Mittheilung aus dem chemischen Institut der
Universität Halle a/S.

Ueber einige Derivate der Dimethacrylsäure¹⁾;

von *Bertram Prentice*, B. Sc. aus Edinburg.

Dimethacrylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, früher schwer zugänglich, ist durch die von Volhard angegebenen Verfahren zur Bromirung der Säuren²⁾ und zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus den gebromten Estern³⁾ ein leicht zu beschaffendes Material geworden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Volhard habe ich Darstellung und Untersuchung der nachstehend beschriebenen Derivate dieser Säure unternommen.

Bei Darstellung der Säure folgte ich den Angaben Weinig's³⁾. Aus 306 g Isovaleriansäure erhielt ich 489 g Bromisovaleriansäureäthylester, das ist 78 pC. der möglichen Menge. Durch Kochen mit Diäthylanilin wird der gebromte Ester in Dimethacrylsäureester übergeführt; die Ausbeute ist sehr gut, sie beträgt durchschnittlich 90 pC. der berechneten Menge. Mit alkoholischem Kali verseift, liefert dieser Ester die Dimethacrylsäure, die bei 69° schmilzt.

Dimethacrylsäure addirt leicht Brom; die *Dibromisovaleriansäure* ist von Ariff⁴⁾ bereits beschrieben. Ich habe den Aethylester der Dimethacrylsäure mit Brom verbunden, auch versucht, Chlor an denselben anzulagern.

Mit unterchloriger Säure giebt die Dimethacrylsäure eine einzige einheitliche *Chloroxyisovaleriansäure*, die durch Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser in *Monochlordimethacrylsäure*, durch alkoholisches Kali in *Dimethylglycidsäure* über-

¹⁾ Aus der Inaug.-Dissert. des Verfassers, München 1895.

²⁾ Diese Annalen **242**, 141.

³⁾ Diese Annalen **280**, 252.

⁴⁾ Diese Annalen **280**, 259.

geführt wird, mithin als α -Chlor- β -hydroxyisovaleriansäure (3-Chlor-2-methyl-2-butanolsäure) zu bezeichnen ist:

Mit Phenylhydrazin giebt Dimethacrylsäure ein *Phenyl-dimethylpyrazolidon*, das unter der Einwirkung von Alkalien in *Phenylazoisovaleriansäure* übergeht, daher als 1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon angesehen werden muss:

α - β -Dibromisovaleriansäureäthylester,

Zur Darstellung des α - β -Dibromisovaleriansäureäthylesters liess ich eine Lösung von 38 g (ein Molekül) Brom in 30 ccm Schwefelkohlenstoff in eine Lösung von 30 g (ein Molekül) Dimethacrylsäureäthylester in 30 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff langsam eintropfen. Die Mischung wurde mit kaltem Wasser gekühlt; sobald ein Tropfen des Broms die Esterlösung berührte, wurde er sofort entfärbt. Eine geringe Menge

Bromwasserstoff entwickelte sich; nachdem das ganze Brom hinzugesetzt war, liess man die Mischung zur Vollendung der Reaction im Sonnenlichte stehen. Der Schwefelkohlenstoff wurde im Vacuum abgedampft, der Rückstand filtrirt und fractionirt.

Aus 30 g Dimethacrylsäureäthylester wurden 59 g völlig reiner α - β -Dibromisovaleriansäureäthylester erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 86 pC. der theoretischen. Der Ester ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, pfefferminzartigem Geruch; er siedet unter einem Druck von 30 ccm constant und ohne Zersetzung bei 127—128° (uncorr.).

In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich der Ester mit grösster Leichtigkeit. Sein specifisches Gewicht bei 17° bezogen auf Wasser von 4° wurde gefunden zu

$$d_4^{17} = 1,1652.$$

I. 0,2404 g gaben 0,3144 AgBr.

0,1800 g „ 0,193 CO₂ und 0,0744 H₂O.

II. 0,1818 g „ 0,2356 AgBr.

0,2023 g „ 0,2178 CO₂ und 0,0807 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₃ Br ₂ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	29,16	29,22	29,36
H	4,16	4,59	4,43
Br	55,55	55,56	55,30
O	11,11	10,65	10,92

Chlorirung des Dimethacrylsäureäthylesters.

Um den dem beschriebenen Dibromid analogen $\alpha\beta$ -Dichlordimethacrylsäureäthylester darzustellen, wurden 10 g Dimethacrylsäureäthylester in 20 g Kohlenstofftetrachlorid gelöst und in diese Lösung unter Kühlung mit Eiswasser Chlorgas eingeleitet. Als bald trat bedeutende Entwicklung von Chlorwasserstoff ein; nachdem diese aufgehört hatte, füllte sich der obere Theil des Rohres mit Chlor an. Die Gewichtszunahme betrug 9 g, während sich für zwei Atome Chlor 5,54 g be-

rechnen würden; das Rohr wurde zugeschmolzen und 12 Stunden im directen Sonnenlichte stehen gelassen.

Beim Oeffnen des Rohres entwickelte sich von neuem Chlorwasserstoff. Das Kohlenstofftetrachlorid wurde im Vacuum abgedampft; als Rückstand blieb ein dicker Syrup. Als man diesen unter vermindertem Drucke destillirte, sublimirten feine, krystallinische Nadeln, die Hauptmasse zersetzte sich unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff; zuletzt ging oberhalb 200° bei 30 mm Druck eine Flüssigkeit von sehr unangenehmem säurechloridartigem Geruch über, die nicht weiter untersucht wurde.

Chloroxyisovaleriansäure,

Um diese Säure darzustellen, wurde ebenso verfahren, wie Melikoff⁵⁾ die Verwandlung von normaler Crotonsäure in Chloroxybuttersäure beschreibt.

20 g Dimethacrylsäure wurden mit Wasser verrieben und bis zu 1½ Liter verdünnt. Unter Kühlung mit Eiswasser fügt man allmählich die berechnete Menge unterchlorige Säure zu. Diese wird zuerst langsam, gegen Ende der Reaction aber schneller gebunden. Der Endpunkt ist dann erreicht, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit nach einigem Stehen Jodstärkepapier blau färbt; die Flüssigkeit hat nun einen chloroformartigen Geruch. Durch Schwefelwasserstoff wird das mit der unterchlorigen Säure hinzugebrachte Quecksilber gefällt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wird auf dem Wasserbade bis auf ein geringeres Volumen eingedampft und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Säure, durch Chlorcalcium entwässert, wurde auf dem Wasserbade abgedampft. Es hinterbleibt ein dickes Oel, das in einer flachen Schale im Vacuum über Schwefelsäure allmählich fest wird. Aus 20 g

⁵⁾ Diese Annalen **234**, 179.

Dimethacrylsäure erhielt ich 25 g Chloroxyisovaleriansäure statt der berechneten 30,5 g, was 82 pC. der möglichen Ausbeute entspricht.

Die Chloroxyisovaleriansäure krystallisirt in farblosen, undeutlichen Tafeln. Sie ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether sehr leicht löslich.

Bei Addition von unterchloriger Säure an Dimethacrylsäure könnten zwei isomere Chloroxyvaleriansäuren entstehen, nämlich

Die Constitution der von mir untersuchten Säure entspricht höchst wahrscheinlich der zweiten Formel, da diese Säure mit grösster Leichtigkeit Wasser abspaltet, um in eine ungesättigte gechlorte Säure überzugehen, was von einer Säure der Formel I nicht erwartet werden kann. Es ist mir bei wiederholter Darstellung der Chloroxysäure nicht gelungen, irgend ein Anzeichen für die Existenz einer isomeren zu bemerken. Die Säure hatte immer die gleichen Eigenschaften und schien einheitlich, ebenso wenig konnten bei den Salzen Antheile, die sich durch Form oder Löslichkeit von dem Ganzen unterschieden hätten, beobachtet werden, obwohl auf etwaige derartige Differenzen besonders geachtet wurde.

Salze der Chloroxyisovaleriansäure.

Wegen der Leichtzersetzlichkeit sowohl der freien Säure als ihrer Salze mussten die Salze ohne Anwendung von Wärme dargestellt werden. Die Säure, in Wasser gelöst, wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit den Carbonaten der verschiedenen

Metalle gesättigt und die so erhaltene Salzlösung an der Luft oder im Exsiccator verdunstet.

Die Salze der Chloroxyisovaleriansäure sind auch trocken ziemlich unbeständig und zersetzen sich bei fortgesetztem Erhitzen schon bei ziemlich niedriger Temperatur. Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes der Salze ist daher kaum ausführbar.

Die mit kohlensaurem Kalk neutralisirte wässrige Lösung der Chloroxyisovaleriansäure zeigt gegen Metallsalzlösungen folgendes Verhalten:

Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlormagnesium, Quecksilberchlorid, essigsaures Blei, Zinkchlorid bewirken keine Fällung.

Mit Silbernitrat giebt die Lösung keinen Niederschlag, aber beim Kochen wird Chlorsilber gefällt.

Eisenchlorid erzeugt eine dunkelrothe Färbung, und beim Kochen der Lösung fällt ein rothbraunes basisches Salz.

Chloroxyisovaleriansaures Calcium, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca \cdot 2H_2O$. — 2,5 g Chloroxyisovaleriansäure wurden in 10 ccm Wasser gelöst, 1,5 g reines Calciumcarbonat hinzugefügt, und das Ganze so lange geschüttelt, bis die Lösung neutral reagirte. Der Ueberschuss von kohlensaurem Calcium wurde abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Das Calciumsalz scheidet sich aus der sehr concentrirten Lösung in Gruppen von weichen, schneeweissen, feinen Nadeln ab. Es ist leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol.

I. 0,2702 g verloren bei 140° bis zum constanten Gewicht erhitzt 0,0228 g und gaben 0,098 $CaSO_4$.

II. 0,1548 g gaben 0,0528 $CaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{16}Cl_2O_6Ca \cdot 2H_2O$	I.	II.
H_2O	9,5	8,43	—
Ca	10,55	10,67	10,27

Chloroxyisovaleriansaures Baryum, $(C_5H_8ClO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$. — Das Baryumsalz wurde in derselben Weise dargestellt. Beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum scheidet sich das Salz

zuerst als eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab; nach dem vollständigen Verschwinden des Wassers bleibt es als ein feines, weisses Pulver zurück, welches in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist, ebenso in Alkohol. Ueber Schwefelsäure völlig getrocknet, verlor das Salz bei 100° 16 pC. seines Gewichts und bei 110° beinahe 40 pC.

I. 0,5244 g verloren bei 100° 0,0954 g, bei 110° 0,2072 g und gaben 0,253 BaSO₄.

II. 0,252 g gaben 0,121 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₂ O ₆ Ba.2H ₂ O		I.	II.
H ₂ O	7,58	—	—
Ba	28,45	28,38	28,31

Chloroxyisovaleriansaures Cadmium, (C₅H₈ClO₃)₂Cd. — Das Cadmiumsalz scheidet sich aus der sehr concentrirten Lösung in kugelförmigen Gruppen von mikroskopisch feinen Nadelchen aus; es ist sehr leicht löslich in Wasser. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlor das Salz bei 120° fast gar nichts, nach zweimaligem Abrauchen mit reiner Schwefelsäure wurde das Cadmium als Sulfat zur Wägung gebracht.

I. 0,338 g gaben 0,1682 CdSO₄.

II. 0,3388 g „ 0,1692 CdSO₄.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₂ O ₆ Cd		I.	II.
Cd	26,97	26,77	26,87

Chloroxyisovaleriansaures Zink, (C₅H₈ClO₃)₂Zn. — Das Zinksalz ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt in mikroskopisch feinen Nadeln und enthält kein Krystallwasser.

I. 0,259 g gaben 0,112 ZnSO₄.

II. 0,2508 g „ 0,1076 ZnSO₄.

III. 0,1897 g „ 0,0814 ZnSO₄.

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₂ O ₆ Zn		I.	II.	III.
Zn	17,67	17,34	17,34	17,37

Chloroxyisovaleriansaures Kupfer, (C₅H₈ClO₃)₂Cu. — Die in Alkohol gelöste Chloroxyisovaleriansäure wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kupfercarbonat versetzt;

zuerst fand nur geringe Einwirkung statt, daher wurde allmählich etwas Wasser hinzugesetzt und die Mischung stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich grünblau, zeigte aber keine neutrale Reaction. Die abfiltrirte Lösung schied bei mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure kleine, undeutlich grünlichblaue Tafeln aus. Das Salz wurde zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Da die freie Säure nicht analysirt worden war, so wurde eine Elementaranalyse des Kupfersalzes gemacht.

I. 0,2004 g gaben 0,2391 CO_2 und 0,0989 H_2O .

II. 0,1814 g „ 0,0794 CuSO_4 .

III. 0,2134 g „ 0,0928 CuSO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{Cu}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32,75	32,53	—	—
H	4,37	5,03	—	—
Cu	17,31	—	17,44	17,28

Monochlordimethacrylsäure,

Nach Melikoff⁶⁾ verliert Chloroxybuttersäure durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure ein Molekül Wasser. 15 g Chloroxyisovaleriansäure wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis ein Tropfen in kaltes Wasser gegossen erstarrte; dies war nach zwei oder drei Minuten der Fall. Das etwas bräunlich gefärbte Product wurde rasch abgekühlt und in feinem Strahle in 100 ccm eiskaltes Wasser gegossen. Die Monochlordimethacrylsäure, welche als eine etwas braune, krystallinische Masse ausfällt, wurde abfiltrirt und durch Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt man die Säure in ganz reinem Zustande.

⁶⁾ Diese Annalen **234**, 270.

Die verdünnte schwefelsäure Mutterlauge mit Aether ausgeschüttelt ergab etwas Oel, das durch nochmaliges Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine neue Menge von Monochlordimethacrylsäure lieferte.

Die Monochlordimethacrylsäure krystallisirt aus Wasser in dünnen, schneeweissen Nadelchen; sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, auch in heissem Wasser, in kaltem Wasser dagegen schwer. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 85—86°.

- I. 0,4198 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4376 AgCl.
 0,1876 g, ebenso, gaben 0,3078 CO₂ und 0,0949 H₂O.
 II. 0,2684 g, „ „ 0,2883 AgCl.
 0,1471 g, „ „ 0,2422 CO₂ und 0,0768 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₅ H ₇ ClO ₂	I.	II.
C	44,6	44,74	44,9
H	5,2	5,56	5,8
Cl	26,37	26,22	26,57
O	23,83	23,48	22,73

Salze der Monochlordimethacrylsäure.

Durch Kochen mit Wasser erleiden weder die Säure noch ihre Salze Zersetzung; die Salze können daher durch Erhitzen der Säure mit Wasser und Carbonaten dargestellt werden.

Monochlordimethacrylsaures Calcium, (C₅H₆ClO₂)₂Ca, 4H₂O.
 — Das Kalksalz wird erhalten, indem man 1 g Säure mit 5 ccm Wasser und einem Ueberschuss von Calciumcarbonat zum Kochen erhitzt und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Stehen über Nacht das Calciumsalz in grossen, schön ausgebildeten, rhomboëdrischen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind, sich aber daraus ziemlich gut umkrystallisiren lassen.

Zum Analysiren wurde das Salz an der Luft getrocknet.

- I. 0,122 g bei 140° bis zum constanten Gewicht erhitzt, verloren 0,0233 g und gaben 0,435 CaSO₄.
 II. 0,1583 g, ebenso, verloren 0,0297 g und gaben 0,0558 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ O ₄ Ca.4H ₂ O	I.	II.
H ₂ O	19,0	19,09	18,76
Ca	10,55	10,48	10,36

Monochlordimethacrylsaures Strontium, $(C_5H_6ClO_2)_2Sr \cdot 4H_2O$.

— Aus der wie bei dem Calciumsalz jedoch mit etwas weniger Wasser bereiteten Lösung krystallisirt beim Stehen über Nacht das Strontiumsalz in dünnen Nadelchen oder Tafeln, welche einen perlmutterartigen Schimmer haben. Es löst sich leichter in Wasser als das Kalksalz.

- I. 0,2315 g, lufttrocken, verloren bei 140° 0,0398 g und gaben 0,0987 $SrSO_4$.
 II. 0,2097 g, ebenso, verloren 0,0364 g und gaben 0,0813 $SrSO_4$.
 III. 0,1367 g gaben 0,0578 $SrSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Cl_2O_4Sr \cdot 4H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
H_2O	16,87	17,19	16,92	—
Sr	20,55	20,31	19,81	20,14

Monochlordimethacrylsaures Baryum ist noch löslicher in Wasser als das Strontiumsalz und krystallisirt aus seiner syrupartigen Lösung in undeutlichen, unregelmässigen Nadeln aus.

Monochlordimethacrylsaures Magnesium, $(C_5H_6ClO_2)_2Mg \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$. — Das Magnesiumsalz krystallisirt in unregelmässigen, mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in Alkohol.

- I. 0,602 g verloren bei 180° 0,1066 g, entsprechend 17,7 pC. H_2O ; berechnet für $3\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser 18,18 pC.
 II. 0,2018 g, bei 180° getrocknet, gaben 0,0799 $Mg_2P_2O_7$.
 III. 0,1666 g, ebenso, gaben 0,0656 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Cl_2O_4Mg$	Gefunden	
		I.	II.
Mg	8,24	8,34	8,50

Das Cadmiumsalz ist löslich in Wasser, krystallisirt aus seiner sehr concentrirten Lösung in undeutlichen Tafeln, die in Alkohol leicht löslich sind, und lässt sich daraus umkrystallisiren.

Monochlordimethacrylsaures Silber, $C_5H_6ClO_2Ag$. — Wenn man eine heisse Silbernitratlösung einer heissen Lösung des Calciumsalzes hinzufügt, so fällt, nachdem die Mischung kalt geworden ist, das Silbersalz in langen, dünnen, wenig roth-

gefärbten Nadeln aus. Es lässt sich aus heissem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiren. Ein wenig wird dabei zersetzt, man muss daher die heisse Lösung filtriren. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

I. 0,2772 g gaben 0,1638 AgCl.

II. 0,3212 g „ 0,189 AgCl.

Berechnet für		Gefunden	
$C_5H_6ClO_2Ag$		I.	II.
Ag	44,72	44,51	44,33

Monochlordimethacrylsaures Blei, $(C_5H_6ClO_2)Pb \cdot 2H_2O$. — Eine Lösung von essigsaurem Blei fällt sofort aus der Calciumsalzlösung einen weissen, aus dünnen Nadelchen bestehenden Niederschlag des Bleisalzes, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, unlöslich in Alkohol.

I. 0,2719 g, auf dem Thonteller an der Luft getrocknet, verloren bei 130° 0,0164 g.

II. 0,5707 g ebenso gaben 0,3417 $PbSO_4$.

III. 0,149 g „ „ 0,0892 $PbSO_4$.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{10}H_{12}Cl_2O_4Pb \cdot 2H_2O$		I.	II.	III.
H_2O	6,01	6,03	—	—
Pb	40,58	—	40,9	40,88

$\beta\beta$ -Dimethylglycidsäure,

Mit alkoholischem Kali bilden die Chloroxysäuren unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Glycidsäuren. Melikoff⁷⁾ und seine Mitarbeiter haben so die Chloroxyvaleriansäure aus Angelicasäure und Tiglinsäure in Dimethylglycidsäure übergeführt.

Den Angaben Melikoff's folgend verfuhr ich in nachstehender Weise: 10 g Chloroxyisovaleriansäure wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung liess ich

⁷⁾ Diese Annalen **234**, 228; **257**; 118.

tropfenweise einen mässigen Ueberschuss von 20 procentiger alkoholischer Kalilösung eintropfen, bis die Flüssigkeit dauernd eine schwache alkalische Reaction zeigte.

Nach ein- bis zweistündigem Kochen wurde die noch warme Flüssigkeit vom abgeschiedenen Chlorkalium filtrirt, dieses mit heissem Alkohol ausgewaschen und die alkoholischen Lösungen über Schwefelsäure verdunstet. Das Kaliumsalz der β -Dimethylglycidsäure scheidet sich in grossen monosymmetrischen Prismen oder Tafeln aus, welche sehr hygroskopisch sind.

Die freie Säure $C_5H_8O_3$ lässt sich aus ihrem Kaliumsalz leicht darstellen, indem man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und wiederholt mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers und längeren Verweilen des Rückstandes über Schwefelsäure hinterbleibt die Säure als ein stark sauer reagirender, eigenthümlich riechender, dicker Syrup, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auflöst. In krystallisirtem Zustande konnte die Säure nicht erhalten werden; sie wurde deshalb nicht analysirt.

Salze der Dimethylglycidsäure.

Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes zeigt gegen Metallsalzlösungen folgendes Verhalten: Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium, Kupfersulfat, essigsaures Blei bewirken keine Fällung. Silbernitrat fällt einen weissen Niederschlag aus, welcher sich in heissem Wasser unter geringer Zersetzung löst.

Dimethylglycidsaures Kalium, $C_5H_7O_3K \cdot \frac{1}{2}H_2O$. — Das Kaliumsalz wird aus seiner Lösung in heissem absoluten Alkohol durch absoluten Aether in farblosen Tafeln gefällt, schnell abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und in den Exsiccator gebracht. Es nimmt begierig Wasser aus der Luft auf und zerfliesst. Das Krystallwasser lässt sich nicht bestimmen, da das Salz schon bei 100° sich allmählich zersetzt.

I. 0,2278 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1208 K_2SO_4 .

II. 0,2744 g, ebenso, gaben 0,1452 K_2SO_4 .

	Berechnet für $C_5H_7O_3K \cdot \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
K	23,88	23,81	23,75

Dimethylglycidsaures Silber, $C_5H_7O_3Ag$, durch Fällung mit Silbernitrat dargestellt, ist ein weisses, krystallinisches Pulver und wird beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Täfelchen erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und leicht in heissem, nicht in Alkohol.

Bei 100° wird es fast vollständig zersetzt.

- I. 0,1319 g, über Schwefelsäure getrocknet, hinterliessen 0,0687 Ag.
 II. 0,1189 g, ebenso, gaben 0,0573 Ag.

	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	48,41	48,21	48,19

Dimethacrylsäure und Phenylhydrazin.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf ungesättigte Säuren ist zuerst von Knorr und Duden⁸⁾ untersucht worden. Die aus je einem Molekül Säure und Hydrazin unter Abspaltung von einem Molekül Wasser entstehenden Verbindungen nennt Knorr *Pyrazolidone*. Rothenburg⁹⁾ stellte das einfachste Pyrazolidon dar aus Hydrazinhydrat und Acrylsäure, während Lederer¹⁰⁾ das ebenfalls dieser Klasse von sauerstoffhaltigen Pyrazolderivaten zugehörige 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon aus Brombuttersäure und Phenylhydrazin gewann. Die Pyrazolidone sind zweifach hydrirte Pyrazolone:

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 759; **26**, 103.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2972.

¹⁰⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **45**, 88.

Von den Pyrazolonen, die schwach saurer Natur sind, unterscheiden sie sich durch ihre basischen Eigenschaften, sowie durch ihre grosse Oxydirbarkeit; sie reduciren Fehling'sche Lösung und gehen mit Eisenchlorid unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in die entsprechenden Pyrazolone über, welche Reaction zu ihrer Identificirung dienen kann.

Aus Dimethacrylsäure war indess ein Pyrazolidon zu erwarten, das, wie ein Blick auf die den obigen analoge Formel lehrt:

sich nicht zu einem entsprechenden Pyrazolon oxydiren lassen kann, da das dem Imid benachbarte Kohlenstoffatom nicht mehr mit Wasserstoff, sondern mit zwei Methylen verbunden ist.

1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass Dimethacrylsäureester mit Phenylhydrazin bei 100° nicht reagirt, liess ich Phenylhydrazin auf freie Dimethacrylsäure einwirken.

Nach der Vorschrift von Knorr und Duden¹¹⁾ wurden 10 g Dimethacrylsäure und 12 g Phenylhydrazin (ein kleiner Ueberschuss) im Oelbade auf 115° erhitzt, wobei Entwicklung von Wasserdampf deutlich zu beobachten war, die Temperatur wurde langsam bis 125° gesteigert und die Mischung einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Als die Reaction etwas nachgelassen hatte, wurde zuletzt die Temperatur bei 165 bis 175° gehalten, bis ein herausgenommener Tropfen beim Reiben mit dem Glasstabe auf einem Uhrglase fest wurde. Das Verhalten der Mischung stimmte mit der Beschreibung von Knorr und Duden bei der Darstellung des 1-Phenyl-

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 762.

3-methyl-5-pyrazolidons aus Phenylhydrazin und Crotonsäure vollständig überein.

Das Rohproduct, ein braunes, dickes Oel, erstarrte beim Kühlen und Stehen zu einem hellgelben bis braunen festen Körper, welcher zuerst aus Aether, dann noch ein- oder zweimal aus kochendem Petroläther umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene Körper bildet schöne, sternförmige Gruppen von farblosen Nadeln; die Ausbeute betrug 61 pC. der berechneten. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 74,5—75°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform, löslich in Aether und schwerer löslich in niedrig siedendem Petroläther. Aus letzterem kann er vortheilhaft krystallisirt werden. Unter heissem Wasser schmilzt er und beim Kochen bildet er eine Emulsion. Die Analyse ergab für den Körper die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$.

- I. 0,153 g gaben 0,3904 CO_2 und 0,0034 H_2O .
 0,201 g „ 26,25 ccn Stickgas bei 18° und 768 mm Druck.
 II. 0,1375 g „ 0,3486 CO_2 „ 0,0929 H_2O .
 0,1358 g „ 17,5 ccn Stickgas bei 17° und 766 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,47	69,59	69,14
H	7,37	7,5	7,5
N	14,73	15,01	15,24
O	8,43	7,9	8,22

Eine aus Phenylhydrazin und Dimethacrylsäure entstandene Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N_2O$ könnte ein einfaches Hydrazid der Säure sein, oder ein Pyrazolidon, und zwar sind zwei isomere Pyrazolidone möglich:

Phenylhydrazid der
Dimethacrylsäure

1-Phenyl-5-dimethyl-
3-pyrazolidon

1-Phenyl-3-dimethyl-
5-pyrazolidon.

Die Eigenschaften des Productes zeigen jedoch sofort, dass wir es nicht mit einem Hydrazid, sondern mit einem Pyrazolidon zu thun haben.

Beim Kochen mit Natronlauge giebt die Substanz kein Phenylhydrazin, Anilin oder Ammoniak. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat giebt sie keine Farbenreaction, sie kann daher kein Hydrazid sein. Die Substanz hat keine sauren Eigenschaften, sie löst sich nicht in Natronlauge, aber leicht in starker, reiner Salzsäure. Wasser zersetzt das so gebildete Salz und die Basis fällt als ein farbloses Oel aus. Sie reducirt in der Kälte die Fehling'sche Lösung nicht und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung erst beim längeren Kochen einen Silberspiegel. Mit Natrium und Alkohol reducirt, giebt sie mit salpetriger Säure die für Pyrazoline charakteristische Rothfärbung¹²⁾. Diese Eigenschaften stimmen überein mit denen der Pyrazolidone.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{14}N_2O.HCl$. — Wenn man trocknes Salzsäuregas in eine gut gekühlte, ätherische Lösung der Substanz einleitet, so fällt das Hydrochlorid in mikroskopisch dünnen Nadelchen aus. Es wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen, getrocknet und dann davon eine Chlor- und eine Stickstoffbestimmung gemacht.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O.HCl$	Gefunden
N	12,39	12,47
Cl	15,65	16,03

Constitution des Dimethylphenylpyrazolidons. — Da die zwei möglichen Pyrazolidone, wie erwähnt, durch Oxydation nicht in Pyrazolone übergeführt werden können, muss man andere Methoden anwenden, um ihre Constitution zu ermitteln. Kochende concentrirte Salzsäure ist ohne Einwirkung auf Dimethylphenylpyrazolidon, dagegen wird dasselbe durch Kochen mit Barytwasser in eine Säure verwandelt, deren Zusammensetzung einen Rückschluss auf die Constitution des Pyrazolidons gestattet.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 103.

Phenylazoisovaleriansäure.

Beim ersten Versuche wurde das Pyrazolidon mit etwas mehr als der berechneten Menge Barytlösung gekocht. Es schmilzt zunächst, und nach fünf bis zehn Minuten langem Kochen war klare Lösung eingetreten. Die Flüssigkeit wurde zwei Stunden erhitzt, dann abgekühlt und mit Aether ausgeschüttelt, um eine Base oder etwa vorhandenes unverändertes Pyrazolidon aufzunehmen. Der Rückstand des ätherischen Auszugs zeigte weder Reactionen auf Phenylhydrazin, noch auf Anilin, aber er reducirte beim längeren Kochen Fehling'sche Lösung gerade wie die ursprüngliche Substanz. Die mit Aether ausgeschüttelte Lösung, welche jetzt eine deutliche Gelbfärbung zeigte, wurde mit Salzsäure versetzt und von neuem ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterliess ein dickes Oel, welches schliesslich fest wurde. In diesem konnte durch Glühen mit Kalium ein Stickstoffgehalt nicht nachgewiesen werden. Da auch weder Phenylhydrazin, noch Anilin oder Ammoniak bei der Reaction gebildet worden waren, so schien der Verbleib des in dem angewendeten Pyrazolidon enthaltenen Stickstoffs gänzlich räthselhaft.

Es wurde daher ein zweiter Versuch gemacht, um grössere Mengen des Productes zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 10 g des Pyrazolidons mit 16 g Baryumhydrat und 400 ccm Wasser in einem Kolben mit abwärts gerichtetem Kühler zwei Stunden lang gekocht. Das Ende des Kühlers taucht in Wasser, um Ammoniak oder andere flüchtige Körper aufzufangen. Es wurden ungefähr 200 ccm Destillat erhalten und auf Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin untersucht, aber nur eine Spur von einer Substanz, welche beim Kochen Fehling'sche Lösung reducirte, wurde erhalten. Kein Gas entwickelte sich. Reine gewaschene Kohlensäure wurde dann durch den Inhalt des Kolbens geleitet, um das überschüssige Baryumhydrat auszufällen und das anwesende Baryumsalz zu reinigen, und hierauf die überschüssige Kohlensäure durch Kochen verjagt.

Das gelbe Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterliess 2 g eines dicken Oeles, welches nach einiger Zeit erstarrte und später näher untersucht wurde. Zuletzt wurde die Mutterlauge erwärmt, um den Aether zu vertreiben, abgekühlt und mit Salzsäure versetzt. Diese fällt eine gelblichgefärbte ölige Säure, welche beim Abkühlen krystallinisch fest erhalten wird. Aus der noch gelb gefärbten Mutterlauge schieden sich langsam bei längerem Stehen grosse, schön ausgebildete, gelbe Krystalle ab; das Filtrat von diesen Krystallen wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, um die Reste der Säure zu erhalten. Die nach dem Verjagen des Aethers zurückgebliebene Säure erstarrte langsam; sie wurde aus einer beträchtlichen Menge Essigsäure unter Abkühlung in einer Kältemischung umkrystallisirt.

Die ganze Ausbeute aus 10 g angewendeter Substanz betrug 5,2 g Säure als Hauptproduct.

Aus der Lösung des Barytsalzes krystallisirt die Säure nach Zusatz von Salzsäure langsam aus in ziemlich grossen, gelben, tafelförmigen Prismen, aus Essigsäure in langen, tafelförmigen Prismen mit zugespitzten Enden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $57,5 - 58^{\circ}$. In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, Lignoïn ist die Säure ausserordentlich leicht löslich. In heissem Wasser löst sie sich, wenn sie einmal fest geworden ist, nur schwer. Die aus Essigsäure krystallisirte Säure wurde analysirt.

I. 0,1236 g gaben 0,2887 CO_2 und 0,0783 H_2O .

II. 0,144 g „ 0,3362 CO_2 „ 0,0891 H_2O .

Da der Procentgehalt an Kohlenstoff (63,7 — 63,67 pC.) und Wasserstoff (7,03 — 6,87 pC.) dem für die ursprüngliche Substanz gefundenen ($\text{C} = 69,47$ pC., $\text{H} = 7,37$ pC.) nahe kommt, schien es, dass die Säure möglicherweise noch Stickstoff enthalten könne; durch die gewöhnliche Probe mit Kalium liess sich dieses freilich nicht erkennen. Aber die Stickstoffbestimmung nach Dumas, in bekannter Weise durch Glühen mit Kupferoxyd ausgeführt, ergab in der That einen

nicht unbeträchtlichen Stickstoffgehalt; die Verbrennung geht nur schwierig von statten.

0,1004 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 23° und 762 mm Druck.

Aus den analytischen Zahlen ergibt sich für die Säure die Formel $C_{11}H_{14}N_2O_2$, die sich nur durch ein Mehr von einem Atom Sauerstoff von der Zusammensetzung des Phenyl dimethylpyrazolidons unterscheidet.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64,03	63,7	63,67	—
H	6,80	7,03	6,87	—
N	13,62	—	—	14,07

Die Säure wurde mit Barytlösung titirt. 0,9448 g Säure brauchten zur Neutralisation 25 ccm Barytlösung vom Factor 0,1846. Daraus berechnet sich das Aequivalent der Säure zu 204,7; die Säure ist also einbasisch; für $C_{11}H_{14}N_2O_2$ ergibt sich das Molekulargewicht 206.

Silbersalz. — Aus der neutralen Baryumsalzlösung fällt Silbernitrat einen voluminösen, gelblichen Niederschlag des Silbersalzes, welches, mit Wasser mehrmals gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln; in kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in Ammoniak und Salpetersäure.

Das im Vacuum getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser.

I. 0,2394 g gaben 0,0819 Ag.

II. 0,2504 g „ 0,0864 Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_2O_2Ag$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	34,47	34,21	34,50

Nach den obigen Resultaten der Analyse und den Eigenschaften der Säure halte ich sie für eine *Phenylazoisovaleriansäure*. Ihre Entstehung erklärt sich in folgender Art.

Das Phenyl dimethylpyrazolidon nimmt beim Kochen mit Barytlösung ein Molekül Wasser auf, wodurch der Ring sich zwischen Carboxyl und Stickstoff öffnet; die so entstehende

β -Phenylhydrazoisovaleriansäure verliert sodann durch Oxydation zwei Atome Wasserstoff und geht in β -Phenylazoisovaleriansäure über, entsprechend folgenden Formeln:

Das unbekannte 1-Phenyl-5-dimethyl-3-pyrazolidon würde in gleichartiger Weise eine Amidosäure geben, die keine Azosäure liefern könnte:

Die Bildung dieser sehr interessanten β -Phenylazoisovaleriansäure giebt daher den Beweis, dass unser Phenyl-dimethylpyrazolidon als 1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon anzusehen ist:

und dass die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Dimethacrylsäure derjenigen zwischen Phenylhydrazin und Crotonsäure ganz analog verläuft.

Nebenproduct bei der Darstellung der β -Phenylazoisovaleriansäure. — Wie oben erwähnt, wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Barytlösung ein Oel ausgeschieden (2 g), das allmählich erstarrt. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Essigäther, auch in Essigsäureanhydrid sehr leicht löslich und daraus nicht

zu krystallisiren. Aber aus Essigsäure lassen sich Krystalle erhalten: lange, zugespitzte, tafelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 57° , offenbar nichts anderes als Phenylazoisovaleriansäure, die bei $57\text{--}58^{\circ}$ schmilzt. Die essigsäure Mutterlauge hinterlässt beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther bei etwa 73° schmilzt und sich als Phenyldimethylpyrazolidon erweist. In Folge dieser Resultate möchte ich das Nebenproduct auffassen als ein Salz des schwach basischen Phenyldimethylpyrazolidons mit Phenylazoisovaleriansäure, welches in Folge seiner sauren Natur in Barytwasser löslich ist, durch Kohlensäure aber gefällt und durch Kochen mit Essigsäure in seine beiden Bestandtheile gespalten wird.

1-Phenyl-2-acetyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon,

Man erhält diesen Körper sehr leicht bei zweistündigem Kochen einer Lösung von 1 g Phenyldimethylpyrazolidon in 5 g Essigsäureanhydrid. Das überschüssige Anhydrid wurde abdestillirt; der Rückstand erstarrt beim Reiben mit einem Glasstabe. Nachdem durch mehrmaliges Abdampfen mit Alkohol das Anhydrid entfernt war, wurde das Acetylderivat aus Alkohol, in welchem es nicht leicht löslich ist, oder aus Eisessig in grossen, wasserklaren, sechsseitigen Prismen mit zugeschärften Spitzen gewonnen. Der Schmelzpunkt dieses Acetylderivates liegt zwischen $104,5\text{--}105^{\circ}$; es löst sich in heissem Wasser, schwer in kaltem und in Petroläther, auch in Aether ist es löslich.

I. 0,1626 g gaben 0,3998 CO_2 und 0,1034 H_2O .

II. 0,0821 g „ 9 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	67,2	67,05
H	6,9	7,06
N	12,1	12,41
O	13,8	13,48

1-Phenyl-2-nitroso-3-dimethyl-5-pyrazolidon,

0,95 g Pyrazolidon wurden in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure und 3 ccm Wasser gelöst; zu der auf 0° abgekühlten Lösung wurde eine eiskalte Lösung von 0,345 g Natriumnitrit schnell hinzugefügt. Es fiel in grosser Menge ein gelber Niederschlag, der mit Wasser gut gewaschen wurde, bis ein Tropfen des Filtrats beim Abdampfen keinen Rückstand mehr liess. Das Product wurde auf Thontellern an der Luft, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es giebt die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure, ist also eine Nitroverbindung.

Das Phenylnitrosodimethylpyrazolidon löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, doch wurde, da es durch gelindes Erwärmen leicht zersetzt wird, die ursprüngliche Fällung analysirt. Es ist nicht beständig und zersetzt sich langsam beim Stehen.

- I. 0,1479 g gaben 0,3292 CO_2 und 0,0854 H_2O .
 II. 0,1583 g „ 0,3532 CO_2 „ 0,0876 H_2O .
 III. 0,0907 g „ 15,20 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60,22	60,7	60,85	—
H	5,94	6,42	6,11	—
N	19,22	—	—	19,1

1-Phenyl-2-methyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon,

Knorr und Duden¹³⁾ erhielten Hydroantipyrin, indem sie 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon mit Methyljodid im geschlossenen Rohre erhitzen:

Nach ihrer Vorschrift versuchte ich mein Pyrazolidon zu methyliren; 1 g des Pyrazolidons wurde mit 5 g Methyljodid übergossen, worin es leicht löslich ist. Diese Lösung wurde im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf 100° erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen waren feste Krystalle aus der Lösung ausgeschieden; in der Röhre war sehr wenig Druck. Der Ueberschuss von Methyljodid wurde im Wasserbade verjagt, der feste Rückstand mit Wasser und schwefliger Säure durchgerieben, bis der Geruch von Schwefeldioxyd nicht mehr verschwand. Es wurde Natronlauge hinzugefügt und die Basis mit Chloroform ausgeschüttelt und letzteres abdestillirt. Es blieb ein dickes Oel zurück, von dem eine Analyse nicht möglich war.

Salzsaures Salz. — Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des methylirten Pyrazolidons erhält man das Salz als gummiartige Masse. Dasselbe wurde in concentrirter Salzsäure gelöst; diese Lösung, an freier Luft verdunstend, scheidet das salzsaure Salz in kleinen, rosettenartigen Nadeln ab, die durch Anreiben mit absolutem Aether gereinigt, abfiltrirt und mit Aether gewaschen werden.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 766.

- I. 0,1315 g gaben 0,2856 CO₂ und 0,0886 H₂O.
 II. 0,1092 g „ 11 ccm Stickgas bei 10° und 747 mm Druck.
 III. 0,1912 g „ 0,1113 AgCl.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O.HCl	Gefunden
C	59,88	59,23
H	6,66	7,48
N	11,67	11,85
Cl	14,73	14,67
O	7,06	—

Mittheilung aus dem chemischen Institut der
 Universität Königsberg.

Zur Kenntniss der zweifach gebromten
 Bernsteinsäuren ¹⁾).

II. Ueber die Zersetzung der zweifach gebromten
 Bernsteinsäuren durch Wasser;

von *W. Lossen* und *Walther Riebensahm* ²⁾).

(Eingelaufen am 11. Juli 1896.)

Petri ³⁾ hat gefunden, dass die beiden zweifach gebromten Bernsteinsäuren beim Kochen mit 20 Theilen Wasser glatt nach der Gleichung: C₄H₄Br₂O₄ = C₄H₃BrO₄ + HBr zerfallen. Joh. Wislicenus ⁴⁾ hat diese Angabe bezüglich der Isodibrombernsteinsäure bestätigt; bei einstündigem Erhitzen derselben mit 15 bis 18 Theilen Wasser auf 99° traten 29,2 pC. Brom aus der Säure aus, während obige Gleichung 29 pC. verlangt.

¹⁾ Vergl. diese Annalen **272**, 127.

²⁾ Hauptsächlich nach Dr. Riebensahm's Dissertation: „Ueber die Zersetzung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Basen und Wasser“. Königsberg 1895.

³⁾ Diese Annalen **195**, 62.

⁴⁾ Diese Annalen **246**, 66.