

Es liegt daher der Unterschied zwischen dem Rhodinol und Gerniol in der verschiedenen Stellung der Methyl- und Propylgruppen und der doppelten Bindungen, sowie in dem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Beide Verbindungen gehören zu den wenigen ätherischen Oelen mit zwei Aethylenbindungen und offner Kette, wie sie bisher in der Natur noch nicht nachgewiesen worden waren.

Die Untersuchung des Stearoptens des Rosenöls ist begonnen und wird fortgesetzt.

Zu dieser Arbeit wurden ca. 460 g türkisches und ca. 160 g deutsches Rosenöl verbraucht, sie ist im chemischen Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität Breslau unter Leitung meines hochverehrten Lehrers Geheimrath Poleck ausgeführt worden.

666. Wilhelm Wislicenus und Max Scheidt: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Aethoxyloxalessigester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December.)

Vor einiger Zeit haben wir über den Aethoxyloxalessigester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, berichtet¹⁾, welcher aus Oxalester und Aethylglycolsäureester leicht zu erhalten ist. Wir haben zunächst sein Verhalten gegen Phenylhydrazin untersucht, welches in einigen Punkten von dem Verhalten der anderen β -Ketonsäureester abweicht. In verdünnter Lösung mit Phenylhydrazin zusammengebracht bildet er wie der Oxalessigester²⁾ zuerst ein salzartiges Additionsproduct. Dieses geht allmählich von selbst in das Phenylhydrazon über. Ein einfaches Pyrazolonderivat konnte dagegen nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Ausserdem zeigt aber der Ester Neigung zur Osazonbildung, woraus hervorgeht, dass sich die Gruppe — $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ — dem Phenylhydrazin gegenüber gerade so verhält, wie die Acetolgruppe — $\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$ —.

Phenylhydrazinsalz des Aethoxyloxalessigesters,
 $[\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$.

Der Aethoxyloxalessigester ist, wie wir bereits früher angedeutet haben, in Wasser sehr merklich löslich. Fügt man zu einer

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 433.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3006.

solchen Lösung in der Kälte Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich zuerst ein gelbes Oel ab, das beim Umrühren rasch krystallinisch erstarrt. Wir benutzten zur Darstellung dieses Körpers in der Regel die Mutterlaugen, die beim Zersetzen der Natriumverbindung des Esters mit verdünnter Schwefelsäure nach dem Ausschütteln mit Aether zurückbleiben. Die Krystallmasse wird in kleinen Portionen durch kurzes Behandeln mit heissem Alkohol möglichst vollständig gelöst; die abfiltrirte Lösung scheidet dann reinweisse Krystallchen ab, die bei 111° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Nach der Analyse haben dieselben die Zusammensetzung eines Additions-productes von Phenylhydrazin zu Aethoxyloxalessigester:



I. 0.2420 g gaben 0.5050 g Kohlensäure und 0.1500 g Wasser.

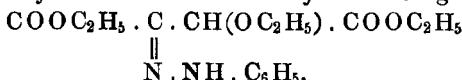
II. 0.1923 g gaben 0.3990 g Kohlensäure und 0.1239 g Wasser.

III. 0.2300 g gaben 16.45 ccm Stickstoff bei 13° und 763 mm.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₆
C	56.21	56.59	—	56.47 p.Ct.
H	6.92	7.12	—	7.06 »
N	—	—	8.46	8.24 »

Der Körper ist unlöslich in kaltem Aether, sehr schwer löslich in heissem Aether und Petroläther und in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol und heissem Wasser. Im letzteren Falle verändert er sich aber rasch, indem er unter Wasserabspaltung ins Phenylhydrazon des Aethoxyloxalessigesters übergeht. Wenn man kleine Mengen mit Wasser kocht, so lösen sie sich auf; nach wenigen Secunden trübt sich die Lösung aber plötzlich durch Ausscheidung des Hydrazons in Oeltröpfchen. Schon bei längerem Aufbewahren des reinen Productes findet die allmähliche Umwandlung statt, indem der Schmelzpunkt sich erniedrigt. Durch kalte Natronlauge wird es wie ein Salz unter Abscheidung von Phenylhydrazin zersetzt. Alle diese Verhältnisse zeigen die vollständige Analogie mit dem a. a. O. beschriebenen Phenylhydrazinsalz des Oxalessigesters. Das

Phenylhydrazone des Aethoxyloxalessigesters,



erhält man am besten durch andauerndes Erwärmen des Additions-
produktes mit Alkohol und Ausfällen mit Wasser.

In rohem Zustande ist es ölig, erstarrt aber bei längerem Stehen in nadelförmigen Krystallen, welche in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich sind. Zur Reinigung löst man in

Alkohol, setzt vorsichtig bis zur eben bleibenden Trübung Wasser hinzu und filtrirt nach einiger Zeit von den ausgeschiedenen harzigen Verunreinigungen durch ein trockenes Filter ab. Wasserzusatz und Filtration wiederholt man so oft, bis sich nach einigem Stehen die schönen langen gelben Nadeln des Phenylhydrazons bilden.

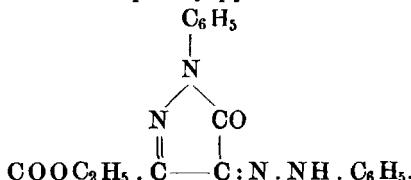
- I. 0.2350 g gaben 0.5141 g Kohlensäure und 0.1475 g Wasser.
 II. 0.2218 g gaben 16.75 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₅
C	59.28	—	59.62 pCt.
H	6.98	—	6.83 >
N	—	8.48	8.69 >

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 52—54°, ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit einem Tropfen Eisenchloridlösung dunkelroth.

Die Ueberführung in das Pyrazolonderivat ist nicht gelungen. Beim Erhitzen für sich verändert sich das Hydrazon erst bei etwa 200°, der Rückstand ist eine dunkelrothe harzige Masse, aus der ein krystallisirendes Product nicht zu isoliren war. Auch bei längerem Kochen mit Eisessig wurden nur harzige Massen erhalten, die sich in Alkohol mit intensiver rother Farbe lösen.

Phenylhydrazonketophenylpyrazolonecarbonsäureester,



Dieses Product entsteht, wenn man überschüssiges Phenylhydrazin mit Aethoxyloxalessigester in Eisessiglösung am Rückflusskühler kocht. Am besten verwendet man auf 1 Molekül Ester 3 Moleküle Phenylhydrazin. Nach einstündigem Erhitzen wird die dunkelrothe Lösung in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dunkles Oel, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus Alkohol, Ligroin und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper orangegelbe Krystallnadelchen, die bei 152—154° schmelzen¹⁾. In Wasser ist er sehr schwer, in Aether nicht ganz leicht löslich.

¹⁾ Es erscheint uns als wahrscheinlich, dass dieser Körper auch unter den von Anschütz und Geldermann (Ann. Chem. Pharm. 261, 130) erwähnten Producten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dioxyweinsäureester sich findet.

- I. 0.1413 g gaben 0.3328 g Kohlensäure und 0.0705 g Wasser.
 II. 0.2586 g gaben 0.6110 g Kohlensäure und 0.1189 g Wasser.
 III. 0.1275 g gaben 20.0 ccm Stickstoff bei 28° und 748° mm Druck.

	I.	II.	III.	Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₃
C	64.16	64.44	—	64.28 pCt.
H	5.54	5.12	—	4.76 »
N	—	—	16.90	16.67 »

Phenylhydrazoneketophenylpyrazoloncarbonsäure.

Diese bereits von Knorr¹⁾ aus dem Dioxyweinsäureosazon (Diphenylhydrazindioxyweinsäure) dargestellte Säure entsteht durch Verseifung des obigen Esters mit wässriger Kalilauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt sie als gelber Niederschlag aus und kann durch Umkristallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Sie bildet orangegelbe Blättchen, die unter dem Mikroskop eine charakteristische schief spindelförmige Gestalt zeigen. Bei 230—232° schmilzt die Substanz unter Gasentwicklung.

0.0964 g gaben 0.2195 g Kohlensäure und 0.0385 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₃
C	62.22	62.34 pCt.
H	4.43	3.90 »

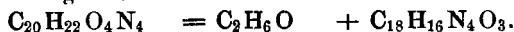
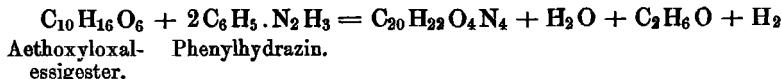
Ein direchter Vergleich²⁾ liess über die Identität der Säuren aus Aethoxyloxalessigester und aus Dioxyweinsäureosazon keinen Zweifel. Die sehr charakteristische Krystallform und der Schmelzpunkt waren die gleichen. Auch konnte die Knorr'sche Säure durch Erwärmen mit Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure zum grossen Theil in dem obenerwähnten, aus Alkohol in Nadelchen krystallisirenden und bei 152—154° schmelzenden Ester übergeführt werden.

Aus dem Aethoxyloxalessigester entsteht ein solches Pyrazolon-derivat offenbar unter vorheriger Osazonbildung, zu welcher demnach die Gruppe — CO . CH(OC₂H₅) — in gleicher Weise befähigt ist, wie die Gruppe — CO—CH(OH) —. Da wir die Reaction aber durch

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1204.

²⁾ Hr. Prof. Knorr hatte uns zu diesem Zwecke sein Präparat überlassen, wofür wir ihm besten Dank sagen. Uebrigens haben wir die Säure auch selbst durch Kochen des Dioxyweinsäureosazons mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid dargestellt. Bei dieser Reaction entsteht noch ein zweiter Körper, der in prächtigen tiefrothen Nadeln krystallisiert, in kaltem Alkohol unlöslich ist und bei 234—235° schmilzt. Dies ist wohl die von Ziegler als Acetylproduct beschriebene Substanz (diese Berichte XX, 839). Im Mikroskop sind die beiden Substanzen leicht von einander zu unterscheiden.

Kochen in Eisessiglösung ausführten, so musste sich gleich unter Abspaltung von Alkohol das Pyrazolonderivat bilden. Folgende Gleichungen geben den Vorgang wieder:



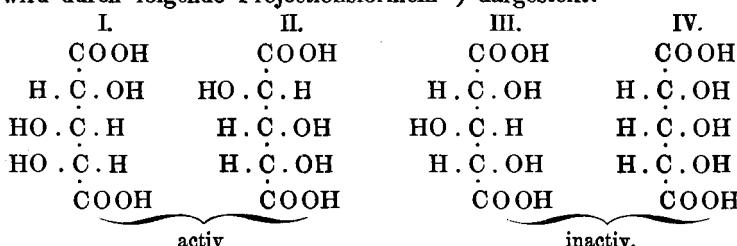
Als Zwischenproduct müsste sich der Anschütz'sche Diphenylizindioxyweinsäureester¹⁾ gebildet haben, welcher demnach auch für sich beim Kochen mit Eisessig unter Alkoholverlust in den Ester vom Schmelzpunkt 152—154° übergehen wird.

667. Emil Fischer und Oscar Pilony: Ueber eine neue Pentonsäure und die zweite inactive Trioxylglutarsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. December.)

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welche durch die Beobachtungen in der Zuckergruppe eine breitere experimentelle Grundlage erhalten hat, lässt, wie früher²⁾ schon betont wurde, die Existenz von 4 stereoisomeren Trioxylglutarsäuren voraussehen. Zwei derselben müssen optische Antipoden, die beiden anderen dagegen optisch inactive Substanzen sein. Die Configuration der vier Säuren wird durch folgende Projectionsformeln³⁾ dargestellt:



Die Säure (I) entsteht durch Oxydation der Arabinose mit Salpetersäure⁴⁾ und die Säure (III) wurde auf dieselbe Weise aus Xylose gewonnen⁵⁾.

¹⁾ Anschütz u. Geldermann, Ann. Chem. Pharm. 261, 130.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1839.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 2683.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 1844 und 2686.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 1842 und 2686.