

Die Constitution wäre insbesondere auch dadurch interessant, dass sie ein vollständiges Analogon bildet mit der Constitution des bei derselben Untersuchung gleichzeitig zum ersten Mal dargestellten Triphenylbenzols; denn ersetzt man in letzterem eine CH-Gruppe durch Stickstoff, so hat man die neue Pyridinbase.

Mit dem näheren Studium dieser, sowie verwandter Reactionen zur Bildung von Pyridinkörpern, wie z. B. Einwirkung von Aceton und Acetophenon auf Ammoniak, Acetamid und Benzamid, sind wir beschäftigt und möchten uns hierdurch dieses Gebiet für einige Zeit reserviren. Dieselben Pyridinkörper werden aller Wahrscheinlichkeit nach auch entstehen, wenn an Stelle reiner Ketone eine Mischung dieser mit Aldehyden oder deren Condensationsproducten auf Ammoniak zur Einwirkung kommt.

Karlsruhe, Chem.-techn. Laboratorium.

#### 7. M. Conrad und M. Guthzeit: Einwirkung von Chlorlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

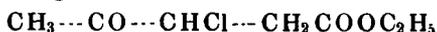
In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir dargethan, dass der Lävulinsäureester ebenso wie der Ester der Acetessigsäure und Malonsäure Chlorgas absorhirt und dabei unter Entwicklung von Salzsäure in Monochlorlävulinsäureester sich umwandelt. Diesem Ester kann durch Alkalien und Sodalösung, ja sogar mittelst Natriumacetat das Chlor leicht entzogen werden. Ein Molekül des Esters vermag, wie uns verschiedene Versuche überzeugten, genau zwei Moleküle Natronhydrat zu neutralisiren. Das hierbei entstehende chlorfreie Natriumsalz untersuchten wir nicht genauer, nachdem wir in Erfahrung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2287.

brachten, dass Herr L. Wolff in ähnlicher Richtung zu arbeiten gedenkt und die Acetacrylsäure, auf die wir unser Hauptaugenmerk lenken wollten, schon dargestellt hat. Dagegen haben wir es unternommen, mittelst synthetischer Versuche die Frage zur Entscheidung zu bringen, an welchem Kohlenstoffatom das Halogenatom in dem Ester gebunden ist. Berücksichtigt man das Verhalten des Acetessigesters, so wird es wenig wahrscheinlich, dass das Chlor in die Methylgruppe der Lävulinsäure eingetreten ist, dagegen dürfte es zweifelhaft sein, ob eine  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlorlävulinsäure hier vorliegt.

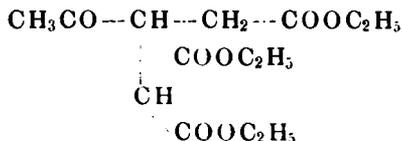
Es handelt sich in diesem Falle um die theoretisch interessante Frage, ob die Bindung der Wasserstoffatome einer Alkylgruppe durch ein damit verbundenes Carbonyl (resp. Acetyl) oder Carboxyl mehr gelockert wird. Verschiedene Thatsachen sprechen dafür, dass die Carbonylgruppe die Austauschbarkeit des Wasserstoffatoms mehr erleichtert als die Carboxylgruppe. So lassen sich die Aldehyde und Ketone bei viel niedrigerer Temperatur chloriren und bromiren als die ihnen entsprechenden Fettsäuren. Nach Claisen<sup>1)</sup> verbinden sich Aldehyde mit Acetessigestern viel leichter als mit Malonsäureestern, ebenso wie das Acetylmethan (Aceton) eher seine Wasserstoffatome gegen Aldehyde austauscht als das Carboxylmethan (Essigsäure).

Das Studium der aus Natriummalonsäureester oder Natriumacetessigestern und Chlorlävulinsäureestern entstehende Product sollte uns die Bestätigung bringen, dass letzterem die Formel:



zukommt.

Dass Monobromlävulinsäureester lebhaft auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters einwirkt und ein zwischen 285—295° siedendes Oel liefert, haben wir schon früher mitgeteilt. Ganz derselbe Körper entsteht auch aus Chlorlävulinsäureester und Malonsäureester.<sup>2)</sup> Es ist isomer mit dem von Michle<sup>3)</sup> dargestellten Ester der Acetyltricarbaldehydsäure und dürfte nach obigen Erörterungen die Formel:



besitzen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 170.

<sup>2)</sup> Es tritt also das Brom im Lävulinsäureester an dasselbe Kohlenstoffatom wie das Chlor, während dies bei Acetessigestern nicht der Fall zu sein scheint. Diese Berichte XVI, 1552.

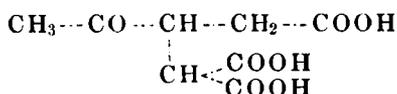
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190. 323.

Um aus diesem Ester die freie Säure zu gewinnen, wurden 11 g desselben mit 25 g Barythydrat und 400 ccm Wasser circa 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das hierdurch entstandene unlösliche Baryumsalz zersetzten wir, nachdem es abfiltrirt und ausgewaschen war, genau mit der erforderlichen Quantität Schwefelsäure und dampften hiernach das Filtrat von Baryumsulfat auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockene ein. Durch Extrahiren mit Aether erhielten wir daraus einen Syrup, der nach längerem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute entsprach etwa 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_7$
C	43.93	44.03 pCt.
H	4.97	4.59 »

Diese Säure



ist als  $\alpha$ -Carboxyl- $\beta$ -acetylglutarsäure zu bezeichnen. Sie erweicht schon bei etwa 100°, ihr Schmelzpunkt variirt, je nach dem sie rascher oder langsamer erhitzt wird, und liegt zwischen 121—124°.

Das neutrale Ammonsalz der Säure giebt Niederschläge mit Silbernitrat, Bleiacetat und Chlorbaryum.

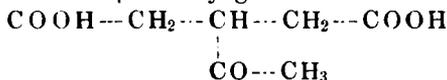
Das Zinksalz wurde durch Neutralisation der Säure mit Zinkcarbonat gewonnen. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung wird das Salz durch Zusatz von Weingeist flockig ausgefällt; beim Eindampfen erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen, amorphen Masse.

Beim Erhitzen auf 160° spaltet die Säure Kohlensäure ab und verwandelt sich in einen dicken Syrup, der in Wasser leicht löslich ist. Nach dem Eindampfen der Lösung und längerem Stehen im Exsiccator erhält man eine krystallinische Masse.

Die Analyse hiervon ergab Werthe, die zur Formel  $C_7H_{10}O_5$  stimmen.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5$	Gefunden
C	48.28	48.11 pCt.
H	5.75	6.02 »

Diese Säure ist als  $\beta$ -Acetylglutarsäure:



aufzufassen. Sie ist isomer mit der von Wislicenus und Limpach<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 128.

dargestellten  $\alpha$ -Acetylglutarsäure, die aber nur in Form ihres Esters bekannt ist, und scheint mit keiner der verschiedenen anderen Säuren von derselben Formel identisch zu sein. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $109^{\circ}$ .

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt in ähnlicher Weise wie die Lävulinsäure mit Eisenchlorid eine rothbraune, flockige Fällung. Das Baryumsalz, durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, scheidet sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung in warzenförmig gruppirten Krystallen aus.

Das Silbersalz entsteht durch Fällung der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat. Der entstandene Niederschlag löst sich in kochendem Wasser ohne Zersetzung auf und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch ab.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5O_5Ag_2$
C	21.40	21.65 pCt.
H	2.33	2.06 »
Ag	54.97	55.67 »

Tollens<sup>1)</sup> hat durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Wolff<sup>2)</sup> mit Natriumamalgam in saurer Lösung die Lävulinsäure in Valeriansäure übergeführt. Diese Reductionsmittel haben wir gleichfalls angewendet, um die  $\beta$ -Acetylglutarsäure in die von Komnenos<sup>3)</sup> beschriebene  $\beta$ -Aethylglutarsäure umzuwandeln und dadurch ihre Constitutionsformel zu begründen und zugleich den Beweis für die  $\beta$ -Stellung des Chlors in der Chlorlävulinsäure zu erbringen. Die Versuche führten uns aber zu keinem einheitlichen Product. Wir wiederholten sie nicht mehr, als uns von befreundeter Seite die Nachricht zukam, dass Herr L. Knorr auf anderem Wege die Stellung des Chloratoms im Chlorlävulinsäureester nachgewiesen hat.

1) Ann. Chem. Pharm. 206, 236.

2) Ann. Chem. Pharm. 208, 109.

3) Ann. Chem. Pharm. 218, 167.