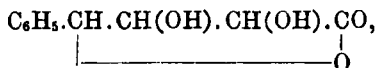


115—117°. Die Analyse ergab, daß es sich um das Lacton der γ -Phenyl- α,β,γ -trioxy-buttersäure,



handelt. Leicht löslich in kochendem Wasser, Äther, Alkohol; fast unlöslich in kaltem Wasser.

0.145 g Sbst.: 0.3301 g CO_2 , 0.067 g H_2O .

Ber. C 61.85, H 5.2.

Gef. » 62.2, » 5.2.

Stuttgart, Juli 1911. Lab. für reine und pharmaz. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

350. H. Bauer und H. Dieterle: Beitrag zur Pyrazolin-Umlagerung ungesättigter Hydrazone.

(Eingegangen am 14. August 1911.)

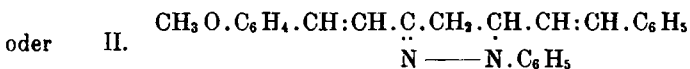
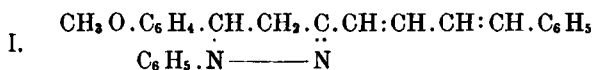
Bei der in vorstehender Mitteilung beschriebenen Untersuchung hatten wir verschiedene ungesättigte Ketone erhalten und zur Charakterisierung derselben auch ihre Phenylhydrazone hergestellt. Wie nun Auwers¹⁾ in einigen Publikationen mitgeteilt hat, lassen sich die Hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen durch Kochen mit Eisessig in Pyrazolinderivate überführen. Allgemein ist jedoch nach den Resultaten der Untersuchungen von Auwers diese Reaktion nicht; es gibt Ketone, bei denen das Hydrazon überhaupt nicht faßbar ist, wobei also die Pyrazolinbildung sofort eintritt, und es gibt andererseits Ketone, deren Hydrazone sich durch Kochen mit Eisessig nicht umlagern lassen. Ähnliche Beobachtungen haben wir auch bei den von uns hergestellten und untersuchten Ketonen gemacht.

Das Anisal-cinnamal-aceton, $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, gibt mit Phenylhydrazin direkt das Pyrazolinderivat; das entsprechende Hydrazon ließ sich nicht fassen. Diese leichte Pyrazolinbildung findet aber nicht mehr statt, wenn man statt dem Anisalrest einen Benzalrest in das Molekül einführt. Das Benzal-cinnamal-aceton, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, gibt ein

¹⁾ B. 41, 4230 [1908]; 42, 4411 [1909].

Hydrazon, welches auch selbst bei 4-stündigem Kochen mit Eisessig nicht in ein Pyrazolinderivat übergeht.

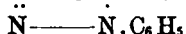
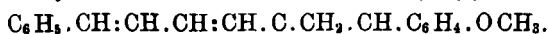
Für die Pyrazolinbildung beim Anisal-cinnamal-aceton kommen aber zwei Möglichkeiten in Betracht; die Umlagerung vollzieht sich mit Hilfe einer Äthylenbindung der konjugierten Doppelbindung oder mit Hilfe der dem Anisalrest benachbarten Äthylenbindung, so daß folgende zwei Formulierungen für das auf diese Weise erhältliche Pyrazolinderivat in Betracht zu ziehen sind:



Der Nachweis, welcher von diesen beiden Formeln der Vorzug zu geben ist, ließ sich leicht durch die Oxydation desselben erbringen. Bei der Einwirkung einer 2-prozentigen, wäßrigen Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad erhält man ein Säuregemisch, das bei der Destillation mit Wasserdampf in eine flüchtige und in eine nicht flüchtige Säure getrennt werden kann. Die flüchtige Säure konnte am Schmelzpunkt und durch ihren Äthylester leicht als Benzoesäure erkannt werden, wogegen die nicht flüchtige Säure auf Grund der Analyse als eine bisher unbekannte 1-Phenyl-5-anisylpyrazol-3-carbonsäure anzusprechen ist. Diese Säure kann aber nur bei der Oxydation eines Pyrazolinderivats der Formel I entstehen, denn bei demjenigen der Formel II müßte die bekannte 1-Phenyl-pyrazol-3.5-dicarbonsäure entstehen.

Da sich durch diese Untersuchung also ergeben hat, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anisal-cinnamal-aceton die dem Anisalrest benachbarte Doppelbindung an der Pyrazolinbildung beteiligt ist, also diejenige Doppelbindung, welche bei der Einwirkung von Brom ebenfalls eine bevorzugte Stellung einnimmt, so war wohl von vornherein anzunehmen, daß bei denjenigen Derivaten des Anisal-cinnamal-acetons, welche diese Doppelbindung nicht mehr enthalten, keine Pyrazolinbildung stattfindet. Demgemäß lieferten auch der Bromhydrinäther des Anisal-cinnamal-acetons, $\text{C}_6 \text{ H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6 \text{ H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, und der Tribromhydrinäther desselben, $\text{C}_6 \text{ H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6 \text{ H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, kein Pyrazolinderivat; dagegen konnte beim Ersatz des Anisylrestes durch den Furylrest, also beim Fural-cinnamal-aceton, wieder ein Pyrazolinderivat erhalten werden.

1-Phenyl-3-cinnamalmethyl-5-anisyl-pyrazolin,



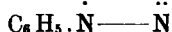
2 g Anisal-cinnamal-aceton werden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 20 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und fünf Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Mischung wird in eine Krystallisierschale gegossen und in einem Exsiccator stehen gelassen; nach einiger Zeit haben sich braungelbe Krystalle abgeschieden, welche auf Ton abgepreßt werden. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält so gelbe Krystalle vom Schmp. 155—156°. Die alkoholische Lösung zeigt eine starke, grüne Fluorescenz; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüngelber Farbe, zeigt, mit nitroser Schwefelsäure versetzt, die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion. In den meisten Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0.1836 g Sbst.: 0.5492 g CO₂, 0.1053 g H₂O. — 0.2563 g Sbst.: 16 ccm N (14°, 762 mm).

Ber. C 81.8, H 6.5, N 7.3.

Gef. » 81.66, » 6.4, » 7.44.

1-Phenyl-5-anisyl-pyrazol-3-carbonsäure,



2 g obiges Pyrazolin werden in einer flachen Porzellanschale mit 100 ccm 2-prozentiger, wäßriger Kaliumpermanganatlösung übergossen und auf dem Wasserbad unter öfterem Umrühren eingedampft. Man setzt dann von neuem wieder 100 ccm der Permanganatlösung zu und fährt mit dieser Operation solange fort, bis 9.0 g Permanganat angewandt sind. Hierauf gibt man kochendes Wasser zu, filtriert vom Braunstein ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert mit Wasserdampf, wodurch die entstandene Benzoesäure entfernt wird. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Die Säure bildet dann feine, weiße Nadeln vom Schmp. 178—179°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Schwefelkohlenstoff, kochendem Wasser; sehr schwer in kaltem Wasser.

0.1013 g Sbst.: 0.2560 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 750 mm).

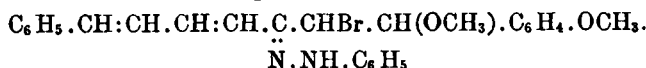
$C_{17}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 68.9, H 5.4, N 9.46.
Gef. » 68.85, » 5.39, » 9.69.

Das Kupfersalz der Säure, $(C_{17}H_{15}N_2O_3)_2Cu$, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, grüne, feine Nadelchen.

0.3491 g Sbst.: 0.4214 g Cu_2S .

$(C_{17}H_{15}N_2O_3)_2Cu$. Ber. Cu 9.63. Gef. Cu 9.64.

Hydrazon des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5,



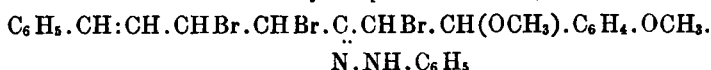
2 g 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienon-5 werden in 30 ccm Eisessig gelöst und nach dem Zusatz von 0.5 g Phenylhydrazin ca. 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich das Hydrazon zum Teil schon ausscheidet. Man gießt dann in eine Krystallisierschale, saugt nach dem Erkalten ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Schmp. 201–202.5°. Ist in Alkohol, Äther, Aceton löslich, schwer in Petroläther. Die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion gibt es nicht, dagegen liefert es bei der Einwirkung von Natriumamalgam reichliche Mengen von Anilin.

0.1543 g Sbst.: 0.3735 g CO_2 , 0.0768 g H_2O . — 0.1920 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 761 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.0625 g AgBr.

$C_{27}H_{27}O_2N_2Br$. Ber. C 65.99, H 5.5, N 5.7, Br 16.3.
Gef. » 66.00, » 5.57, » 5.8, » 16.3.

Hydrazon des Dibromids des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5,



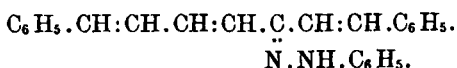
2 g Dibromid des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxy-heptadienons-5 werden in 30 ccm Eisessig gelöst, zu dieser Lösung 0.5 g Phenylhydrazin zugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert in eine Krystallisierschale und läßt erkalten; hierbei scheiden sich feine, gelbe Nadeln ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 181–182°. Die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion konnte nicht erhalten werden, dagegen die von Auwers empfohlene Reaktion mit Natriumamalgam.

Löst sich in gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht zu leicht.

0.1545 g Sbst.: 0.2825 g CO_2 , 0.0540 g H_2O . — 0.1320 g Sbst.: 0.1140 g AgBr. — 0.3060 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{27}H_{27}O_2Br_2N_2$. Ber. C 49.8, H 4.1, Br 36.9, N 4.3.
Gef. » 49.7, » 3.9, » 36.9, » 4.1.

Hydrazon des Benzal-cinnamal-acetons,



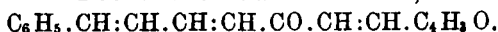
2 g Benzal-cinnamal-aceton werden in 50 ccm Alkohol gelöst, 0.5 g Phenylhydrazin zugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich beim Erkalten in gelbbraunen Plättchen aus, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 111—112°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit prächtig karmoisinroter Farbe; leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Durch längeres Kochen mit Eisessig konnte keine Umlagerung in ein Pyrazolin erhalten werden.

0.1484 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 11.5 ccm N (15°, 745 mm).

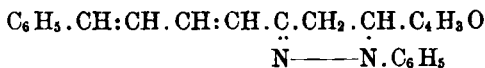
C₂₅H₂₂N₂. Ber. C 85.71, H 6.28, N 8.0.
Gef. » 85.82, » 6.3, » 8.2.

Furfural-cinnamal-aceton,



8 g Cinnamal-aceton wurden in 60.0 g Äthylalkohol gelöst, dann fügt man 4.0 g frisch destilliertes Furfurol hinzu und filtriert dieses Gemenge in eine Lösung von 100 g Alkohol, 250 g Wasser und 20 g Natronlauge. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in glänzenden, goldgelben Blättchen ab, die man aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 97—98°. In konzentrierter Salpetersäure lösen sie sich mit intensiv roter Farbe. Leicht löslich in heißem Alkohol, etwas schwieriger in Äther, in Aceton und Petroläther.

1-Phenyl-3-cinnamalmethyl-5-furyl-pyrazolin,



5.0 g Furfural-cinnamal-aceton löst man in 40.0 g Eisessig und fügt 2.0 g Phenylhydrazin zu; nachdem man das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt hat, filtriert man ab und krystallisiert aus Alkohol um.

Feine, gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Äther. Schmp. 165—166°. Sie zeigen sehr starke Fluorescenz. Sie geben die Knorrsche Pyrazolin-Probe.

0.2010 g Sbst.: 0.5991 g CO₂, 0.1078 g H₂O. — 0.2030 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 741 mm).

Ber. C 81.05, H 5.8, N 8.2.
Gef. » 81.29, » 6.0, » 8.5.

Der Oxydation mit wäßrigem Kaliumpermanganat unterworfen, lieferte dieses Pyrazolinderivat einestheils eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure: die 1-Phenyl-pyrazol-3.4-dicarbonssäure vom Schmp. 250—255° und andererseits Benzoesäure, welche durch den Schmelzpunkt und ihren Äthylester bestimmt wurde.

Stuttgart, Juli 1911. Laboratorium für reine und pharmazeut. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

351. H. Rupe und W. Kerkovius: Tetramethyl-cycloheptatrien.

(Eingegangen am 7. August 1911.)

Vor 5 Jahren erhielten Rupe und Liechtenhan¹⁾ beim Behandeln von Carvon mit Magnesiummethyljodid einen dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Methyl-menthatrien, für welchen sie die Formel I. als die wahrscheinlichste hielten, weil die Verbindung sich mit Natrium und Amylalkohol reduzieren ließ, wie das β -Phellandren²⁾. Fast zur gleichen Zeit beschrieben auch Klages und Sommer³⁾ diesen Körper; sie erteilten ihm zuerst wegen der leichten Umlagerung in ein Benzolderivat (Methyl-cymol) die Formel II., änderten diese aber später in III. um, weil die für die molekulare Refraktion des Methyl-menthatriens gefundene, verhältnismäßig kleine Exaltation mit einer Formel unvereinbar sei, die eine konjugierte doppelte Bindung enthält. — Bei Gelegenheit einer Revision der ersten Arbeit schlossen sich Rupe und Emmerich⁴⁾ der Beweisführung von Klages vorläufig an, mit dem Vorbehalte einer nochmaligen Untersuchung des Menthatriens und seiner Konstitution.

Im Verlaufe ihrer ausgezeichneten Arbeiten über Konstitutionsbestimmung auf optischem Wege zogen Auwers und Eisenlohr⁵⁾ auch das Methyl-menthatrien zur Untersuchung heran. Sie kamen zu dem Schluß, daß bei einer Exaltation von +0.45 für M_D der Kohlenwasserstoff sehr wohl eine der beiden Formeln I. oder II. mit konjugierter doppelter Bindung haben könne, denn beide besitzen eine »zweifach

¹⁾ Rupe und Liechtenhan, B. 39, 1119 [1906].

²⁾ Semmler, B. 36, 1053, 1753 [1903].

³⁾ Klages und Sommer, B. 39, 2306 [1906]; 40, 2360 [1907].

⁴⁾ Rupe und Emmerich, B. 41, 1393 [1908].

⁵⁾ Auwers und Eisenlohr, B. 43, 806, 827, 3076 [1910]; Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 65 [1910].