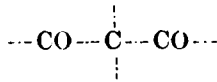


3. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester.

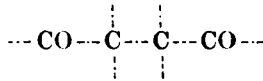
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 11. Januar: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seitdem Baeyer und Perkin¹⁾ das Dibenzoyl- und Tribenzoylmethan, sowie ferner E. Fischer und Kuzel²⁾ das Benzoyl- und Nitrocinnamylaceton dargestellt und uns dadurch mit einer Klasse von Ketonen, die an einem Kohlenstoffatom zwei oder drei Carbonylgruppen enthalten, näher bekannt gemacht haben, fand das Studium der Polyketone überhaupt eine grössere Beachtung. So suchte Paal³⁾ eine neue Reihe von Diketonen zu erhalten, in denen ebenso, wie in dem bereits von Rügheimer⁴⁾ und Harrow⁵⁾ beschriebenen Diacetsuccinsäureester zwei Carbonylgruppen durch einen Dicarbonidkern von einander getrennt sind.

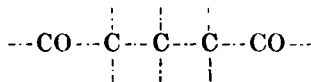
Während die zuerst erwähnten Diketone die allgemeine Formel:



besitzen, hatte Paal in dem Acetophenonaceton und Acetonylaceton Vertreter von Körpern gefunden, die entsprechend der Formel:

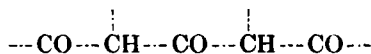


zusammengesetzt sind. In jüngster Zeit haben die Arbeiten von Hantzsch⁶⁾ und Curtius⁷⁾ zu Ketonderivaten geführt, die nach dem Schema:



constituirt gedacht werden müssen. Dazu gehört der Benzal- und Aethyliden-dibenzoylessigester und der Benzal-diacetessigester.

Um Triketone von der Zusammensetzung:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 2134.

²⁾ Diese Berichte XVI, 33, 163, 2239; XVIII, 2131.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2856; XVII, 913, 2756; XVIII, 367, 2251.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 892.

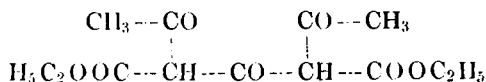
⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 141.

⁶⁾ Diese Berichte XVIII, 2583.

⁷⁾ Diese Berichte XVIII, 2377.

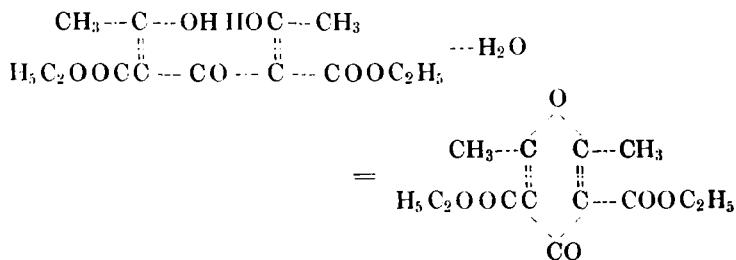
zu bekommen, glaubten wir die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf die Natriumverbindung des Acetessigesters prüfen zu sollen. Wir gelangten aber nicht zu dem gewünschten Resultate und können die erst kürzlich von Buchka¹⁾ gemachten Mittheilungen vollständig bestätigen. Dagegen durften wir uns des Erfolges freuen, als wir statt der Natriumverbindung den Kupferacetessigester in Anwendung brachten.

Die hierbei erzielte Reaction entsprach jedoch nicht ganz unseren Erwartungen, insofern als an Stelle der Diacetylverbindung des Acetondicarbon säureesters

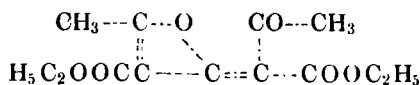


dessen Dehydroverbindung entstand.

Angesichts der verschiedenen Condensationen, die nach Paal, Knorr, Hantzsch und Anderen bei Diketonen und Acetessigesterderivaten vor sich gehen, hat die Bildung einer Dehydroverbindung im obigen Falle nichts Auffallendes. Grade so wie Knorr²⁾ die Carbopyrotitarsäure aus dem Diacetsuccinsäureester ableitet, kann man mit Zuhilfenahme einer intramolekularen Umlagerung der Acetessigsäure in ihre labile, hydroxylhaltige Gruppierung den Wasseraustritt durch folgende Gleichung erklären:



Es wäre zwar noch eine andere Auffassung des Esters, entsprechend der Formel:



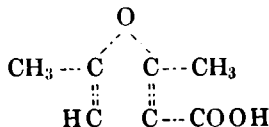
denkbar, die aber nach den bisherigen Erfahrungen mit den Dicarboxylmethanverbindungen wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die Dehydroverbindung des Diacetyl-acetondicarbon säureesters kann bezüglich ihrer Constitution und ihres chemischen Verhaltens mit der Chelidonsäure, Mekonsäure und Dehydracetsäure verglichen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2090.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2864.

werden. Nimmt man die von Perkin¹⁾ und Haitinger²⁾ gegebene Formulirung der Dehydracetsäure:



CO

als richtig an, so ist das aus Kohlenoxychlorid und Kupferacetessigester erhaltene Product einfach der Ester der Carboxyldehydracetsäure.

Wir wollen es uns versagen, weitere theoretische Erwägungen hier anzuknüpfen, ehe wir genügendes Thatsachenmaterial gesammelt haben.

Darstellung des Kupferacetessigesters.

Der Kupferacetessigester entsteht nach Geuther, wenn man zu einer concentrirten, wässrigen Lösung von Baryumacetessigester eine neutrale Kupferacetatlösung hinzufügt. Der Eine³⁾ von uns erhielt dieselbe Verbindung durch Schütteln einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit Acetessigester. Sehr bequem kann man reinen Kupferacetessigester im Grossen darstellen, wenn man eine stark verdünnte, wässrige Lösung von Kupferacetat oder Kupfersulfat mit einer Mischung gleicher Volumina Acetessigester und Weingeist versetzt und dann die zur Neutralisation erforderliche Quantität einer titrirten Ammoniakflüssigkeit allmählich unter beständigem Umrühren einträgt. Nach dem Auswaschen und Trocknen, was zweckmässig zuerst bei gewöhnlicher Temperatur auf porösen Thonplatten und später bei 100° im Luftbade geschieht, erhält man etwa 90 Procent der theoretischen Menge reinen Kupferacetessigesters, von dem sich 1 Theil in etwa 10 Theilen kochendem Benzol löst.

Der Kupferacetessigester kann zu einer Reihe von Synthesen mit Erfolg verwendet werden. So haben wir uns überzeugt, dass Schwefelkohlenstoff, Senföle und Thioharnstoffe auf denselben unter Abscheidung von Schwefelkupfer einwirken. Wir hoffen, gelegentlich über die hierbei entstehenden Producte Aufklärung geben zu können. In manchen Fällen lässt sich auch Quecksilberacetessigester statt der Kupferverbindung in Anwendung bringen.

1) Diese Berichte XVIII, 218, 682.

2) Diese Berichte XVIII, 452.

3) Ann. Chem. Pharm. 188, 269.

Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester.

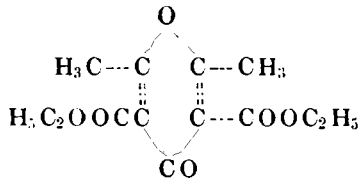
Nach mannigfaltigen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als praktisch bewährt:

32 g reiner und trockener Kupferacetessigester werden mit 150 g Benzol übergossen und hierzu tropfenweise unter guter Abkühlung und heftigem Schütteln die berechnete Menge von in Benzol gelöstem Kohlenoxychlorid gebracht. Die Reaction tritt sofort ein und äussert sich durch eine dunklere Färbung der Kupferverbindung. Nach mehrstündigem Stehen der Masse wird dieselbe mit lauwarmem Wasser geschüttelt, die Benzolschicht von der Kupferchloridlösung geschieden und das Benzol abdestillirt. Der Rückstand erstarrt, nachdem die letzten Spuren von Benzol durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt sind, zu einer mit Oel durchtränkten Krystallmasse. Wird diese mit wenig Aether gewaschen und dann aus heissem Benzol oder viel Aether umkrystallisirt, so ist sie vollständig rein. Das von Aether aufgenommene Oel, in dem etwas gechlorter Acetessigester enthalten ist, scheidet nach längerer Zeit noch mehr von dem krystallinischen Hauptproduct ab. Die Ausbeute hiervon beträgt im ganzen etwa 10—12 g, also circa 40 Procent der theoretischen Menge.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6$
	I.	II.	
C	57.82	57.87	58.20 pCt.
H	5.89	6.07	6.00 x

Diese Dehydroverbindung des Diacetylaceton dicarbonsäureesters oder des Carbonyldiacetessigesters:

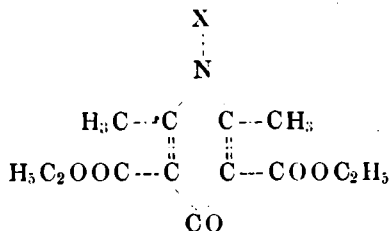


schmilzt bei 79—80°, ist in Eisessigsäure, concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, ferner in Benzol, Alkohol und viel Aether, besonders in der Wärme, leicht löslich; von Wasser wird sie kaum aufgenommen. Versetzt man die alkoholische Lösung des Esters mit Kalilauge, so entsteht eine gelbrothe Flüssigkeit, welche Erscheinung bei dem Chelidonsäureester und ähnlich constituirten Verbindungen ebenfalls beobachtet worden ist.

Synthese von Pyridinderivaten.

Die schönen Resultate, welche Knorr¹⁾ bei Diacetsuccinsäureester, sowie Haitinger und Lieben²⁾ bei Chelidonsäure zu verzeichnen haben, veranlassten uns, analog dem Vorgehen Perkin's³⁾ bei der Dehydracetsäure, zuerst die Condensation des vorher beschriebenen Esters mit Ammoniak und primären Aminbasen zu versuchen. Das Verhalten der Dehydroverbindung gegen Halogene, Reductionsmittel, Phosphorpentasulfid u. s. w. wollen wir später untersuchen.

Wie Knorr vom Diacetsuccinsäureester zu Pyrrolderivaten gelangte, so wollten wir in ähnlicher Weise Pyridinderivate der Formel:



darstellen. Das Experiment hat in der That diese Voraussetzung bestätigt, indem die Dehydroverbindung im Gegensatz zu den von Hantzsch beschriebenen Dehydroverbindungen sich überraschend leicht und vollkommen glatt mit Ammoniak und primären Aminbasen unter Austritt von einem Molekül Wasser condensiren lässt. — Wir fühlen uns verpflichtet, an dieser Stelle zu erwähnen, dass die Herren Dr. von Gerichten und Dr. Kunkel in Höchst a./M. unabhängig von uns ebenfalls Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester einwirken liessen und auch die Condensationen des erhaltenen Esters mit Ammoniak und primären Aminbasen zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht haben. Als dieselben von unserm Vorhaben Kenntniss erhielten, überliessen genannte Herren uns in zuvorkommendster Weise dieses Arbeitsgebiet und theilten uns noch dazu ihre später anzuführenden Erfahrungen mit, wofür wir ihnen unsern besten Dank aussprechen.⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 299, 1558.

²⁾ Monatshefte für Chemie VI, 285.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 682.

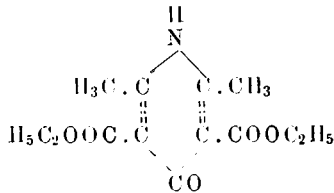
⁴⁾ Auf Veranlassung meines Freundes, des Herrn Dr. von Gerichten, wurde mir von der Direction der Höchster Farbwerke Acetessigester und Kohlenoxychlorid in grösserer Quantität übermittelt, wofür ich ebenfalls an dieser Stelle herzlichst danke.

Einwirkung von Ammoniak auf Dehydrodiacetylaceton-
dicarbonsäureester.

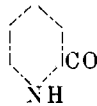
Wird eine alkoholische Lösung der oben bezeichneten Dehydro-
verbindung mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Ammoniak-
flüssigkeit versetzt, so scheiden sich nach Verlauf von zwei bis drei
Tagen farblose, glänzende, gut ausgebildete, prismatische Krystalle aus,
deren Menge auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrt. Im Ganzen
wurden aus 10 g der Dehydroverbindung 9 g des neuen Esters erhalten.
Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man
den Ester vollkommen rein. Er schmilzt bei 221° und hat die Zu-
sammensetzung: $C_{13}H_{17}NO_5$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	58.22	58.42	58.43 pCt.
H	6.67	7.71	6.37 »

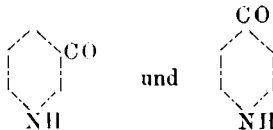
Der so gewonnene Körper ist der Ester einer zweibasischen
Säure von der Formel:



Wir wollen denselben als Dimethylpyridondicarbonsäureester oder
als Lutidondicarbonsäureester bezeichnen. v. Pechmann¹⁾ hat für
den Atomcomplex:



um das nicht ganz zutreffende Wort »Oxypyridin« zu vermeiden, den
schon früher von Ost²⁾ gebrauchten Namen Pyridon vorgeschlagen.
Es dürfte sich als praktisch erweisen, auch die Pyridinderivate von
der Formel:



als β - und γ -Pyridone anzusprechen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 318.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 27. 258.

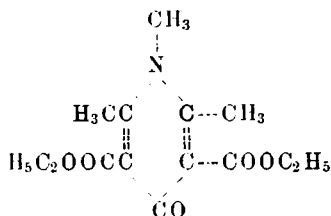
Demgemäss kann man deren Dimethylderivate als Lutidone bezeichnen.

Der Lutidondicarbonsäureester löst sich nur wenig in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Von concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure wird ziemlich viel Ester aufgenommen.

Der Lutidondicarbonsäureester besitzt schwach basische Eigenschaften. Wird eine concentrirte salzsaure Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein orangejelber Niederschlag. Derselbe löst sich leicht in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in grossen, nadelförmigen Krystallen ab, welche bei 190° schmelzen und die Zusammensetzung $(C_{13}H_{17}O_5NHCl)_2PtCl_4$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.74	20.64 pCt.

Trimethylpyridondicarbonsäureester,

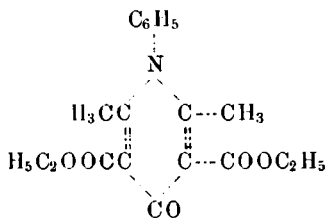


Hr. von Gerichten machte uns über diesen von ihm dargestellten Ester folgende Mittheilung.

Wird die eisessigsäure Lösung von Methylamin und Dehydrodiacetylacetonicarbonsäureester kurze Zeit erhitzt, dann mit Wasser versetzt und neutralisirt, so erhält man rosettenförmig geordnete Nadeln, die bei 193° schmelzen. Die Analyse spricht für die obige Formel.

Der Trimethylpyridondicarbonsäureester ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und heissem Alkohol. Aus 20 g Dehydroverbindung resultiren 19 g dieses Esters.

Phenyldimethylpyridondicarbonsäureester,



entsteht durch Kochen der eisessigsäuren Lösung von Dehydrodiacetyl-

acetondicarbonsäureester und Anilin. Mit Wasser gefällt und aus heissem Benzol umkrystallisirt wird er sofort rein erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{21}O_5N$
C	66.18	66.47 pCt.
H	6.52	6.12 »

Der Ester schmilzt zwischen $170 - 171^{\circ}$, ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, sowie in concentrirten Säuren.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der bei ca. 120° schmilzt. Die Analyse ergab die zur Formel $(C_{19}H_{21}O_5NHCl)_2PtCl_4$ berechnete Menge Platin:

	Gefunden	Berechnet
Pt	17.52	17.74 pCt.

Ueber die Verseifung der oben beschriebenen Ester, sowie über die Eigenschaften der daraus gewinnbaren Säuren und Basen werden wir demnächst berichten.

4. A. Hantzsch und K. Loewy: Ueber neue Chinonderivate aus Succinylobernsteinäther.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Ueberblick über das Gebiet der sonst so gut studirten Chinone bemerken wir zur Zeit noch eine Lücke: es sind nämlich Carbonsäuren des Benzochinons und seiner Homologen bisher noch nicht bekannt, oder wenigstens noch nicht mit Sicherheit als solche erkannt worden. Durch die neuesten schönen Untersuchungen von Nietzki und Benckiser¹⁾, welche die Natur des Kohlenoxydkaliums und der aus ihm erhaltenen Säuren mit einem Schlage aufklären, gewinnt die schon vor langer Zeit von Wurtz ausgesprochene Vermuthung, dass die zu diesen Körpern zu zählende Krokonsäure nichts anderes als Chinontetracarbonensäure sei, immer mehr an Wahrscheinlichkeit, — eine Vermuthung, deren experimentelle Bestätigung von

¹⁾ Diese Berichte XVIII. 499 u. 1833.