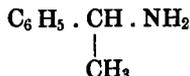


Die Identität der Base mit dem bis jetzt noch unbekanntem symmetrischen Diphenyläthylamin ist wohl nicht zu bezweifeln.

In gleicher Weise hat der Eine von uns (Leuckart) die Einwirkung auf Acetophenon untersucht. Es bildet sich mit guter Ausbeute:



Phenyläthylamin, welches unterdessen von J. Tafel<sup>1)</sup> dargestellt ist. Die Beobachtungen, welche derselbe gemacht hat, stimmen mit den von mir erhaltenen Resultaten überein, ich werde über die weiteren Derivate der Base demnächst berichten, sobald andere Versuche betreffend Acetophenon erledigt sind.  $\alpha$ -Phenyläthylamin glich sehr dem beschriebenen symmetrischen Diphenyläthylamin.

Zugleich füge ich die Bemerkung zu, dass mich Untersuchungen beschäftigen, andere Ameisensäurederivate auf ihre Reductionsfähigkeit zu prüfen. Namentlich die krystallisirte Ameisensäure, durch ihre Spaltung in Kohlenoxyd und Wasser ausgezeichnet, ebenso die Aether scheinen mir hierfür sehr geeignet. Ich hoffe bald über deren Reductionsvermögen Mittheilung machen zu können. (Leuckart).

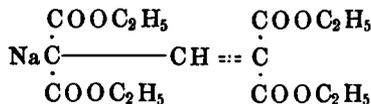
Göttingen. Universitätslaboratorium.

278. M. Guthzeit und O. Dressel:

Ueber (6) - Aethoxyl -  $\alpha$  - pyron - (3, 5) - dicarbonsäureester, ein inneres Condensationsproduct des Dicarboxylglutaconsäureesters.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Bekanntlich wirken, wie M. Conrad und M. Guthzeit fanden<sup>2)</sup>, Natriummalonsäureester und Chloroform auf einander ein unter Bildung der Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters, für welche die Constitutionsformel:



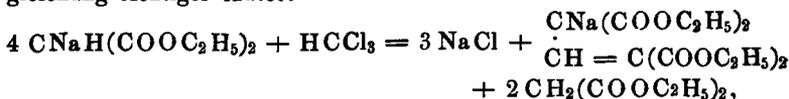
aufgestellt wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 529.

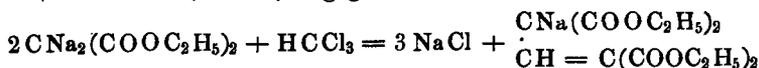
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 249.

Wir haben in letzter Zeit das Studium dieses Esters wieder aufgenommen und sind dabei zu bemerkenswerten Resultaten gelangt, über welche in Folgendem berichtet werden soll.

Was zunächst die Darstellung der genannten gelben Natriumverbindung anlangt, so sind wir bei der ursprünglichen Vorschrift stehen geblieben, welche bis zu 60 pCt. der theoretischen Ausbeute liefert: aus 9.2 g Natrium in 200 g absolutem Alkohol, 32 g Malonsäureester und 12 g Chloroform wurden (i. D.) 21 g an reiner Natriumverbindung erhalten. Es sei jedoch erwähnt, dass die Umsetzungs-gleichung richtiger lautet:



statt, wie früher (loc. cit.) angegeben:



Wiederholte Versuche mit Anwendung von Mengenverhältnissen, wie sie der obigen Gleichung entsprechen, ergaben, auf Natrium berechnet, circa 80 pCt. der theoretisch zu erwartenden Ausbeute. Da die Wiedergewinnung des Malonsäureesters aber umständlich und stets mit ziemlichen Verlusten verknüpft ist, so bleibt man, in praxi, besser bei dem alten Verfahren.

Die gelbe Natriumverbindung muss zur völligen Reinigung aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisiert werden. Mit Aether gewaschen und dann getrocknet erhält sie eine viel hellere gelbe Färbung. Die Abscheidung des freien Dicarboxylglutaconsäureesters aus der so gereinigten Natriumverbindung geschieht am zweckmässigsten in folgender Weise. Man bringt in einen Scheidetrichter concentrirte rauchende Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt ist, überschichtet mit Aether und trägt die feingepulverte Natriumverbindung unter häufigem Durchschütteln ein. Darauf trennt man die farblose ätherische Lösung des Dicarboxylglutaconsäureesters von der wässrigen Schicht, wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaction und lässt sie dann in einer Schale bei Zimmertemperatur eindunsten. Das rückbleibende, völlig farblose Oel wird über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und stellt dann reinen Dicarboxylglutaconsäureester dar, wie die Elementaranalyse desselben ergab:

I. 0.1414 g Substanz lieferten 0.2798 g Kohlensäure und 0.0854 g Wasser.

II. 0.1404 g Substanz lieferten 0.2804 g Kohlensäure und 0.0862 g Wasser.

|   | Gefunden |       | Berechnet<br>für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$ |
|---|----------|-------|---|
|   | I.       | II.   |   |
| C | 53.95    | 54.48 | 54.54 pCt.  |
| H | 6.71     | 6.76  | 6.66 »  |

Der Ester zeigt alle schon beschriebenen<sup>1)</sup> Eigenschaften; nur ist zu ergänzen, dass er in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung giebt.

Ein sehr auffallendes Verhalten beobachteten wir jedoch, als wir den Ester unter vermindertem Luftdruck zu destilliren versuchten. Nach früheren Angaben (loc. cit.) soll er bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung zwischen 270—280° sieden. Es war daher anzunehmen, dass er im Vacuum unzersetzt flüchtig sein würde. Dies ist jedoch nicht der Fall; versucht man ihn nämlich bei etwa 15 mm Druck zu destilliren, so kommt er zwar scheinbar in lebhaftes Sieden, es geht indessen zunächst kein Tropfen in die Vorlage über, sondern nur reichliche weisse Dämpfe, die sich ihrer Flüchtigkeit halber nicht condensiren und in die Wasserstrahlpumpe gesogen werden. Dabei findet ein langsames Steigen des Thermometers und zunehmende Gelbfärbung der siedenden Flüssigkeit statt. Erst wenn das Thermometer bis gegen 200° gestiegen ist, beginnt die nunmehr rothgefärbte Flüssigkeit überzugehen, und bei raschem Erhitzen erhält man nun ein farbloses Destillat (zwischen 200 und 220° siedend), welches nach dem Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Gegen Ende der Operation, oberhalb 220°, zersetzt sich die siedende Flüssigkeit stärker, und es findet ein Sinken des Manometers statt, so dass unterbrochen werden muss. Der Rückstand besteht aus einer dunklen Schmiere, aus der sich kein charakterisirtbares Product gewinnen lässt. Das farblose, erstarrte Destillat wird nun aus kochendem Ligroïn, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte aber fast unlöslich ist, umkrystallisirt und so in feinen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 94° erhalten. Die Ausbeute an diesem Product lässt jedoch zu wünschen übrig.

Besser gestaltet sie sich nach folgendem Verfahren, das sich nach mannichfaltigen Versuchen als das beste zur Darstellung des festen Körpers bewährt hat: 20—30 g Dicarboxylglutaconsäureester werden bei 15 mm Druck erhitzt und in fortwährendem, mässigen Sieden erhalten, bis nur noch wenig weisse Dämpfe übergehen und die Temperatur des Siedethermometers bis nahe auf 200° gestiegen ist, wozu etwa 30—40 Minuten Erhitzungsdauer nothwendig sind. Dann lässt man die rothe Flüssigkeit erkalten, die nun zu einem harten Kuchen erstarrt ist. Derselbe wird feingepulvert und mit wenig Aether gewaschen, welcher die rothfärbenden Zersetzungsproducte grösstentheils aufnimmt. Die so erhaltene, schwach gelb gefärbte Verbindung ist dann in den meisten Fällen schon genügend rein für weitere Versuche und schmilzt bei 93—94°. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren etwa 70 pCt. vom angewandten Ester. Will man die Substanz

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 251.

vollkommen weiss und gut krystallisirt erhalten, so benutzt man dazu, wie bereits angegeben, ihre Löslichkeit in heissem Ligroin. Der auf die eben beschriebene Weise gewonnene Erhitzungsrückstand ist also mit dem oben angeführten Destillat identisch.

Zahlreiche Elementaranalysen des Körpers von den verschiedensten Darstellungen bestätigen dies und führten zu der Formel  $C_{13}H_{16}O_7$ :

- I. 0.1418 g Substanz gaben 0.2854 g Kohlensäure und 0.0728 g Wasser.  
 II. 0.1647 g Substanz gaben 0.3301 g Kohlensäure und 0.0873 g Wasser.  
 III. 0.1528 g Substanz gaben 0.3064 g Kohlensäure und 0.0800 g Wasser.  
 IV. 0.1620 g Substanz gaben 0.3280 g Kohlensäure und 0.0858 g Wasser.

|   | Gefunden |       |       |       | Berechnet             |
|---|----------|-------|-------|-------|-----------------------|
|   | I.       | II.   | III.  | IV.   | für $C_{13}H_{16}O_7$ |
| C | 54.88    | 54.59 | 54.68 | 55.21 | 54.93 pCt.            |
| H | 5.69     | 5.89  | 5.81  | 5.88  | 5.63 >                |

Das feste Product  $C_{13}H_{16}O_7$  unterscheidet sich vom Dicarboxylglutaconsäureester  $C_{15}H_{22}O_8$  um einen Mindergehalt von  $C_2H_6O$ , also von einem Molekül Alkohol. Und in der That konnte leicht nachgewiesen werden, dass die bei der Destillation übergehenden weissen Dämpfe nichts anderes waren als Aethylalkohol.

Zu diesem Zwecke wurde zwischen Destillationsapparat und Pumpe ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr eingeschaltet, nach Beendigung der Operation das Chlorcalcium in Wasser gelöst und ein Theil der Lösung abdestillirt. Im Destillat konnten reichliche Mengen Alkohol durch Geruch, Jodoformreaction und Ueberführung in den charakteristischen Benzoësäureäthylester nachgewiesen werden.

Es findet somit unter den angeführten Umständen eine glatte Zersetzung des Dicarboxylglutaconsäureesters im Sinne der Gleichung statt <sup>1)</sup>:



Was nun zunächst die Eigenschaften des Körpers  $C_{13}H_{16}O_7$  betrifft, so löst sich derselbe, wie erwähnt, schwer in kaltem Ligroin und Aether, leicht dagegen in Chloroform, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus allen genannten Lösungsmitteln kann er schön krystallisirt erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $94^\circ$ . In Wasser und in Alkohol ist er scheinbar unlöslich, erleidet jedoch mit beiden beim Stehen eine Veränderung, von der weiter unten die Rede sein wird.

<sup>1)</sup> Bemerkung. Die Thatsache, dass der Dicarboxylglutaconsäureester nach Conrad und Guthzeit (Ann. Chem. Pharm. 222, 253), unter gewöhnlichem Druck destillirt, bei der Analyse stimmende Werthe gab, konnte durch die Wiederholung des Versuches erklärt werden: es destillirte zuerst Alkohol, dann — unter Zersetzung —  $C_{13}H_{16}O_7$ , und beide vereinigten sich in der Vorlage wieder zu Dicarboxylglutaconsäureester (s. u.).

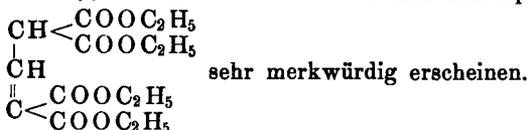
Dass dem Körper  $C_{13}H_{16}O_7$  wirklich diese Moleculargröße zukommt, wurde nach der Raoult'schen Gefriermethode bei einer Lösung in Benzol nachgewiesen:

Gefunden 287.7; berechnet 284.

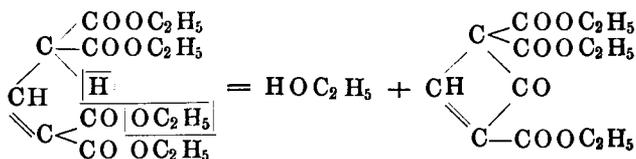
Nach der Formel  $M = \frac{F \cdot P \cdot 100}{C \cdot L}$ , worin M das Moleculargewicht der betreffenden Substanz, F die Constante des Lösungsmittels (in diesem Falle für Benzol = 49), P das Gewicht der angewandten Substanz, L das Gewicht des Lösungsmittels und C die beobachtete Depression des Gefrierpunktes bedeutet, berechnet sich, für den Fall, dass  $P = 0.6764$  g,  $L = 46.08$  g und  $C = 0.25^\circ C$  (im Mittel).

$$M = \frac{49 \cdot 67.64}{0.24 \cdot 46.08} = 287.7.$$

Die Erklärung des Mechanismus der Reaction bei der Destillation des Dicarboxylglutaconsäureesters bot nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Da die Constitution des Dicarboxylglutaconsäureesters als vollkommen sicher festgestellt gelten darf durch die Ueberführung seiner Natriumverbindung vermittels Natriumamalgams in die Dicarboxylglutarsäure und dieser in die Glutarsäure<sup>1)</sup>, sowie auch — über welche Versuche an anderer Stelle berichtet werden wird — durch directe Reduction des Dicarboxylglutaconsäureesters in saurer Lösung zu Dicarboxylglutarsäureester, welcher identisch ist mit dem aus Natriummalonsäureester und Methylenjodid erhältlichen Ester<sup>2)</sup>, so musste eine innere Alkoholabspaltung in dem Körper



Dass das labile, durch Metalle so leicht ersetzbare Wasserstoffatom der Malonesterguppe dabei betheiligte sei, war allerdings von vornherein klar; es musste daher zunächst der Vorgang der Alkoholabspaltung als nach folgendem Schema verlaufend angenommen werden:



Der weitere Verlauf der Untersuchung bewies jedoch, dass diese Auffassung nicht die richtige sein konnte; denn der Körper  $C_{13}H_{16}O_7$  verhielt sich durchaus anders, als man es nach dieser Formel erwarten

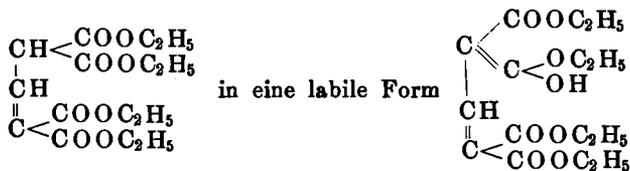
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 258.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2233.

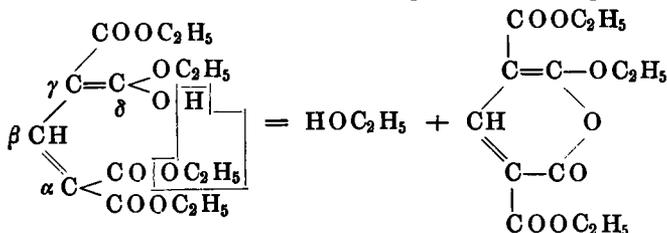
dürfte. Er zeigte nicht die Eigenschaften eines Ketons, sondern die eines Lactons.

Wie aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen erhellt, addirt der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur Alkohol und Wasser, durch Alkalien wird er ebenfalls aufgespalten, und durch Ammoniak geht er mit Leichtigkeit in ein Pyridinderivat über.

Darnach muss der Vorgang in folgendem Sinne gedeutet werden: Da das Wasserstoffatom in der mit zwei Carboxylen verbundenen Methingruppe so labil ist, hat die Annahme eine gewisse Berechtigung, dass sich — unter dem Einfluss der erhöhten Temperatur — der Ester



umlagert. Bei einer solchen Verbindung aber, in der sich eine Hydroxylgruppe mit 2 Carboxäthylgruppen in der  $\delta$ -Stellung befindet, lässt sich der Alkoholaustritt, im Hinblick auf die schönen Arbeiten von Fittig und seinen Schülern über die Bildung von Lactonen, verhältnissmässig ungezwungen erklären. Es wird sich also schliesslich die innere Condensation entsprechend der folgenden Gleichung vollziehen:

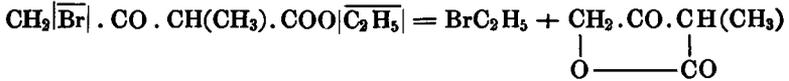


Alle Eigenschaften des Productes  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$  und alle bisher studirten Umsetzungen, die es erleidet, stimmen nun, wie die nachstehende Untersuchung zeigen wird, gut auf das Vorliegen eines  $\delta$ -Lactonesters, so dass diese Formel als der richtigste Ausdruck für die Constitution desselben anzusehen ist. Von analogen Reactionen, bei welchen durch Alkoholaustritt ähnlich constituirte Verbindungen erhalten wurden, sei hier nur erinnert an die Bildung eines Ketolactonsäureesters aus  $\beta$ -Aethylacetobernsteinsäurediäthylester <sup>1)</sup> einfach durch seine Destillation, ferner an die Erklärung des Processes der Condensation von Acetessigester durch kalte concentrirte Schwefelsäure, die Hantzsch <sup>2)</sup> zu den interessanten Untersuchungen über Mesiten-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 45.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 1—45.

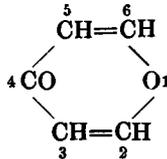
lactoncarbonsäure und deren Ester Veranlassung gab. Auch die neuerdings gemachte Mittheilung von Moscheles und Cornelius <sup>1)</sup> über die Tetrinsäure und ihre glatte Entstehung durch Bromäthylabspaltung aus Brommethylacetessigester beim Erhitzen desselben im Rohr auf 100°.



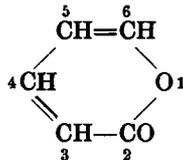
lässt sich zur Erklärung des obigen Bildungsvorganges heranziehen.

Was nun eine passende Benennung der neuen Verbindung betrifft, so haben uns folgende Erwägungen dabei geleitet.

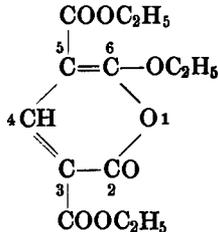
Bekanntlich sind bereits Verbindungen beschrieben, welche von einem aus fünf Atomen Kohlenstoff und einem Atom Sauerstoff bestehenden Stammkern, dem »Pyron« <sup>2)</sup> sich ableiten:



Da nun die meisten Pyronderivate durch Einwirkung von Ammoniak in Derivate des  $\gamma$ -Pyridons oder  $\gamma$ -Oxypyridins übergehen, so würde es sich empfehlen, das bisherige Pyron als » $\gamma$ -Pyron« zu bezeichnen. In Uebereinstimmung mit dieser Benennung würde alsdann eine Atomgruppierung der folgenden Form:



als » $\alpha$ -Pyron« auszusprechen sein. Da nun dem Körper  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$  nach der oben angegebenen Constitution dieser letztere Atomcomplex zu Grunde liegt:

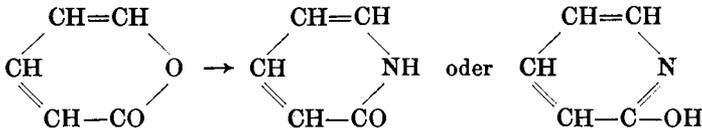


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2603.

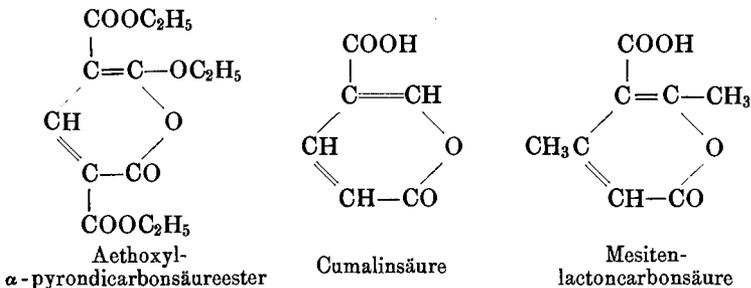
<sup>2)</sup> Wiener Monatsh. für Chem. 1885 (283), Haitinger und Lieben.

so ist derselbe als (6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyron-(3, 5)-dicarbonsäureester zu betrachten; und dieser Bezeichnung werden wir uns nunmehr bedienen.

Wenn nun schon das  $\gamma$ -Pyron und seine nächsten Derivate ziemlich unbeständiger Natur sind und bei verschiedenen Reactionen in Folge des Einflusses der Carbonylgruppe leicht Spaltung erleiden, so muss dies in erhöhtem Maasse vom  $\alpha$ -Pyron und seinen Abkömmlingen gelten, welches ja zugleich ein  $\delta$ -Lacton ist. Diese Voraussetzung steht nun mit dem Verhalten unseres Körpers in völligem Einklang. Als sehr gewichtiges Moment für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht endlich die ausserordentlich leichte Ueberführbarkeit in ein  $\alpha$ -Pyridinderivat durch verdünntes Ammoniak bei Zimmertemperatur, eine Reaction, die ja auch für die  $\gamma$ -Pyronverbindungen so charakteristisch ist:



Alle diese theoretischen Ueberlegungen werden durch den nun folgenden experimentellen Theil bestätigt. Die nahen Beziehungen, welche unzweifelhaft zwischen dem (6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyron-(3, 5)-dicarbonsäureester und der Cumalinsäure, die H. v. Pechmann<sup>1)</sup> als ein Condensationsproduct der Aepfelsäure gewonnen hat, so wie mit der von Hantzsch<sup>2)</sup> aus Acetessigester dargestellten Mesitenlactonsäure vorliegen müssen, wie ein Blick auf die betreffenden Constitutionsformeln zeigt:



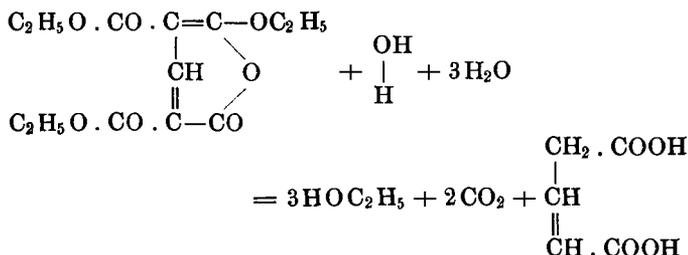
werden wir zu erörtern Gelegenheit nehmen, nachdem wir unsere Untersuchungen zum völligen Abschluss gebracht haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 936.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 9.

Verseifung des (6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyron-(3,5)-dicarbonsäureesters durch Salzsäure.

Ein Körper der oben angenommenen Constitution musste beim Kochen mit Salzsäure sich zu Glutaconsäure verseifen lassen:



Es wurden 1.5 g Substanz mit 20 g Wasser und 15 g concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis die reichliche Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Nach dem Concentriren auf dem Wasserbade und Filtriren der Lösung durch ein feuchtes Filter extrahirten wir mit Aether und erhielten eine weisse krystallinische Säure, die durch ihren Schmelzpunkt (130°) und durch die Analyse als Glutaconsäure erkannt wurde:

0.1235 g Säure gaben 0.2033 g Kohlensäure und 0.0550 g Wasser.

|   | Gefunden | Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> |
|---|----------|--|
| C | 45.99    | 46.15 pCt.   |
| H | 4.94     | 4.61 »   |

Auch bei mehrstündigem Kochen des Aethoxyl- $\alpha$ -pyrondicarbonsäureesters mit einer genügenden Menge wässriger Kalilauge findet vollständige Verseifung statt. Es scheiden sich anfangs gelbe Flocken ab, die sich aber beim Erwärmen bald auflösen. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und mehrmaligem Ausschütteln mit Aether erhält man dann gleichfalls Glutaconsäure.

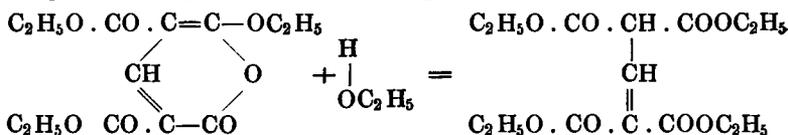
Das Resultat dieser beiden Zersetzungsweisen entspricht also thatsächlich den an die aufgestellte Formel geknüpften Erwartungen. Noch deutlicheren Aufschluss über die Natur der Verbindung geben die nachstehenden, durch ihren leichten und glatten Verlauf wirklich überraschenden Reactionen.

Verhalten des (6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyron-(3,5)-dicarbonsäureesters gegen Alkohole.

Uebergiesst man den festen Ester mit absolutem Aethylalkohol, so findet scheinbar keine Lösung in der Kälte statt, lässt man jedoch nun längere Zeit stehen, so löst sich allmählich alles auf (in etwa 24 Stunden); und bringt man die Flüssigkeit ins Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man ein farbloses Oel, welches bald constantes Ge-

wicht annimmt. Die Gewichtszunahme entspricht genau einem Molekül Alkohol. Die nähere Untersuchung des Oeles ergab, dass sich Dicarboxylglutaconsäureester zurückgebildet hatte. Es zeigte alle Reactionen dieses Esters: gab mit Natronlauge den gelben Natriumdicarboxylglutaconsäureester, mit Kupfersulfat die entsprechende gelbe Kupferverbindung, mit Eisenchlorid Blaufärbung etc. Durch Erhitzen im Vacuum wurde es wieder unter genau denselben Erscheinungen, wie der genannte Ester, in den bei  $94^{\circ}$  schmelzenden Aethoxyl- $\alpha$ -pyrondicarbonsäureester übergeführt.

Die Lösung in Aethylalkohol ist also unter Aufspaltung des Ringes nach folgendem Schema erfolgt:



Dieser quantitativ und schon bei Zimmertemperatur verlaufende Process der Aufspaltung des Esters ist in hohem Grade bemerkenswerth und spricht unzweifelhaft für das Vorliegen eines  $\delta$ -Lactons.

Es schien uns nun interessant zu untersuchen, ob das Pyronderivat auch anderen Alkoholen gegenüber dasselbe Verhalten zeigen würde. Es wurde daher noch auf seine Additionsfähigkeit gegen *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohol geprüft.

Addition des *n*-Propylalkohols. Das Verfahren war das gleiche, wie oben geschildert. Die Gewichtszunahme entsprach auch hier genau der Aufnahme von 1 Molekül Propylalkohol. Das farblose Oel musste seiner Entstehung nach:

Dicarboxylglutaconsäuremonopropyltriäthylester



sein.

Die Analyse bestätigte in der That diese Zusammensetzung:

0.1372 g Substanz gaben 0.2797 g Kohlensäure und 0.0882 g Wasser.

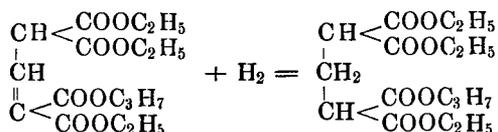
|   | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$ |
|---|----------|--|
| C | 55.59    | 55.81 pCt.   |
| H | 7.14     | 6.97 »   |

Der Ester zeigt im übrigen ganz die Reactionen des Dicarboxylglutaconsäureesters, wie auch nicht anders zu erwarten war.

Um zu erfahren, wie sich dieser Ester beim Erhitzen im Vacuum verhalten würde, ob dabei Propyl- oder Aethylalkohol abgespalten würde, eine Frage, die sich bei der aufgestellten Constitution der

Verbindung nicht im Voraus beantworten liess, stellten wir einen dahin zielenden Versuch an. Es wurden auch hier ganz ähnliche Erscheinungen wahrgenommen, wie beim Dicarboxylglutaconsäureester. Der als Rückstand erhaltene feste Körper zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroin den Schmelzpunkt  $90^{\circ}$ , so dass also wahrscheinlich das ursprüngliche Product  $C_{13}H_{16}O_7$  zurückgebildet worden ist und sich Propylalkohol und nicht Aethylalkohol abgespalten hatte. Zu einer weiteren Reinigung und zur Analyse war die Substanzmenge leider zu gering.

Durch einen Reductionsversuch in saurer Lösung gelang es uns, als fernerer Beweis für die angegebene Constitution, die ungesättigte Verbindung in den entsprechenden Ester der Dicarboxylglutarsäure überzuführen und durch dessen Verseifung Glutarsäure zu gewinnen:



Zu diesem Zwecke wurden 8 g des ungesättigten Esters aus  $C_{13}H_{16}O_7$  und Propylalkohol in 400 g Eisessig gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 30 g gereinigter Zinkstaub eingetragen. Nach etwa sechsständigem Erhitzen filtrirten wir von dem Zinkschlamm ab und schüttelten das auf Zusatz von viel Wasser sich abscheidende Oel mit Aether aus. Als wir den nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebenen Rohester im Vacuum (bei 15 mm Druck) fractionirten, ging die ganze Menge zwischen  $195$  und  $202^{\circ}$  vollkommen farblos und ohne jede Zersetzung über.

Die Analyse des destillirten Esters stimmte auf die Zusammensetzung des

Dicarboxylglutarsäuremonopropyltriäthylesters.

I. 0.1418 g Substanz gaben 0.2900 g Kohlensäure und 0.0940 g Wasser.

II. 0.1458 g Substanz gaben 0.2970 g Kohlensäure und 0.1008 g Wasser.

|   | Gefunden |       | Ber. für $C_{16}H_{26}O_8$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
|   | I.       | II.   |                            |
| C | 55.77    | 55.55 | 55.49 pCt.                 |
| H | 7.36     | 7.68  | 7.51 »                     |

Als der Ester durch Kochen mit Schwefelsäure bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung verseift wurde, konnte aus der Flüssigkeit eine Säure erhalten werden, welche alle Eigenschaften der Glutarsäure zeigte (so z. B. das beim Erhitzen der Lösung krystallinisch ausfallende Zinksalz gab).

Auch diese Ergebnisse vereinigen sich auf das beste mit den angegebenen Constitutionsformeln.

Addition von *n*-Butylalkohol zu Aethoxyl-  
 $\alpha$ -pyrondicarbonensäureester.

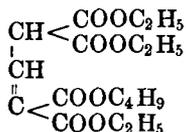
Dieser Vorgang vollzieht sich gleich glatt und leicht wie bei Anwendung von Aethyl- und Propylalkohol. Suspendirt man das feste Product  $C_{13}H_{16}O_7$  in etwa der gleichen Gewichtsmenge *n*-Butylalkohol, so tritt nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur vollständige Lösung ein. Um den überschüssigen Butylalkohol zu entfernen, versetzt man mit Wasser und wäscht das Oel mehrmals damit aus. Nach dem Trocknen im Vacuum bis zu constantem Gewicht zeigte die erhaltene Menge des Esters die Aufnahme eines Moleküles Butylalkohol an. Die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse bestätigten die Formel  $C_{17}H_{26}O_8$ .

I. 0.1458 g Substanz gaben 0.3065 g Kohlensäure und 0.0983 g Wasser.

II. 0.1370 g Substanz gaben 0.2866 g Kohlensäure und 0.0911 g Wasser.

|   | Gefunden |       | Ber. für $C_{17}H_{26}O_8$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
|   | I.       | II.   |                            |
| C | 57.32    | 57.05 | 56.98 pCt.                 |
| H | 7.49     | 7.38  | 7.26 »                     |

Dieser Dicarboxylglutaconsäuremonobutyltriäthylester:



ist ebenfalls ein Oel, das in allen Beziehungen dem Dicarboxylglutaconsäureester sehr ähnelt, so giebt es mit Alkalien intensive Gelbfärbung, mit Kupfersulfat eine Kupferverbindung, mit Eisenchlorid wird die alkoholische Mischung dunkelblau u. s. w.

Verhalten des Aethoxyl- $\alpha$ -pyrondicarbonensäureesters  
gegen Wasser.

Während der Dicarboxylglutaconsäureester, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten, durch Wasser bei Zimmertemperatur monatelang unverändert bleibt, zeigt das  $\alpha$ -Pyronderivat ein Verhalten, welches vollkommen dem gegen Alkohole analog ist.

Uebergießt man 10 g desselben in einem Cylindergläschen, das mittelst eines durchbohrten Korkes und eines Schlauches mit einer Vorlage verbunden ist, in der sich Barytwasser befindet, mit 100 ccm Wasser und schüttelt gut durch, so schwimmt das feste Product als feiner Schaum obenauf, ohne dass eine bemerkbare Einwirkung stattfindet. Nach etwa 24 Stunden jedoch beginnt die Masse sich zusammenzuballen, und gleichzeitig bemerkt man eine langsame, aber stetige Kohlensäureentwicklung. Lässt man nun 3—4 Wochen unter

öfterem Umschütteln stehen, so hört das Entweichen der Kohlensäure zuletzt ganz auf, und es hat sich der feste Körper in ein wasserhelles, auf dem Boden des Gefäßes lagerndes Oel umgewandelt. Man trennt im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Die Analyse dieses Oeles bewies, dass ihm die Formel  $C_{12}H_{18}O_6$  zukomme, dass es also entstanden nach der Gleichung:



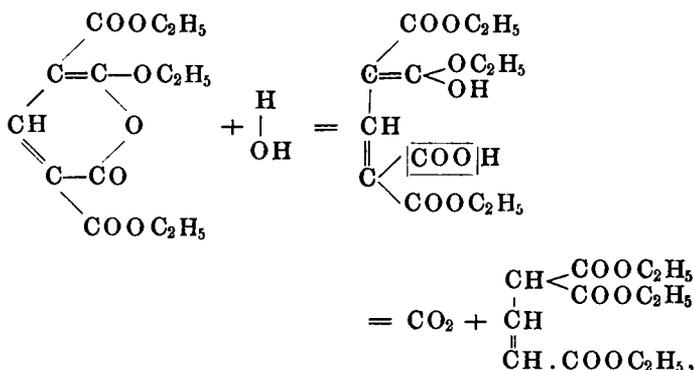
wofür auch die Ausbeute 8.8 g (statt theoretisch 9.08 g) stimmte.

Die Analyse ergab:

0.1400 g Substanz gaben 0.2859 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{18}O_6$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 55.64    | 55.81 pCt.                 |
| H | 7.11     | 6.97 „                     |

Die Bildung dieses Körpers ist nach den schon gemachten Erfahrungen leicht verständlich:



es findet daher zunächst auch die Addition von 1 Molekül Wasser statt, aber die so entstehende Estersäure spaltet dann sofort 1 Molekül Kohlensäure ab.

Der erhaltene Ester, dem eine andere Formel nicht wohl zukommen kann, muss mit dem von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> beschriebenen Isaconitsäureester identisch sein. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften dieser beiden Ester war uns leider nicht möglich, da von dem früheren Präparat keine dazu ausreichende Menge mehr vorhanden war. In Uebereinstimmung mit der Angabe (loc. cit.) seiner Destillirbarkeit bei 248° siedete der vorliegende Ester im luft-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 255.

verdünnten Raume (bei 15 mm Druck) ohne jede Zersetzung, wie auch die Analyse des Destillates bestätigte, bei 170—171°:

0.1433 g Substanz gaben 0.2922 g Kohlensäure und 0.0915 g Wasser.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_8O_6$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 55.61    | 55.81 pCt.              |
| H | 7.09     | 6.97 »                  |

Der Isaconitsäure- oder Monocarboxylglutaconsäureäthylester zeigt in Folge des noch vorhandenen Methinwasserstoffatoms der Malonestergruppe Eigenschaften, welche denen des Dicarboxylglutaconsäureesters ähnlich sind: mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung prachtvolle Blaufärbung, mit Alkalien Gelbfärbung, jedoch konnte die Abscheidung einer festen Natriumverbindung durch Aether nicht bewirkt werden; mit Kupferacetat gab er eine gelbbraun gefärbte, in Benzol lösliche Verbindung.

Eine weitere, noch einfachere Bildungsweise dieses Esters fanden wir beim Studium des

#### Verhaltens vom $\alpha$ -Pyronderivat gegen kalte verdünnte Natronlauge,

wodurch ebenfalls das Vorhandensein der Lactonbindung mit aller Deutlichkeit gekennzeichnet wird. Es wurden 10 g des festen Products  $C_{13}H_{16}O_7$  mit einer kalten Lösung von 3 g Natriumhydrat in 130 ccm Wasser geschüttelt. Nach etwa 5 Minuten hatte sich alles zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst. Es wurde nun sofort mit Salzsäure übersättigt, wobei starke Kohlensäureentwicklung und Verschwinden der Gelbfärbung auftrat und sich bald ein farbloses Oel abschied, das mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren getrocknet und im luftverdünnten Raum (unter 15 mm Druck) destillirt vollkommen unzersetzt von 178—179° übergieng. Die Analyse des farblosen Destillates lieferte Zahlen, die genau auf den im vorigen Abschnitt beschriebenen Isaconitsäureester stimmten:

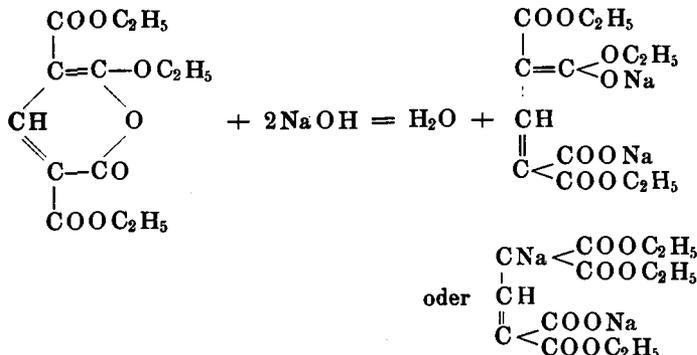
I. 0.1330 g Substanz gaben 0.2713 g Kohlensäure und 0.0828 g Wasser.

II. 0.1473 g Substanz gaben 0.3025 g Kohlensäure und 0.0904 g Wasser.

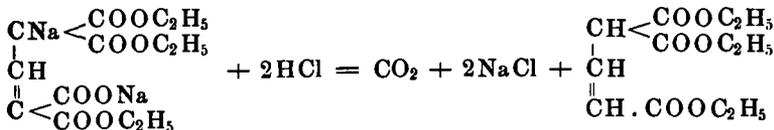
|   | Gefunden |       | Ber. für $C_{12}H_{16}O_6$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
|   | I.       | II.   |                            |
| C | 55.63    | 56.00 | 55.81 pCt.                 |
| H | 6.91     | 6.82  | 6.97 »                     |

Auch die übrigen für den Isaconitsäureester oben angeführten Eigenschaften zeigten vollkommene Uebereinstimmung mit einander, so dass an der Identität beider Ester nicht zu zweifeln ist. Die Einwirkung der verdünnten Natronlauge auf den Aethoxyl- $\alpha$ -pyrondicarbon-

säureester lässt sich ungezwungen durch folgende Gleichungen ver-sinnbildlichen:



Beim Ansäuern der gelben Lösung hat man dann:



#### Einwirkung von verdünntem wässrigem Ammoniak auf Aethoxyl- $\alpha$ -pyrondicarbonsäureester.

Eine willkommene Bestätigung für die Richtigkeit der Constitutionsformel, welcher wir dem Product  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$  auf Grund der bisher studirten Versuche beilegen zu dürfen glaubten, fanden wir in seinem Verhalten gegenüber wässrigem Ammoniak. Es spricht der äusserst glatte Verlauf der schon bei Zimmertemperatur sich vollziehenden Reaction, welche zu einem Pyridinderivat führt, mit voller Deutlichkeit für die pyronartige Natur des Esters und lässt seine nahe Verwandtschaft zur Cumalinsäure von v. Pechmann<sup>1)</sup>, sowie auch zu den von dem  $\gamma$ -Pyronkern sich ableitenden Verbindungen (wie der Chelidonsäure, Mekonsäure, dem Dimethylpyrondicarbonsäureester u. s. w.) klar hervortreten.

Der Aethoxypyrondicarbonsäureester löst sich mit Leichtigkeit in verdünntem Ammoniak beim Schütteln zu einer gelben Flüssigkeit. Uebersättigt man dann mit Salzsäure, so fällt ein äusserst voluminöser weisser Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und aus Aether umkry-stallisirt in sehr feinen verfilzten Nadelchen erhalten wird. Die Aus-beute ist eine sehr befriedigende: aus 10 g Ausgangsmaterial wurden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2385.

8.2 g der neuen Verbindung erhalten. Dieselbe schmilzt bei 155° und entwickelt höher erhitzt Gasbläschen. Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung  $C_{11}H_{13}O_6N$ .

I. 0.1842 g Substanz gaben 0.3485 g Kohlensäure und 0.0871 g Wasser.

II. 0.1879 g Substanz gaben 0.3580 g Kohlensäure und 0.0890 g Wasser.

III. 0.2505 g Substanz gaben 12.6 ccm Stickstoff bei 16° und 761 mm Barometerstand.

|   | Gefunden |       |      | Berechnet              |
|---|----------|-------|------|------------------------|
|   | I.       | II.   | III. | für $C_{11}H_{13}O_6N$ |
| C | 51.59    | 51.95 | —    | 51.76 pCt.             |
| H | 5.25     | 5.26  | —    | 5.09 »                 |
| N | —        | —     | 5.49 | 5.49 »                 |

Nach diesem Resultate findet der Verlauf der Reaction seinen einfachsten Ausdruck in der Gleichung:



Ziehen wir nun zur Beurtheilung der Constitution der neu entstandenen Verbindung ihre Eigenschaften näher in Betracht, so ist noch folgendes dem oben darüber Gesagten zuzufügen. Sie löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, dagegen leicht in Aether, Alkohol und in siedendem Wasser mit schwach saurer Reaction. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blutroth gefärbt. Von Alkalien, auch von Sodalösung, wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen und beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden. Wird sie dagegen mit überschüssigem Alkali gekocht, so fällt beim Ansäuern eine Säure mit anderen Eigenschaften aus. Gegen Salzsäure verhält sie sich wie gegen Wasser, man kann sie daraus umkrystallisiren.

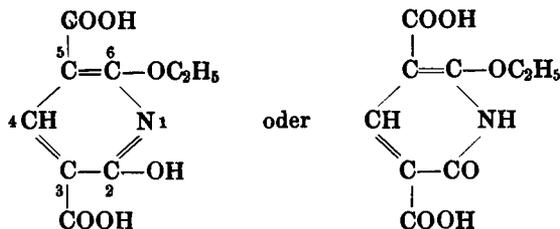
Eine Probe, mit Zinkstaub erhitzt, lässt deutlich den charakteristischen Pyridingeruch wahrnehmen. Die wässrige Lösung des neutralen Ammonsalzes giebt weisse Niederschläge mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Zink- und Bleiacetat; Kupferacetat erzeugt eine hellgrüne Fällung; mit einer Spur Eisenchlorid entsteht eine bluthrothe Färbung, bei genügendem Zusatz ein braunrother Niederschlag.

Aus dem gesammten chemischen Verhalten geht unzweifelhaft das Vorliegen eines Pyridinderivates hervor, auch beweisen die Eigenschaften, dass eine Säure vorliegt.

So stehen wir nicht an, den Körper  $C_{11}H_{13}O_6N$  als:

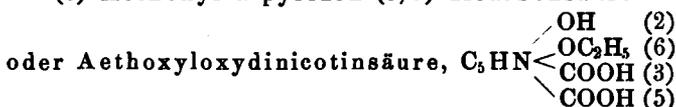
(6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyridon-(3, 5)-dicarbonestersäure

zu bezeichnen und geben der durch Verseifung aus ihr entstehenden, unten näher beschriebenen Dicarbonsäure folgende Constitutionsformel:



wobei wir es vorläufig unentschieden lassen, wo in der Estersäure die Carboxäthylgruppe ihre Stellung hat, da der Mechanismus der Reaction zwischen Ammoniak und dem  $\alpha$ -Pyronderivat verschiedene Deutungen zulässt.

(6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyridon-(3, 5)-dicarbonsäure



Wird die Lösung der Estersäure in concentrirter überschüssiger Natronlauge gekocht, so erhält man bei Salzsäurezusatz einen voluminösen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt feine Nadelchen bildet und bei  $179^\circ$  unter starker Kohlensäureentwicklung schmilzt. Die Analysen der bei  $100-110^\circ$  getrockneten Säure lieferten stimmende Werthe für die Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$ :

- I. 0.1581 g Substanz gaben 0.2768 g Kohlensäure und 0.0595 g Wasser.  
 II. 0.1458 g Substanz gaben 0.2539 g Kohlensäure und 0.0530 g Wasser.  
 III. 0.1589 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei  $17^\circ$  und 768 mm Barometerstand.

|   | Gefunden |       |      | Berechnet<br>für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$ |
|---|----------|-------|------|---|
|   | I.       | II.   | III. |   |
| C | 47.75    | 47.43 | —    | 47.57 pCt.  |
| H | 4.18     | 4.03  | —    | 3.96 >  |
| N | —        | —     | 5.84 | 6.16 >  |

Die Säure hält im exsiccatorrocknen Zustande noch Wasser zurück und zwar anscheinend 1 Molekül. Eine Analyse der nicht bei  $110^\circ$  getrockneten Substanz hatte ergeben:

0.1630 g Substanz gaben 0.2671 g Kohlensäure und 0.0653 g Wasser.

|   | Gefunden | Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ |
|---|----------|--|
| C | 44.66    | 44.08 pCt.   |
| H | 4.42     | 4.49 >   |

Das neutrale, leicht lösliche Ammonsalz der Säure gab mit Chlorbaryum und Chlorcalcium — zum Unterschied von der Estersäure — keine Niederschläge; in Uebereinstimmung mit ihr wurden Fällungen erhalten mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Zinkacetat, Eisenchlorid (mit Spuren ebenfalls blutrothe Färbung) u. s. w.

Es wird nun unsere nächste Aufgabe sein, noch weitere, eingehende, experimentelle Untersuchungen zur Charakterisirung der Estersäure und der Dicarbonsäure anzustellen. Das Studium dieser Orthoäthoxyl- $\alpha$ -pyridonverbindungen bietet an und für sich schon ein besonderes Interesse, da es zur Erweiterung der Kenntniss der noch wenig bekannten Klasse der Dioxypyridine einigen Beitrag zu liefern verspricht.

Ferner hoffen wir durch Einwirkungsversuche mit primären Basen, namentlich Anilin und Methylamin, auf den Aethoxyl- $\alpha$ -pyrondicarbonsäureester und durch die mögliche Aussicht, hier die ersten Reactionsproducte isoliren zu können, einen näheren Aufschluss — wie das z. B. auch v. Pechmann<sup>1)</sup> bei der Cumalinsäure gelungen ist — über die Art und Weise des Condensationsvorganges mit Ammoniak zu erlangen.

Ausserdem gedenken wir auch das Studium der alkylsubstituirtten Dicarboxylglutaconsäureester<sup>2)</sup> wieder aufzunehmen und besonders das Verhalten der Substitutionsproducte in der Wärme zu prüfen.

Leipzig. I. chemisches Universitätslaboratorium.

**279. E. Paternò: Ueber die durch die Alkohole hervorbrachte moleculare Erniedrigung im Gefrierpunkt des Benzols.**

(Eingegangen am 8. Mai.)

In einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich gezeigt, dass die Regel von Raoult, welche aussagt, dass die die Hydroxylgruppe enthaltenden organischen Verbindungen, wie Phenole, Alkohole, Säuren, im Gefrierpunkte des Benzols eine moleculare Erniedrigung halb so gross, als die normale, hervorbringen, sich nicht auf die Substitutionsproducte des Phenols und auf seine Homologen erstreckt. Ich veröffentliche jetzt die Zusammenfassung der mit den Alkoholen erhaltenen Resultate. Raoult<sup>4)</sup> hatte für die moleculare Erniedrigung im Benzol die folgenden Zahlen erhalten:

|                         |      |
|-------------------------|------|
| Methylalkohol . . . . . | 25.2 |
| Aethylalkohol . . . . . | 28.2 |
| Butylalkohol . . . . .  | 43.2 |
| Amylalkohol . . . . .   | 39.7 |

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2396.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 258.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3178.

<sup>4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 6<sup>me</sup> série t. II, p. 76.