

Säure beizubringen, welche ich aus dem Acetylbernsteinsäureester darstellen konnte¹⁾.

Meinem Assistenten Hrn. Max Scheidt spreche ich auch an dieser Stelle für seine werthvolle Unterstützung meinen besten Dank aus.

Würzburg, Januar 1889.

36. Ludwig Knorr: Verseifungsproducte des Diacetbernsteinsäureesters: Acetonylaceton und Diacetbernsteinsäure.

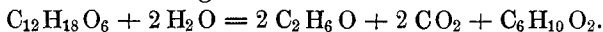
(Eingegangen am 14. Januar.)

Die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Isocarbopyrotritorsäure ist ein Anhydrid der noch unbekannten Diacetbernsteinsäure. Es war mir sehr wahrscheinlich, dass bei der auffallend leichten Umwandlung der Isocarbopyrotritorsäure in Acetonylaceton in der ersten Phase der Reaction die Diacetbernsteinsäure entsteht, die dann wohl analog der leichten Spaltung der Acetessigsäure in zwei Moleküle Kohlensäure und Acetonylaceton zerfallen konnte.

Da sich für die Beurtheilung der Reactionen der Isocarbopyrotritorsäure wichtige Gesichtspunkte aus der Kenntniss der Diacetbernsteinsäure ergeben mussten, so versuchte ich die Darstellung dieser interessanten Säure aus dem Diacetbernsteinsäureester.

Die Methode von Ceresole²⁾ führt hier nicht zum Ziel.

Bei der Verseifung mit ganz verdünntem Alkali spaltet sich der Diacetbernsteinsäureester glatt in Alkohol, Kohlensäure und Acetonylaceton nach der Gleichung:



Es lässt sich so das bisher schwer zugängliche Acetonylaceton in bequemer und ergiebiger Weise³⁾ darstellen. Dagegen führte die

¹⁾ Diese Säure entsteht ähnlich der Ketolactonsäure bei der Verseifung des langsam destillirten Acetylbernsteinsäureesters durch Säuren.

Sie besitzt die Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$

	Berechnet	Gefunden
C	50.7	50.6 pCt.
H	4.2	4.3 »

und den Schmelzpunkt 178° .

²⁾ Diese Berichte XV, 1326, 1871.

³⁾ Auch beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters mit Wasser auf 160° entsteht Acetonylaceton in guter Ausbeute.

Verseifung des Diacetbernsteinsäureesters mit überschüssiger starker Natronlauge zur Gewinnung der Diacetbernsteinsäure.

Dieselbe hat sich beständiger erwiesen, als man es von ihr, als von einer Di-acetessigsäure hätte erwarten sollen.

Sie zersetzt sich erst bei ca. 160° unter Kohlensäureentwicklung und kann mit Wasser ohne Veränderung gekocht werden.

Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass die Diacetbernsteinsäure ebenso wie die Acetondicarbonsäure die relative Beständigkeit ihrer symmetrischen Structur verdankt.

Darstellung des Acetonylacetons aus dem Diacetbernsteinsäureester.

Das Verfahren zur Gewinnung des Acetonylacetons aus dem Diacetbernsteinsäureester ist ungemein einfach:

Der Diacetbernsteinsäureester wird in etwas mehr als der berechneten Menge dreiprocentiger Natronlauge durch Umschütteln gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur einige Tage sich selbst überlassen.

Die Reaction ist beendet, wenn aus einer Probe der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure oder durch Kohlensäure kein Diacetbernsteinsäureester mehr ausgefällt wird.

Man sättigt dann die alkalische Lösung direct mit geglühtem Kaliumcarbonat, wobei sich das Acetonylacetone allmählich als ölige Schicht auf der Mutterlauge abscheidet.

Dasselbe wird zweckmässig durch Ausschütteln mit Aether¹⁾ von der Salzlösung getrennt und durch Destillation gereinigt.

Aus 15 g Diacetbernsteinsäureester konnten bei einem Versuch 5.5 g des destillirten Ketons das ist 83 pCt. der Theorie erhalten werden.

Durch diese Methode ist das Acetonylacetone, das bisher auf dem von Paal aufgefundenen Wege in grösserer Menge sehr schwer zu beschaffen war²⁾, ein leicht zugänglicher Körper geworden.

Das reine Diketon siedet bei 754 mm Druck bei 194° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und besitzt das

specifische Gewicht 0.9955 bezogen auf Wasser von 11.6°

» » 0.9945 » » » » 19.1° .

Die Reinheit des für diese Bestimmungen angewandten Präparates wurde durch die Analyse bestätigt.

¹⁾ Es ist zweckmässig bei wiederholtem Ausschütteln mit Aether stets den abdestillirten Aether wieder zu verwenden, da das Acetonylacetone mit den Aetherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge übergeht.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 58.

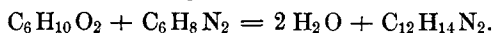
Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C 63.15	63.12 pCt.
H 8.77	8.79 »

Paal hat durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Acetylaceton das Diphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 120° dargestellt.

Dasselbe fällt als ein erstarrendes Oel aus, wenn man zur wässrigen Lösung des Ketons eine Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin im Ueberschuss zufügt.

Die Bildung des Diphenylhydrazons kann zweckmässig als empfindliche Reaction zum Nachweis kleiner Mengen des Diketons dienen.

Das Acetylaceton kann indessen ebenso wie der Diacetbernsteinsäureester ¹⁾ auch mit einem Molekül Phenylhydrazin in Reaction treten im Sinne der Gleichung:



Erhitzt man die essigsäure Lösung äquivalenter Mengen beider Körper zum Kochen, so fällt auf Wasserzusatz ein erstarrendes Oel, das sich leicht von der Mutterlauge, nach dem Uebersättigen derselben mit Alkali, durch Destillation mit Wasserdampf trennen lässt.

Man erhält so eine schon im Kühlrohr erstarrende Masse, die bei $90-92^\circ$ schmilzt, bei ca. 270° siedet und alle Eigenschaften des früher von mir beschriebenen ²⁾ Phenylamidodimethylpyrrols besitzt.

Berechnet	Gefunden
N 15.05	14.86 pCt.

Darstellung der Diacetbernsteinsäure aus dem Diacetbernsteinsäureester.

Zur Gewinnung der Diacetbernsteinsäure empfiehlt sich folgendes Verfahren:

4 Theile Diacetbernsteinsäureester werden mit 5 Theilen Natronlauge in 25procentiger Lösung bei Zimmertemperatur verseift.

Die Verseifung nimmt bei grösseren Mengen mindestens acht Tage in Anspruch.

Sie ist beendet, wenn Kohlensäure aus einer Probe der Lösung keinen Diacetbernsteinsäureester mehr abscheidet.

Die Lösung besitzt nach beendeter Verseifung eine hellgelbrothe Farbe; sie entwickelt beim Ansäuern keine Kohlensäure und liefert mit Kaliumcarbonat gesättigt kein Acetylaceton. Sie wird zur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 294.

Diese Berichte XVIII, 304, 308.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1568. In dieser Notiz findet sich durch einen Druckfehler der Siedepunkt der Verbindung um 100° zu niedrig angegeben.

Gewinnung der Diacetbernsteinsäure 10—15 Mal mit etwa dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt.

Aus 40 g Diacetbernsteinsäureester wurden so 27 g eines dicken sauren Oeles gewonnen, das die Diacetbernsteinsäure enthält.

Die ersten Aetherauszüge enthalten gewöhnlich Spuren von unverseiftem Diacetbernsteinsäureester, Alkohol und eine Substanz in geringer Menge, die die reducirenden Eigenschaften der Isocarbopyrotritisäure zeigt und wohl einer Verunreinigung des Diacetbernsteinsäureesters ihre Entstehung verdankt.

Die späteren Aetherauszüge sind frei von diesen Substanzen, zeigen aber die Eisenchloridreaction der Acetessigsäure — welche die reine Diacetbernsteinsäure nicht giebt.

Nach den Ergebnissen der Analyse dürfte die rohe ölige Säure höchstens 70—80 pCt. reiner Diacetbernsteinsäure enthalten.

Die rohe Säure spaltet beim Erhitzen lebhaft Kohlensäure ab. Ebenso entwickelt ihre stark saure wässrige Lösung beim Kochen Kohlensäure.

Trocknet man die ölige Säure im Vacuum, so beginnt sie sehr bald zu krystallisiren.

Es scheiden sich erst kleine Nadelbüschel ab und nach und nach erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei.

Durch Waschen mit Aether lassen sich die Krystalle leicht von dem Oel trennen in das sie eingebettet sind. Sie zeigen aus Aether umkrystallisirt den Zersetzungspunkt ca. 160° und die Zusammensetzung der Diacetbernsteinsäure:

	Ber. für $C_8H_{10}O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.52	47.39	47.48 pCt.
H	4.95	5.08	4.74 »

Die reine Diacetbernsteinsäure giebt keine Reaction mit Eisenchlorid. Sie besitzt keine reducirenden Eigenschaften wie die Isocarbopyrotritisäure:

Sie ist löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether.

Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung bleibt sie unverändert, dagegen spaltet sie beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140—160° Kohlensäure ab.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert sie Wasser und Kohlensäure und liefert ein sauer reagirendes Oel, dessen Geruch an die Angelicalactone aus der Lävulinsäure erinnert.

Die Menge der beim Erhitzen entweichenden Kohlensäure deutet darauf hin, dass nur ein Molekül Kohlensäure aus der Diacetbernsteinsäure abgespalten wird.

Beim Kochen der Säure ¹⁾ mit Ammoniak bildet sich ein Pyrrol-derivat, das leicht durch die Fichtenspahnreaction nachgewiesen werden konnte.

Beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade verwandelt sich die Diacetbernsteinsäure ¹⁾ in Carbopyrotritisäure.

Sättigt man die wässrige Lösung der Diacetbernsteinsäure mit Baryumcarbonat und fügt dann zur Lösung des Barytsalzes nach und nach kleine Mengen Alkohol, so krystallisirt das Barytsalz der Diacetbernsteinsäure aus, das im Vacuum getrocknet nahe auf die Formel $C_8H_8BaO_6$ stimmende Zahlen gab:

Ber. für $C_8H_8BaO_6$	Gefunden
Ba 40.6	41.34 pCt.

Die Untersuchung der Diacetbernsteinsäure wird fortgesetzt.

Auch bei dieser Untersuchung erfreute ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Max Scheidt, dem ich dafür auch an dieser Stelle besten Dank sage.

37. L. Knorr und H. Laubmann: Ueber das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

In unserer ersten Mittheilung haben wir einige Substitutionsproducte des 1. 3. 5-Triphenylpyrazols und des 1. 3. 5-Triphenylpyrazolins beschrieben. Wir haben ferner gezeigt, dass das letztere Pyrazolin sich bei der vorsichtigen Behandlung mit salpetriger Säure oder Salpetersäure in das Pyrazol zurückverwandeln lässt.

Die Reduction von Pyrazolinen zu Pyrazolidinen ²⁾ ist uns nicht gelungen, dagegen konnten wir aus dem Jodmethylate des Triphenylpyrazols durch Reduction mit Natrium und Alkohol eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Triphenylmethylpyrazolidins gewinnen.

¹⁾ Beide Reactionen wurden mit roher Säure ausgeführt.

²⁾ Siehe Nomenclatur, Ann. Chem. Pharm. 238, 144. Um Missverständnisse zu vermeiden, wollen wir die früher vorgeschlagene Abkürzung von Pyrazolidin in Pyrazin in der Folge nicht mehr gebrauchen, da der Name Pyrazin seither von Wolff (B. B. XX, 433) auch zur Bezeichnung einer anderen Körperklasse, der Aldine V. Meyer's (B. B. XX, 19) vorgeschlagen worden ist.