

610. W. Will: Ueber das Osazon der Oxybrenztraubensäure.

(Eingegangen am 6. November).

(Nachtrag).

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XXIV, 400) ist gezeigt worden, dass sich aus der Lösung, welche entsteht, wenn nitrirte Cellulose mit wässrigem Alkali behandelt wird, durch Phenylhydrazin ein Osazon gewinnen lässt, das sich als Osazon der Oxybrenztraubensäure $C_{15}H_{14}N_4O_2$ identificiren liess. Ich muss hier nachtragen, was ich damals übersehen hatte, dass dieser Körper identisch ist mit demjenigen, welcher bereits früher von E. Fischer (diese Berichte XX, 823) aus Dibrombrenztraubensäure dargestellt und von Nastvogel (Ann. Chem. Pharm. 248, 87) näher beschrieben worden ist.

Durch Einleiten von trockner Salzsäure in die alkoholische Lösung dieses Körpers wurde damals eine schön krystallisirte Substanz erhalten, welche in meiner früheren Arbeit als Aethyläther dieses Osazons angesprochen wurde. Die nähere Untersuchung derselben hat gezeigt, dass diese Annahme nicht zutreffend ist.

Sättigt man die äthylalkoholische Lösung des Osazons mit Salzsäure lässt die Lösung einen Tag stehen und dampft dann zur Trockne, so bleibt ein schwärzlicher Rückstand, welcher zum grössten Theile von verdünnter warmer Natronlauge leicht gelöst wird. Aus der filtrirten Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure gelbe Krystalle, welche sich durch Wiederholung dieses Verfahrens und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen lassen. So gewinnt man den Körper in schönen, rothgelben, feinverzweigten Nadeln. Seine Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_4O$.

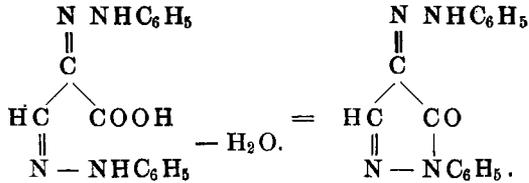
Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
C_{15}	68.18	—	68.72	67.59 pCt.
H_{12}	4.54	—	4.78	4.79 »
N_4	21.22	21.53	—	— »
O	6.06	—	—	— »
<hr/>				
100.00				

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode ausgeführt ergab.

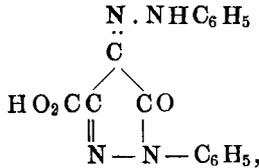
Berechnet Mol. Gew. $C_{15}H_{12}N_4O$. = 264.

Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Mol. Gew.	Abweichung vom normalen in pCt.
59.60	6.5977	9.06	216.5	— 18.0
52.60	1.2127	0.11	240.5	— 8.8

Der Körper ist also entstanden aus dem Osazon durch Austritt von Wasser.



Es ist derselbe Körper welchen Knorr (diese Berichte XXI, 1201) aus Fischer-Nastvogel's Osazon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhielt und welcher wahrscheinlich auch entsteht (siehe dortselbst) wenn die Phenylhydrazin ketophenylpyrazoloncarbonsäure



vorsichtig auf ihren Schmelzpunkt erhitzt wird.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Chloroform, beim Erwärmen auch in verdünnten Alkalien und Ammoniak. In kleinen Mengen sublimirt die Verbindung bei vorsichtigem Erhitzen. Die alkalische Lösung färbt Wolle und Seide schön gelb.

Auffallend ist ein Unterschied in dem Verhalten des Osazons der Oxybrenztraubensäure im Vergleich mit analog zusammengesetzten Körpern, welche von Knorr ¹⁾ näher untersucht sind.

Die Diphenylhydrazinacetylglyoxyssäure $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) - \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) - \text{COOH}$ liefert beim Eingiessen der wässrigen Lösung ihres Natronsalzes in verdünnte Essigsäure direkt das entsprechende Pyrazolon, (die Methylverbindung des oben beschriebenen). Dies löst sich beim Kochen in Natronlauge wieder auf, wahrscheinlich unter Rückbildung des Natronsalzes der Säure. In gleicher Weise bildet Diphenylhydrazindioxyweinsäure das entsprechende Anhydrid oder Pyrazolon schon beim Eintragen in wässrige Säuren oder beim Umkrystallisiren aus Eisessig. Dies ist bei dem Osazon der Oxybrenztraubensäure nicht der Fall. Wird die alkalische Lösung derselben angesäuert, so fällt nicht das Anhydrid, sondern die unveränderte bei 205° schmelzende Säure und die Löslichkeit des nach oben beschriebener Methode aus der Säure erhaltenen Pyrazolons beruht nicht darauf,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 137 u. f. S.

dass sich in alkalischer Lösung das Natronsalz der Säure zurückbildet. Das Natronsalz, welches bei der Lösung des Pyrazolons in Natronlauge sich bildet, ist nicht identisch mit dem Natronsalz der Säure (des Osazons). Dieses letztere Natronsalz des Osazons der Oxybrenztraubensäure hat schon Nastvogel (l. c.) dargestellt. Es lässt sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen und schmilzt etwa bei 231°. Das Natronsalz, des entsprechenden Anhydrids, des Pyrazolons erhält man durch Fällen der alkalischen Lösung mit concentrirter Natronlauge. Es bildet feine gelbe Nadeln, welche sich erst bei 300° verändern und dann unter Zersetzung schmelzen. Sie lassen sich nicht umkrystallisiren, lösen sich sehr leicht in Wasser und aus dieser Lösung wird durch Säuren nicht das Osazon der Oxybrenztraubensäure, sondern das bei 150° schmelzende Pyrazolon gefällt.

Leicht rein darstellen lässt sich ein Silbersalz dieses Pyrazolons, in welchem ein Atom Silber an Stelle von Wasserstoff getreten ist. Es entsteht, wenn man alkoholische Lösungen des Körpers mit alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischem Ammoniak erhitzt bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks.

Beim Erkalten scheiden sich rothgelbe Blättchen aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind, bei 206° braun werden und etwa bei 215° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{11}AgN_4O$	Gefunden	
	I.	II.
Ag 29.05	28.81	29.13 pCt.

Es wurde versucht die Zersetzungsprodukte, welche bei der trockenen Destillation des Silbersalzes entstehen, näher zu charakterisiren. Es tritt hierbei Schwarzfärbung, Geruch nach Isonitril auf, dann Bläusäure, Ammoniak und es destillirt ein farbloses neutrales Oel, das Krystalle absetzt, die nach der Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol bei etwa 233° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab: 15.08 pCt. Stickstoff.

Eine weitere Untersuchung war vorläufig nicht möglich.

Da die Methode der Behandlung des Osazons in alkoholischer Lösung mit Salzsäure den zur näheren Charakterisirung des Osazons gewünschten Aethyläther nicht ergeben wollte, so wurde versucht, diese Verbindung aus der alkoholischen Lösung des Osazons mit Jodmethyl und Alkali darzustellen. Man erhält dann eine Verbindung, welche unlöslich in Wasser ist, sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt und ganz rein zu erhalten ist, wenn man die Benzollösung mit Ligroin fällt. Dann bildet sie ein gelbes krystallinisches Pulver, welches, unter dem Mikroskop beobachtet, in feinen rechtwinklig sich durchkreuzenden Nadeln erscheint, bei 222—223° schmilzt und unlöslich ist in Alkalien und verdünnten Säuren.

Die Analyse ergab die für den erwarteten Aethyläther berechneten Zahlen.

Ber. für $C_{12}H_{18}N_4O_2$		Gefunden		pCt.
		I	II.	
C_{12}	65.81	65.83	—	
H_{18}	5.81	5.91	—	»
N_4	18.06	—	18.23	»
O_2	10.82	—	—	»

Auffallend ist, dass der Schmelzpunkt des Esters um circa 20^0 höher liegt, als der der zugehörigen Säure, was sich aber wohl durch den Umstand erklärt, dass die Säure bei der niedrigeren Temperatur unter Zersetzung schmilzt, während der Ester wohl etwas beständiger ist. Die Identität des letzteren wurde unzweifelhaft ferner durch Rückbildung in das Osazon mit Hülfe von alkoholischem Kali resp. in das zugehörige Pyrazolon festgestellt.

611. Alb. Vesterberg: Kohlenwasserstoffe des α - und β -Amyrins.

(Eingegangen am 27. November.)

Wie früher erwähnt¹⁾, geben α - und β -Amyrin mit Phosphor-pentachlorid die rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffe Dextro- α - und β -Amyrilen, $C_{30}H_{48}$, und α -Amyrin mit Phosphor-pentoxyd das isomere aber linksdrehende Lävö- α -amyrilen. Versuche mit anderen wasserentziehenden Mitteln haben keine fassbaren Producte gegeben.

Das von diesen Körper vorher Mitgetheilte mag mit diesem Aufsatze etwas ergänzt werden.

Dextro- α -amyrilen²⁾, $C_{30}H_{48}$, ist auch in Eisessig schwer löslich, leicht aber in Ligroin und Benzol. Es siedet erst bei hoher Temperatur und beginnt wie mehrere andere hochmoleculare Kohlenwasserstoffe (Polyterpene wie Kautschuk etc.) schon beim Siedepunkte sich zu zersetzen.

Das Moleculargewicht hat Hr. R. Mauzelius nach Raoult's Gefriermethode in Benzollösung zu 398 gefunden (berechnet für $C_{30}H_{48}$: 408).

¹⁾ Diese Berichte XX, 1244—1245 und XXIII, 3188.

²⁾ Diesen Kohlenwasserstoff habe ich anfänglich nur α -Amyrilen genannt; das seither dargestellte Lävö- α -amyrilen hat nun das Präfix Dextro- nothwendig gemacht.