

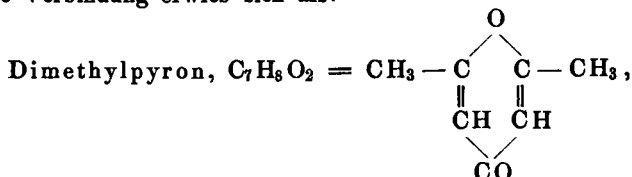
305. Franz Feist: Zur Kenntniss der Dehydracetsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

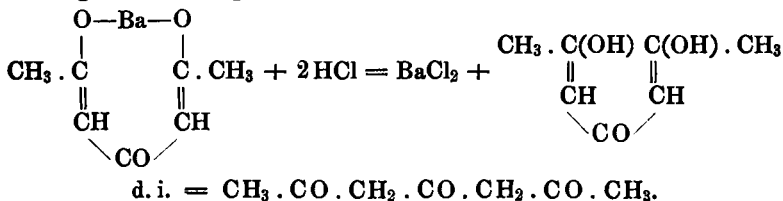
Eine ausführlich angelegte Untersuchung, die äusserer Umstände wegen für einige Monate unterbrochen werden muss, nahm die Dehydracetsäure zum Ausgangspunkt und hat bis jetzt unter anderen einige zusammenhängende Resultate geliefert, die z. Th. bereits jetzt, im Anschluss an die letzte Publication Claisen's ¹⁾, einiges Interesse verdienen dürften.

Es gelang, aus Dehydracetsäure durch die Einwirkung von Säuren, am besten der Jodwasserstoffsäure, bei höherer Temperatur eine neutrale Verbindung zu erhalten, die aus Aether in wunderschönen, glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 132° und dem Siedepunkt 248—249° bei 719 mm gewonnen werden kann. Diese, schon bei 80° in langen Nadeln sublimirende, in Wasser ungemein lösliche Verbindung erwies sich als:



aus der Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, durch Kohlensäureabspaltung entstanden. Die Beständigkeit der Dehydracetsäure gegenüber Säuren ist also keine so unbedingte, wie Oppenheim und Precht ²⁾ angeben.

Beim Kochen der wässerigen Lösung des Dimethylpyrons mit Barytwasser bildet es ein gelbes (Xantho-) Baryumsalz, $C_7H_8O_3Ba + 4H_2O$, welches beim Zersetzen mit Salzsäure aber nicht wieder — oder nur zum geringsten Theil in ungünstigen Fällen — das Pyron zurückliefert, analog der Chelidon- oder Mekonsäure, sondern eine neue in grossen Blättern krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 49° erzeugt, deren Analysen zur Formel $C_7H_{10}O_3$ führten. Ich spreche diese Verbindung für das bis jetzt vergeblich gesuchte Diacetylaceton an, dessen Bildung sich auf folgende Weise erklärt:

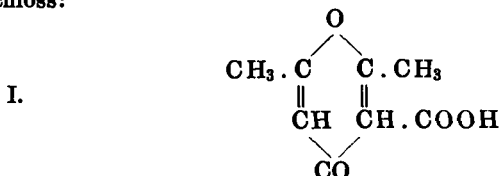
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1009.²⁾ Diese Berichte IX, 324.

In der Hitze spaltet sich das Triketon glatt in Wasser und Dimethylpyron.

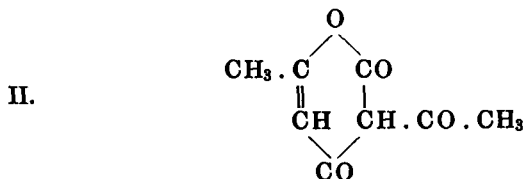
Beim Eindampfen mit wässrigem Ammoniak geht es quantitativ in Lutidon über, dessen Identität mit dem von Haitinger ¹⁾ aus Dehydracetsäure und Ammoniak gewonnenen, durch Aussehen, Schmelz- und Siedepunkt, durch das Pikrat und das Platinsalz u. s. w. nachgewiesen wurde.

Merkwürdigerweise gelang es auf keine Art, das Dimethylpyron selbst mittelst Ammoniak oder essigsäurem Ammon in Lutidon überzuführen, was doch zu erwarten wäre, wenn Dehydracetsäure die Carboxylverbindung dieses Dimethylpyrons darstellte.

Die Bildung des Pyrons und der von ihm abgeleiteten Körper erklärt sich zwar mit grösserer Leichtigkeit mittelst der Haitingerschen Formel für Dehydracetsäure (I.), mit deren Aufstellung dieser Autor seine Publicationen über Dehydracetsäure vor vier Jahren abschloss:



trotzdem haben mannigfaltige Beobachtungen, die späterer Mittheilung vorbehalten bleiben mögen, mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit zur Aufstellung der Formel (II.) geführt:



welche auch den von Ostwald in seiner Abhandlung über die Affinitätsgrössen organischer Säuren präcisirten physikalischen Anforderungen gerechter wird.

Im kommenden Winter sollen die angedeuteten Versuche vervollständigt werden und ich möchte die Bitte stellen, mir das weitere Studium des noch so wenig bekannten Pyrongebietes, mit Hülfe des beschriebenen Dimethylpyrons, und das Studium des Diacetylacetons für jene Zeit zu überlassen.

Zürich, den 1. Juni 1889.

Analytisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Monatshefte 6, 105.