natrium in Propionsäureester mit Chloroform entsteht allerdings auch eine Säure, aber von ganz anderer Natur als die Oxyvitinsäure; bei Abwesenheit von Natriumalkoholat wird eine Säure nicht gebildet; hier ist also ebenfalls ein Mitwirken von *o*-Ameisensäureester anzunehmen.

Unsere Säure besitzt die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_3$ , und ihre am meisten charakteristische Reaction ist der Zerfall in Alkohol, Kohlensäure und Propionaldehyd, den sie durch verdünnte Säuren unter Wasseraddition erleidet:



Eine Säure von der Zusammensetzung  $C_8H_{14}O_3$  mit diesen Eigenschaften ist bisher nicht bekannt. Die  $\beta$ -Aethoxycrotonsäure, welche Friedrich<sup>3)</sup> beschrieben hat, zeigt allerdings gewisse Aehnlichkeiten, besitzt aber den Schmp.  $137^\circ$ , während unsere Säure bei  $107 - 108^\circ$  schmilzt. Die Verschiedenheit in der Constitution ist übrigens auch durch die Synthese auf anderem Wege bewiesen worden.

Wenn wir mit Claisen<sup>4)</sup> annehmen, dass das Chloroform auf das Natriumalkoholat unter *o*-Ameisensäureesterbildung einwirkt und dieser in statu nascendi das Natrium des Propionylpropionsäureesters.

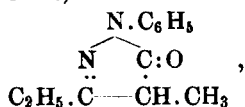
<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 932 [1874]; 8, 884 [1875].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 326 [1876].      <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 219, 328.

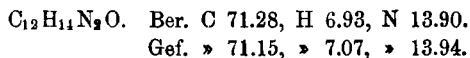
<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1005 [1896]; Ann. d. Chem. 297, 4.



hitzt vielmehr allmählich im Oelbad auf 140°, bis eine Probe des Oels beim Erkalten fest wird. Die Masse wird mit Aether verrieben, wobei sie zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Der Schmelzpunkt des Pyrazolons,

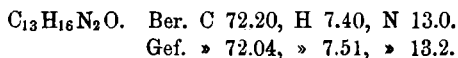


liegt bei 112.5°. Es ist schwer in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und Chloroform löslich. Aus verdünnter, heisser Salzsäure oder Schwefelsäure krystallisiren beim Erkalten die entsprechenden Salze.



Mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 110° erhitzt, geht die Substanz in 1-Phenyl-2-Methyl-3-Aethyl-4-Methylpyrazolon über. Der braun gefärbte Röhreninhalt wird mit schwefliger Säure entfärbt und zum Vertreiben von Alkohol und Jodmethyl gekocht, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ansgezogen. Der Verdampfungsrückstand krystallisirte nicht und wurde daher im Vacuum destillirt. Die bei 208—210° bei 18 mm übergehende Fraction erstarrte nun beim Abkühlen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 37.5°. Sie ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Wasser löslich. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid sehr schöne, granatförmige Krystalle eines Doppelsalzes.

Analyse der Base:



Das Platindoppelsalz  $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  hinterliess beim Glühen 22.14 pCt. Platin. Theorie 22.20 pCt.

#### Einwirkung von Chloroform auf das Reactionsproduct zwischen Natrium und Propionsäureester.

Chloroform reagirt mit dem Einwirkungsproduct des Natriums auf Propionsäureester sehr lebhaft unter Kochsalzausscheidung; durch Erwärmen im Wasserbad wird schliesslich die Reaction zu Ende geführt. Die braune dicke Masse wird in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Bei der Destillation geht zunächst Propionsäureester über, die höheren Partien werden besser im Vacuum fractionirt, wobei unter 18 mm Druck zwischen 94—110° ein grösserer Theil gewonnen wird. Dieser wird mit wässrig-alkoholischem Kali ver-

seift und sodann der Alkohol verdampft. Säuren scheiden aus dem wässrigen Rückstand eine weisse, krystallinische Säure ab, welche abgesaugt und unter Zusatz von Thierkohle aus Petroleumäther umkrystallisirt wird. Beim Zusatz von Säuren zu der alkalischen Lösung ist Erwärmung sorgfältig zu vermeiden, da sonst ein Theil der Substanz bereits zersetzt wird. Die Säure krystallisirt aus Petroläther in Blättchen oder längeren Nadeln, welche bei  $106-107^{\circ}$  schmelzen. Schon bei Wasserbadtemperatur sublimirt ein Theil, während gleichzeitig schwache Zersetzung eintritt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab:

$C_6H_{10}O_3$ . Ber. C 55.4, H 7.7.

Gef. » 55.2, » 7.8.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Säure leicht löslich, nur Petroläther löst schwer; Wasser von  $20^{\circ}$  nimmt  $\frac{1}{43}$  seines Gewichtes auf. Das Molekulargewicht wurde zu 128 gefunden, berechnet 130.

Von Salzen wurde das Kaliumsalz, welches aus Alkohol wasserfrei krystallisirt, das Baryumsalz, Calciumsalz, Silber- und Cadmiumsalz dargestellt und analysirt, namentlich Letzteres zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit aus; es krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

Der Aethylester, aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl erhalten, bildet eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit vom Sdp.  $198-199^{\circ}$ .

#### Zersetzung der Säure mit verdünnter Schwefelsäure.

Während in der Kälte die Säure gegen verdünnte Mineralsäuren beständig ist, tritt schon bei gelindem Erwärmen der Zerfall in Kohlensäure, Alkohol und Propionaldehyd ein. Die Kohlensäure wurde volumetrisch quantitativ bestimmt, der sehr flüchtige Propionaldehyd wurde in einer Reihe stark gekühlter Vorlagen verdichtet, trotzdem entwich immer eine kleine Menge. Die condensirte Flüssigkeit reducirte ammoniakalische Silberlösung, röthete Fuchsin-schwefelige Säure und wurde als Propionaldehyd nach der Fischer'schen Methode identificirt, indem man sie mit Phenylhydrazin verband und das Hydrazon mit Chlorzink auf  $180^{\circ}$  erhitzte. Der Geruch des gebildeten Skatols war unverkennbar. Der Alkohol wurde durch die Jodoform- und andere Reactionen nachgewiesen.

#### Einwirkung von Brom auf die Säure.

Brom wird von der in trockenem Schwefelkohlenstoff gelösten Säure absorbtirt. Lässt man das Lösungsmittel in wasserfreier Atmosphäre verdunsten, so hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, welche an der Luft dicke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickelt. Da-

neben tritt eine die Augen ausserordentlich angreifende Substanz, wahrscheinlich ein gebromter Aldehyd auf.

Das Bromproduct hat die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_3Br_2$ , die Säure hat also 2 Atome Brom addirt.

Ber. Br 55.2. Gef. Br 55.6.

Darstellung der Säure  $C_6H_{10}O_3$  aus  $\beta$ -Brommethacrylsäure.

Die  $\beta$ -Brommethacrylsäure wurde nach den Angaben Kekulé's aus Citraconsäure gewonnen. Die zunächst entstehende Dibrombrenzweinsäure haben wir nicht erst isolirt, sondern nach der Neutralisation mit Soda erwärmt, wobei Kohlensäure und Bromwasserstoff abgespalten werden. Gleichzeitig tritt der Geruch nach Propionaldehyd auf. Nach dem Abkühlen wurde durch Schwefelsäure die Brommethacrylsäure gefällt (Schmp.  $65^\circ$ ). Diese wurde in das Kaliumsalz übergeführt und letzteres mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natriumalkoholat und etwas absolutem Alkohol im Rohr auf  $130-140^\circ$  mehrere Stunden erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde verdampft, in Wasser gelöst und in der Kälte mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der Säure  $C_6H_{10}O_3$  aus Propionsäureester.

$C_6H_{10}O_3$ . Ber. C 55.40, H 7.70.  
Gef. » 55.46, » 7.85.

Die erforderlichen bedeutenden Quantitäten Propionsäureester hat uns die Firma H. Blank freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren besten Dank sagen.

**389. Hermann Grossmann und Arthur Aufrecht: Die titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds und der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.**

(Eingegangen am 11. Juli 1906.)

Die im 5. Heft der Wiener Monatshefte vom 24. Juni 1906 angekündigte Arbeit von Skrabal und Preiss über den Reaktionsmechanismus der Permanganatreaction und die Kinetik der Permanganat-Ameisensäure-Reaction veranlasst uns, unsere bereits vor längerer Zeit vorläufig abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen, deren Ziel vor allem die Bestimmung der Ameisensäure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung war.

Für die Bestimmung der freien Säure, die sich ja bequem mit starken Basen unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator