

Durch mehrstündigtes Kochen mit verd. alkohol. Schwefelsäure wurde der Körper völlig verseift.

1.3-Dimethyl-4-allyl-4-cyan-cyclohexanon-(5): Das Gemisch von Natriumsalz, Allylbromid und Alkohol wurde 3 Stdn. gekocht. Das Rohprodukt ging unter 12 mm Druck zwischen 116° und 128° über und erstarrte zum größten Teil. Man saugte die feste Substanz ab und krystallisierte sie aus Alkohol um. Schmp. 88.5°. Das Öl wurde in der üblichen Weise mit Semicarbazid behandelt, jedoch wurde dabei nur noch etwas von demselben festen Körper gewonnen. Aus der letzten Mutterlauge erhielt man eine geringe Menge Öl, das bei der Destillation im Vakuum verharzte. Das Keton krystallisiert in derben Prismen und ist in Äther und Methylalkohol leicht löslich.

0.0677 g Sbst.: 4.5 ccm N (17°, 748 mm). — C₁₂H₁₇ON. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.
5-stdg. Kochen mit verd. alkohol. Schwefelsäure hielt die Verbindung aus.

Marburg, Chem. Institut.

163. K. v. Auwers: Berichtigungen.

(Eingegangen am 3. April 1932.)

I. Verseifung von Dimethyl-fumarsäure-estern.

Vor 3 Jahren wurde hier mitgeteilt¹⁾, daß bei dem genannten Prozeß als Endprodukt regelmäßig Pyrocinchonsäure-anhydrid erhalten wurde. Dieser Konfigurationswechsel mußte bei der Einwirkung des Alkalis auf den Ester eingetreten sein, denn versetzte man auf andere Weise dargestellte Alkalosalze der Dimethyl-fumarsäure mit überschüssiger Mineralsäure, so fiel nie etwas anderes als diese Säure aus.

Da jene Beobachtung recht auffallend war, ließ ich sie bei Gelegenheit anderer Versuche durch Herrn. F. König nochmals nachprüfen. Diesmal verlief alles normal, denn mochte die Verseifung durch alkohol. Kalilauge in der Hitze oder in der Kälte ausgeführt werden, das Verseifungsprodukt war reine Dimethyl-fumarsäure. Daß die frühere Angabe auf einem Irrtum beruht, ist ausgeschlossen. Es wurden damals 1 Präparat des Diäthylesters und 2 des Dimethylesters untersucht; von letzteren war eins aus der Säure, Methylalkohol und Schwefelsäure, das andere aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt worden; dieses wurde 2-mal verseift. Zur Verseifung diente regelmäßig alkohol. Kalilauge. Hierbei schied sich ein schwerlösliches Kaliumsalz aus, das beim Verreiben mit Mineralsäure Pyrocinchonsäure-anhydrid vom Schmp. 95° oder 94—96° lieferte. Auch die Mischprobe erwies dessen Identität.

Da man damals gleichzeitig mit den Estern der Pyrocinchonsäure arbeitete, wäre es an sich denkbar, daß die flüssigen Diäthylester der beiden Säuren miteinander verwechselt worden wären. Diese Möglichkeit kommt aber für die Dimethylester nicht in Betracht, da der Ester der Dimethyl-fumarsäure im Gegensatz zum *cis*-Isomeren fest ist. Es müssen also bei

¹⁾ Auwers u. Harres. B. 62, 1685 [1929].

den zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Versuchsreihen unbekannte Einflüsse die Umlagerung befördert oder verhindert haben.

An Beispielen für ähnliche unerklärliche Erscheinungen ist bekanntlich kein Mangel. Von den mir aus eigener Erfahrung bekannten möchte ich nur das eine erwähnen, wonach die unter bestimmten Bedingungen stets leicht und glatt verlaufende Kondensation von Malonsäure und Chloral bei Verwendung eines bestimmten Präparates der Säure regelmäßig versagte, obwohl sich dieses Präparat mit anderen Aldehyden in normaler Weise kondensieren ließ^{2).}

II. Thionaphthenchinon- β -Methyl-phenyl-hydrazone.

Vor längerer Zeit wurde berichtet, daß die Verbindung I, ein dunkelroter Körper vom Schmp. 98—99°, beim Erhitzen mit Methyl-phenyl-hydrizin in eine schwefelgelbe Substanz vom Schmp. 122—123° übergehe, die möglicherweise stereoisomer mit dem Ausgangskörper sei^{3).} Im Laufe der Jahre wurde wiederholt versucht, die Natur des Umwandlungsproduktes aufzuklären, jedoch wurde kein eindeutiges Ergebnis erzielt. Einmal wurde eine bei 119° schmelzende Substanz erhalten, die nach einer Stickstoff-Bestimmung das Osazon-Derivat II darstellte.



0.1062 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 741.5 mm). — C₂₂H₂₀N₄S. Ber. N 15.1. Gef. N 15.3.

Bei anderen Versuchen entstand dagegen eine Verbindung von hohem Schwefel-Gehalt, die bei 130—131.5° schmolz. Es ist dadurch fraglich geworden, ob das seinerzeit beschriebene Produkt eine einheitliche Substanz war, und der Körper ist daher aus der Literatur zu streichen.

III. 1.3- und 1.5-Diphenyl-pyrazolin.

Das 1.5-Diphenyl-pyrazolin entsteht, wenn man das Phenyl-hydrazone des Benzaldehyds destilliert⁴⁾ oder mit Eisessig kocht^{5).} Es schmilzt bei 137°; seine Lösungen fluorescieren nicht. Mit denselben Eigenschaften wird die Verbindung leicht und glatt durch Reduktion des 1.5-Diphenyl-pyrazols mit Natrium und Alkohol gewonnen^{6).}

Das isomere 1.3-Derivat geht durch freiwillige Umlagerung aus dem Phenyl-hydrazone des Vinyl-phenyl-ketons hervor und ist durch die tiefblaue Fluorescenz seiner Lösungen ausgezeichnet. Sein Schmelzpunkt wird zu 152°⁷⁾, 152—153°⁸⁾ und 158°⁹⁾ angegeben. Durch Reduktion des 1.3-Diphenyl-pyrazols sollte der gleiche Körper entstehen, jedoch erhielten Knorr

²⁾ Auwers u. M. Schmidt, B. 46, 488 [1913].

³⁾ Auwers u. K. Müller, A. 881, 289 f. [1911].

⁴⁾ Laubmann, B. 21, 1213 [1888].

⁵⁾ Auwers u. K. Müller, B. 41, 4232 [1908].

⁶⁾ Knorr u. Laubmann, B. 22, 176 [1889].

⁷⁾ Straus u. Berkow, A. 401, 143 [1913].

⁸⁾ Schäfer u. Tollens, B. 39, 2188 (1906).

⁹⁾ Kohler, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 375 [1909].

und Duden¹⁰⁾ bei dieser Reaktion eine Substanz, die zwar auch die schöne Fluorescenz hervorrief, aber schon bei 104° — unscharf — schmolz.

Da hier möglicherweise ein eigenartiger Isomerie-Fall vorliegen konnte, ähnlich denen, die beim 3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazol und beim 5-Methyl-1,3-diphenyl-pyrazol beobachtet wurden¹¹⁾, nahm ich gern eine Anfrage der Beilstein-Redaktion zum Anlaß, die Angaben über das 1,5-Diphenyl-pyrazolin durch Hrn. K. Dietrich nachprüfen zu lassen. Ein Präparat vom konstanten Schmp. 152—153° erhielt man leicht und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf β-Chlor-propiophenon, das als leichter zugänglich an Stelle von Vinyl-phenyl-keton benutzt wurde. Dagegen verlief die Reduktion des 1,3-Diphenyl-pyrazols zum Pyrazolin langsam und wenig glatt. Nachdem man in eine Lösung von 1 g des Pyrazols in 100 ccm absol. Alkohol im Laufe von 2 1/2 Stdn. 5 g Natrium eingetragen und dann aufgearbeitet hatte, stellte das Reaktionsprodukt anfangs ein dunkles Öl dar. Beim Verreiben mit wenig Methyl-alkohol ging es in eine etwas schmierige Masse über, die man mit Methyl-alkohol kurz aufkochte. Aus dem Filtrat schieden sich Krystalle ab, die bei 101—104° schmolzen, also dem Präparat von Knorr und Duden entsprachen. Als man aber den zunächst verbliebenen Rückstand in mehr Methylalkohol auflöste, erhielt man beim Abkühlen ein Produkt, das erst bei 110° anfing zu schmelzen und bei 135° klar wurde. Nochmaliges Auskochen mit Methylalkohol erhöhte den Schmelzpunkt des Rückstandes auf 140—146°, und schließlich gelangte man durch Umkristallisieren aus Methylalkohol und Erhitzen mit Benzin bis zum Schmp. 151—152°, der auch in der Mischprobe unverändert blieb. Die Pyrazoline aus dem Vinyl-phenyl-keton und dem 1,3-Diphenyl-pyrazol sind also identisch.

Ähnliche Schwierigkeiten scheinen bei der Reduktion von Pyrazolen öfter aufzutreten. So erhielten sowohl Knorr und Blank¹²⁾, wie Auwers und H. Mauß¹³⁾ aus dem 5-Methyl-1,3-diphenyl-pyrazol ein öliges Pyrazolin, obwohl das zugehörige Pyrazolin, das man leicht aus Propenyl-phenyl-keton gewinnt, in reinem Zustande ein fester Körper ist, der bei 104—105° schmilzt¹⁴⁾. Die charakteristische, tief indigblaue Färbung, die bei den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparaten völlig gleich ist, zeigt an, daß diese trotz ihrer anscheinenden Verschiedenheit identisch sind, und das Reduktionsprodukt nur schwer zu reinigen ist.

Marburg, Chem. Institut.

¹⁰⁾ B. 26, 113, 115 (1899).

¹¹⁾ Auwers u. H. Mauß, B. 59, 617f. [1926]; Auwers u. Schaum, B. 62, 1671 [1929]. ¹²⁾ B. 18, 934 [1885]. ¹³⁾ B. 59, 614 [1926].

¹⁴⁾ Auwers u. E. Lämmerhirt, B. 54, 1011 [1921]. — Kohler, Amer. chem. Journ. 42, 375 [1909] gibt 108° an.