



Die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3)_n$ ergibt sich aus folgenden Verbrennungen.

| Berechnet | Gefunden | | |
|-----------|----------|-------|--------------|
| | I. | II. | III. |
| C 53.57 | 53.04 | 53.43 | (53.92) pCt. |
| H 3.57 | 4.08 | 3.86 | 4.08 » |

Die geringe Löslichkeit der Substanz, sowie ihre Unvergasbarkeit machte die Bestimmung des Moleculargewichtes unmöglich.

Zürich. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums des Prof. A. Hantzsch.

47. Franz Feist: Notizen über Dehydracetchlorid.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Das weitere Studium des schon mehrfach früher erwähnten¹⁾ Dehydracetchlorids $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ wurde sowohl durch anderweitige Arbeiten als auch besonders durch sachliche Schwierigkeiten beträchtlich verzögert, sodass es bis jetzt nicht zum Abschluss und zur sicheren Erkenntniss seiner Constitution geführt werden konnte. Da ich auch in der nächsten Zeit diesem Specialfalle nicht werde näher treten

¹⁾ Siehe vorige Abhandlung.

können, möchte ich die bisher gemachten wenigen Beobachtungen hier kurz zusammenstellen.

Die Reactionsfähigkeit des Chlorids ist eine recht beschränkte. Mit Schwefelsäure entsteht, wie bekannt, ein Isomeres der Dehydracetsäure, die »Dimethylpyroncarbonsäure«, die leicht unter Kohlensäureverlust in Dimethylpyron übergeht¹⁾. Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung $C_8H_6O_2 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$ ²⁾. Es gelingt nicht, die beiden Chloratome mittelst Cyankali, Cyanquecksilber oder Blausäure gegen die Cyangruppe auszutauschen; es bleibt dabei unverändert.

Mit Phenylcyanat reagirt es ebenfalls nicht, also sind die beiden Sauerstoffatome nicht in Form von Hydroxyl vorhanden. Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom verkohlte der grösste Theil des Chlorids, eine geringe Menge einer kohlenwasserstoffähnlich riechenden Flüssigkeit destillirte über, die zu weiterem Studium nicht ausreichte. — Zinn und Salzsäure lassen das Chlorid unverändert. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° oder 115° erhitzt, reagirt es zwar und liefert neben Harzen eine krystallinische, weisse, strahlige Masse, welche Chlor und Stickstoff enthält und bei circa 180 bis 185° schmilzt; es gelingt aber nicht, sie in analysenreinem Zustand zu gewinnen, da sie beim Abpressen wieder völlig verharzt.

Besser charakterisirte Producte liefert die Einwirkung von freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung. Das Chlorid löst sich schnell unter geringer Gasentwicklung und nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fällt Wasser aus einer Probe kein unverändertes Chlorid mehr aus. Man filtrirt dann, befreit auf dem Wasserbade fast ganz von Alkohol und rührt den zurückbleibenden Syrup mit Wasser an, dann scheiden sich reichliche Mengen farbloser, glänzender Krystallnadeln ab. (Körper A.) Dieselben scheiden sich zum grössten Theil auch schon freiwillig aus dem Reactionsgemisch ab, wenn demselben von vornherein etwas Wasser zugesetzt wurde. Aus dem wässrigen Filtrat derselben können je nach den Versuchsbedingungen ein oder zwei weitere gut krystallisirte Verbindungen durch Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren isolirt werden. (B. und C.) Die drei Verbindungen sind total verschieden, wie dies aus nachfolgender Tabelle am übersichtlichsten hervorgeht.

Alle drei enthalten Chlor und Stickstoff.

1) Ann. Chem. Pharm. 257, 286.

2) Ann. Chem. Pharm. 257, 284.

| | A. | B. | C. |
|---|--|--|---|
| Schmelzpkt. | lange Nadeln 167° unter stürmischer Zersetzung | kleine glänzende Krystalle 205° | hellgelbe, rautenförmige Tafeln 220° |
| Löslichkeit in | | | |
| Wasser | sehr leichtlöslich | löslich in heissem | löslich. |
| Alkohol | leichtlöslich | leichtlöslich i. d. Wärme | löslich. |
| Soda | leicht, farblos, mit Säuren nicht fällbar | leicht, gelb, fällbar mit Säuren | |
| Schwefelkohlenstoff | unlöslich | z. leichtlöslich | |
| H ₂ SO ₄ | leicht, farblos, Gasentwicklung | heftige Gasentwicklung Lösung rothbraun | |
| neutr. Silberlösung | reducirt erst in der Wärme | reducirt nicht | |
| ammon. Silberlösung | reducirt schnell in der Kälte | | |
| saure Silberlösung | geringe Trübung | bleibt klar | |
| FeCl ₃ in alkoholischer Lösung | keine Färbung | dunkelviolette Färbung | keine Färbung. |
| Zinkstaub + Eisessig | starke Erwärmung | starke Erwärmung | |
| Reaction | sauer | sauer | |

Die Verbindung A. (Schmp. 167°) ergab bei der Analyse folgende Werthe, welche befriedigend auf die Formel C₈H₁₅N₂ClO₆ passen:

| | Ber. auf | | | Gefunden | | | | | | |
|--|----------|-------|-------|----------|------|-------|-------|-------|-------|---|
| C ₈ H ₁₅ N ₂ ClO ₆ | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | | |
| C | 35.49 | 35.65 | 35.35 | 35.15 | — | — | — | — | pCt. | |
| H | 5.54 | 5.98 | 5.54 | 5.29 | — | — | — | — | , | |
| N | 10.35 | — | — | — | 10.3 | 10.66 | 11.37 | — | — | , |
| Cl | 13.12 | — | — | — | — | — | — | 13.05 | 12.40 | > |

Diese Verbindung ist aller Wahrscheinlichkeit nach das primäre Product und zwar ist sie ein (Hydroxylamin?)-Salz der Verbindung B. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether kann aus A. nämlich B. gewonnen werden, welches nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 200° und die Blaufärbung mit Eisenchlorid zeigt. — Ausserdem bemerkt man bei der Schmelzpunktbe-

stimmung von A., dass es nach dem Aufschäumen bei 167° wieder fest wird, sich allmählich dunkel färbt und dann bei 200° circa wieder aufschäumt. Das Salz A. hat sich in der Hitze also zersetzt unter Bildung von B.

Die geringe von der Substanz B. zur Verfügung stehende Menge wurde zu folgenden Analysen benutzt:

| | Gefunden | | | |
|----|----------|------|--------|------|
| | 1. | 2. | 3. | |
| C | 47.08 | — | — | pCt. |
| H | 4.31 | — | — | » |
| N | — | 6.81 | — | » |
| Cl | — | — | 13.40? | » |

Abgesehen von dem Resultat der Chlorbestimmung (nach Carius) würden sich die Werthe der Formel $C_8H_8NClO_3$ gut anpassen, welche erfordert 47.64 pCt. C, 3.97 pCt. H, 6.94 pCt. N und 17.6 pCt. Cl. Die Differenz der beiden empirischen Formeln von A. und B. betrüge dann H_7NO_3 , das ist aber $2H_2O + NH_2OH$. Folglich wäre A. anzusehen als $(C_8H_8NClO_3 + NH_2OH + 2H_2O)$. Der der Differenz entsprechende Gewichtsverlust beträgt 25.50 pCt. Als nun eine gewogene Menge reiner Substanz A. (Schmelzpunkt 167°) bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet wurde, ergab sich eine Gewichtsabnahme von 25.78 pCt., während gleichzeitig der Schmelzpunkt über 200° gestiegen war. Diese Substanz lieferte die Analysenwerthe: 46.03 pCt. C und 4.50 pCt. H, also annähernd die für $C_8H_8NClO_3$ geforderten.

Aus dem angegebenen Verhalten geht die Subtilität dieser complicirten Verbindungen zur Genüge hervor. Ausserdem scheinen sie, bei der Grösse ihrer Moleküle, wenig geeignet zur Ergründung der Constitution des Chlorids.

Es wurde deshalb versucht, durch Spaltungen dem gewünschten Ziel näher zu kommen. Gewählt wurde die Reduction mit Natriumamalgam (2 pCt.), da Vorversuche gezeigt hatten, dass dabei das Chlor leicht aus den Verbindungen eliminirt wird. Die Verbindung A. wurde mit Soda neutralisirt, dann Amalgam allmählich in grossem Ueberschuss bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt. Nachdem vom Quecksilber getrennt und mit Salzsäure angesäuert worden ist, zieht Aether eine fast farblose krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 150—160° aus, welche chlorfrei ist, aber noch Stickstoff enthält. Sie hat saure Eigenschaften und löst sich in Soda und Alkali. In Wasser ist sie nicht löslich, ebenso in Aether, leichter aber in Alkohol. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung olivengrün. Die Säure reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Die neutrale Ammonsalzlösung fällt mit Silbernitrat ein gallertartiges Silbersalz, das sich schnell käsigt zusammenballt und sich in der

Wärme bald dunkel färbt. — Die Ausbeute an Säure ist sehr gering und wird auch nur wenig verbessert, wenn man die vom Quecksilber getrennte Lösung mit Kohlensäure sättigt, eindampft, das hinterbleibende Gemisch von Soda und Syrup mit Alkohol extrahirt, den Extract in Wasser aufnimmt, mit Silbernitrat fällt und das in Alkohol suspendirte, trockne Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das alkoholische Filtrat vom Schwefelsilber scheidet, im Vacuum eingedunstet, lange Nadeln ab, die kein Chlor enthalten und bei 165° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. — Die geringe Menge hinderte jedes weitere Studium dieser Substanz.

Andere Reductionsmittel — wie Zinnchlorür und Salzsäure, Zinn und Salzsäure — blieben ganz ohne Wirkung auf die Oximkörper.

Versuche, das Dehydracetchlorid direct mit Natriumamalgam zu reduciren, führten beim Arbeiten in schwach alkalisch gehaltener, alkoholischer Lösung zu einer beim Ansäuern weiss flockig ausfallenden Substanz, die getrocknet ein feines Pulver bildet. Sie zersetzt sich bei 202° , ist unlöslich in Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Essigäther, hinterbleibt aber beim Verdunsten dieser Lösungen sets als klarer spröder Firniss. Alle Versuche, den Körper krystallisirt zu erhalten, schlugen bis jetzt fehl. Er löst sich leicht in Ammoniak, Soda und Alkalien. Aus der Sodalösung fällt Silbernitrat und Chlorzinn einen gallertartigen, Bleiacetat und Mercuronitrat einen dichten, Nickel-, Mangan-, milchige, Cadmium- und Zinklösungen krystallinische weisse Niederschläge.

Eine wiederholt aus Essigäther-Alkohol umgelöste Probe lieferte folgende Zahlen:

| | Gefunden | Ber. für $C_{16}H_{22}O_4$ |
|------------------|----------|-----------------------------|
| C | 69.19 | 69.28 |
| H | 8.03 | 7.93 |
| H ₂ O | 8.87 | 8.85 ($1\frac{1}{2}$ Mol.) |

Wäre das Dehydracetchlorid ein einfaches Chlorderivat der Dehydracetsäure, so wäre bei seiner Reduction eine alkylirte Essigsäure zu erwarten gewesen, und zwar unter Zugrundelegung meiner Dehydracetsäureformel eine Aethylbutylessigsäure, andererseits, wenn die Collie'sche Formel richtig wäre, eine normale Caprylsäure. Keine von beiden ist entstanden, vielmehr eine Verbindung, die ihrem Habitus, ihrem hohen Schmelzpunkt und ihren Löslichkeitsverhältnissen nach, sich eher der Klasse der in der vorigen Abhandlung (Seite 327) beschriebenen gelben Ketoexamethylenderivate anreicht. Das Chlorid ist eben, meiner Ueberzeugung nach, kein einfaches Pyrononderivat.

Zürich. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums des Prof. A. Hantzsch.