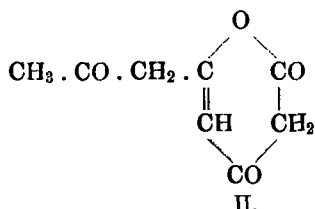
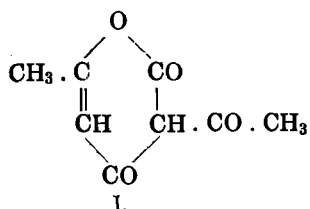


48. Franz Feist: Zur Constitution der Dehydracetsäure.

(Eingegangen am 25. Januar.)

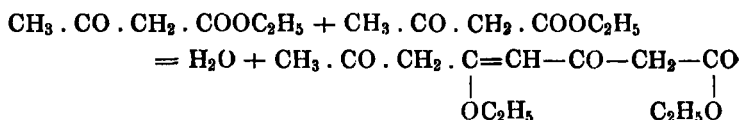
Seitdem es gelungen war, nachzuweisen, dass die Dehydracetsäure sich vom Pyronon¹⁾ ableitet, nicht aber — wie früher angenommen — ein Pyronderivat ist, indessen leicht in ein solches überführbar ist, seitdem sind die Pyron- und Pyrongebiete von einer grossen Anzahl von Chemikern aufs Neue bearbeitet worden. Ich nenne nur Claisen²⁾, v. Pechmann³⁾, Peratoner und Strazzeri⁴⁾, Tivoli⁵⁾, Collie⁶⁾. — Speciell mit der Dehydracetsäure hat sich der Letztgenannte eingehender befasst und die Reihe ihrer Derivate um einige sehr interessante Verbindungen bereichert.

Statt der damals von mir der Dehydracetsäure zuertheilten Formel (I) glaubte er, auf Grund rein speculativer Betrachtung eine von demselben Ring abgeleitete, aber nur mit einer Seitenkette versehene, aufstellen zu sollen (II), wonach Dehydracetsäure



das δ -Lacton der Tetracetsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wäre. Den experimentellen Beweis für die grössere Tauglichkeit seiner Formel ist Collie indess bis jetzt schuldig geblieben. Er führt für dieselbe ins Feld, dass sie alle zur Dehydracetsäure führenden Synthesen, sowie alle ihre Umsetzungen ebenso gut erkläre, wie meine Formel, ja sogar die Bildung von Orcin mittelst Barytwasser sowie die des Dehydracetchlorids, $\text{C}_8 \text{H}_6 \text{O}_2 \text{Cl}_2$, leichter verständlich mache.

Die Bildung der Dehydracetsäure aus Acetessigesten denkt er sich im Sinne folgenden Schemas vor sich gehend:



¹⁾ Feist, Ann. Chem. Pharm. 257, 253.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 111.

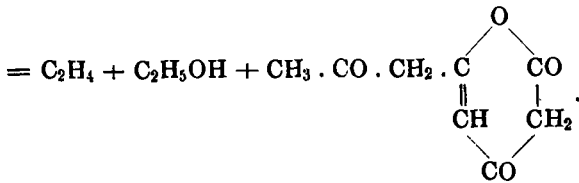
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 189 und diese Berichte XXIV, 3600, 4095.

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 21, 283, 292, 300.

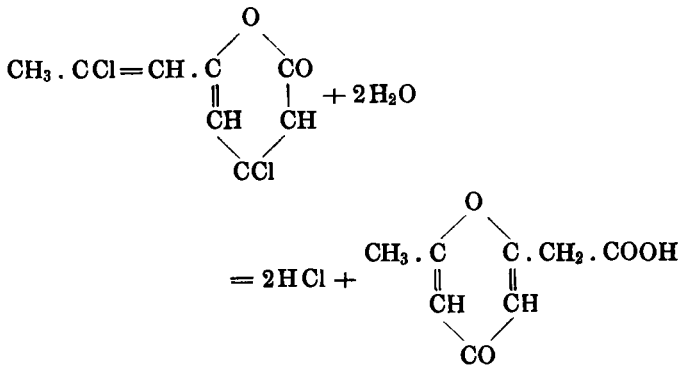
⁵⁾ ibid. 21, 414.

⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, 172, 179, 607, 617.

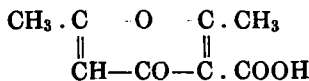
und dies:



Da diese Formel (in ihrer tautomeren Form) zwei Hydroxyle besitzt, so leite sich durch Ersatz derselben durch Chlor leicht das Dehydracetchlorid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, ab. Die Umwandlung des letzteren in ein Isomeres der Dehydracetsäure, nämlich in ein echtes Pyronderivat mittelst Schwefelsäure würde sich dann folgendermassen darstellen lassen:



Es würde also nach Collie primär Methylpyronessigsäure gebildet, während nach meiner Auffassung die wahre Dimethylpyroncarbonsäure,



entsteht. Beide Säuren können unter Kohlensäureverlust natürlich gleich leicht in Dimethylpyron übergehen.

So bestechend die neue Formel nun auf den ersten Anblick auch sein mag, so lassen sich doch recht gewichtige Gründe dagegen und zu Gunsten meiner Auffassung vorbringen.

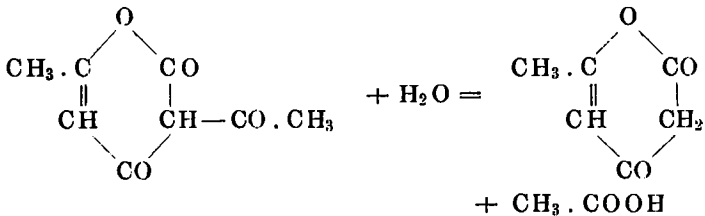
I. Was zunächst die Bildung des Orcins mittelst Baryt anlangt¹⁾, die sich mit Collie's Formel schematisch verfolgen lässt²⁾, so ist diese Synthese bis jetzt noch keineswegs sicher festgestellt. Oppen-

1) Oppenheim und Precht, diese Berichte IX, 324.

2) Collie, Chem. Soc. 1891, 194.

heim und Precht behaupten nur, neben Spaltproducten der Dehydracetsäure einen krystallinischen Körper in kleiner Menge erhalten zu haben, der sich wie Orcin verhalte.

II. Durch die empirische Formel des Dehydracetylchlorids $C_8H_6O_2Cl_2$, dessen Studium leider noch nicht abgeschlossen werden konnte¹⁾, werden allerdings zwei Hydroxylgruppen in der Dehydracetsäure angedeutet, während meine Formel derselben nur eines aufweist, aber wie ich bereits früher erwähnte²⁾ ist dieses Dehydracetylchlorid sicher kein einfaches Derivat der Dehydracetsäure, sondern höchst wahrscheinlich liegt ihm ein anderer als der Pyrononring zu Grunde. Diese Idee liegt nicht so fern, da ja bekannt ist, mit welcher Leichtigkeit die Dehydracetsäure in Verbindungen anderer Kategorien überzugehen befähigt ist. — So entsteht mit Ammoniak beim blossen Eindampfen auf dem Wasserbade das Lutidon, ein Derivat des stickstoffhaltigen Pyridonringes. Mit Jodwasserstoff oder Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt, liefert die Dehydracetsäure Dimethylpyron, ein echtes Pyronderivat. In neuester Zeit fand Collie³⁾, dass Schwefelsäure unter genauer Einhaltung gewisser Bedingungen auch anders wirken kann, nämlich Essigsäure abspaltend, wodurch ein einfacheres Pyronderivat: das Lacton der Triacetsäure⁴⁾ gebildet wird. Diese gut charakterisirte Verbindung, die wohl einfacher als Methylpyronon zu bezeichnen wäre, entsteht bei Zugrundelegung meiner Dehydracetsäureformel im Sinne folgender Gleichung:



¹⁾ Vgl. die vorige Abhandlung.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 103 ff.

³⁾ Chem. Soc. 1891, 607.

⁴⁾ Als ich gefunden hatte, dass Jodwasserstoff nur als Säure auf Dehydracetsäure wirkt und so Dimethylpyron erzeugt, lag es mir nur daran, zu constatiren, ob auch andere Säuren dieselbe Verbindung erzeugten, die aus den stark alkalisch gemachten Reactionsproducten abscheidbar sein musste. Dies ist mir ja dann auch mit mässig concentrirter Schwefelsäure gelungen, sodass ich nicht weiter nach andern Producten suchte und so das Methylpyronon übersehen konnte. Verdünnte Salzsäure wirkte nicht, und auch concentrirte, die ich übrigens nicht anwandte, liefert ja nicht direct das Dimethylpyron. Collie missversteht mich also in seiner Angabe, ich hätte behauptet, Salzsäure wirke überhaupt nicht ein.

Mit verdünnter Salzsäure lässt sich nach meinen Beobachtungen (l. c.) keine Veränderung der Dehydracetsäure herbeiführen, wohl aber führt, nach Collie¹⁾, Kochen mit concentrirter Salzsäure entsprechend der Gleichung



zu starker Kohlensäureentwicklung und Bildung einer chlorhaltigen Substanz, die höchst wahrscheinlich eine offene Kohlenstoffkette enthält.

Aus allen diesen Beobachtungen geht jedenfalls hervor, wie ausserordentlich variirend die Wirkung zum Theil sehr ähnlicher Reagentien auf unser Pyrononderivat ist und wie sehr verschiedene Körperklassen durch dasselbe verknüpft werden. Ich glaube deshalb auch nicht, dass die Collie'sche Formel an dem Dehydracetylchlorid eine starke Stütze findet.

Eher auf das Vorhandensein bloß einer Hydroxylgruppe in der Dehydracetsäure, also auf meine Formel, deutet die Zusammensetzung eines Phosphorsäureesters derselben, den ich aufgefunden habe. Er ist durch Zusammentreten gleicher Moleküle Phosphorsäure und Dehydracetsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser gebildet, ist also ein zweifachsaurer Ester der Phosphorsäure, worin Dehydracetsäure als einatomiger Alkohol fungirt: $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$. (Vgl. S. 346.)

III. Die Synthese der Dehydracetsäure aus Acetessigester verläuft, wie Seite 340 gezeigt wurde, nach Collie's Auffassung so, dass die Methylgruppe eines Acetessigester-moleküls angegriffen wird. Nun sind aber nur sehr wenige Fälle²⁾ bekannt, dass dies bei Verbindungen stattfindet, die neben der Methylgruppe noch Methylengruppen mit sauren beweglichen Wasserstoffatomen besitzen: $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—}$; fast stets dienen dann letztere zur Condensation.

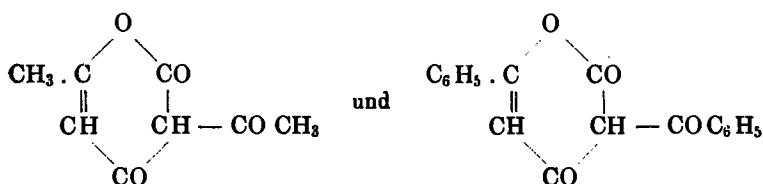
Abgesehen davon aber ist es leicht ersichtlich, dass eine analoge Condensation mit Benzoylessigester statt Acetessigester nach Collie nicht ausführbar wäre. Die völlige Analogie, die indessen thatsächlich bei den Synthesen der Dehydrobenzoylessigsäure³⁾ und der Dehydracetsäure herrscht, die sich zudem durch die Umwandlungen und Spaltungen beider Säuren — wie ich⁴⁾ gezeigt habe — auf jedem Schritt neu documentirt, setzt es ganz ausser Zweifel, dass beiden Verbindungen gleichartige Constitutionsformeln zukommen. Diesen Thatsachen tragen meine Formeln

¹⁾ Chem. Soc. 1891, 619.

²⁾ Claissen, diese Berichte XXIV, 114.

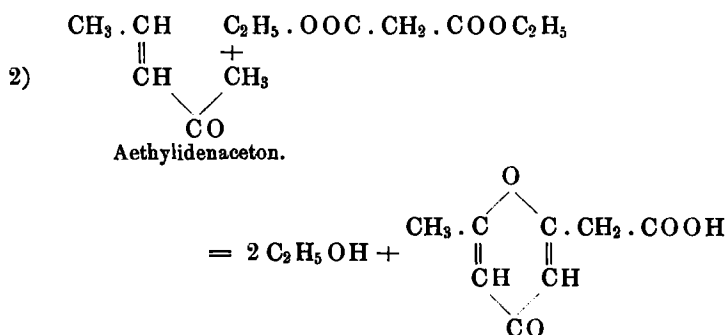
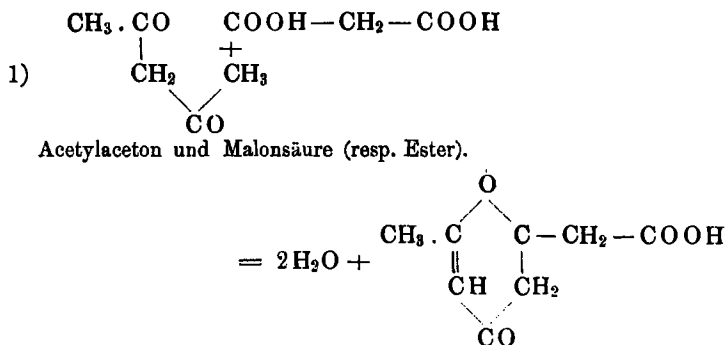
³⁾ Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 64.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 3726.



Rechnung, während Collie's Dehydracetsäureformel diese Analogie ganz ausser Acht lässt. Ich halte sie deshalb allein schon für ungenügend.

IV. Auf experimentellem Wege wäre die Streitfrage zu lösen durch Synthese einer Verbindung, der unstreitig die Collie'sche Dehydracetsäureformel zukäme oder auch durch Synthese der Methylpyronessigsäure (vergl. S. 341) beispielsweise im Sinne folgender Gleichungen:



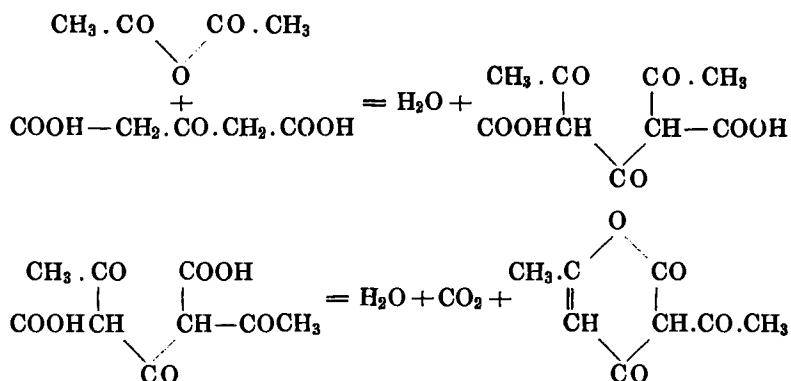
Hr. Prof. Claisen überliess mir diese, sein specielles Arbeitsgebiet berührenden Synthesen mit lebenswürdiger Bereitwilligkeit, die mich ihm sehr verpflichtet. Der Ausführung wurde ich indessen vorderhand entoben durch die neuen Veröffentlichungen v. Pechmann's¹⁾

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte XXIV, 3600 und 4095.

über eine neue Synthese der Dehydracetsäure, durch welche die Streitfrage eindeutig zu Gunsten meiner Auffassung gelöst sein dürfte.

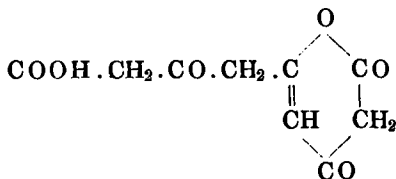
V. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäure entsteht nämlich eine Carbonsäure der Dehydracetsäure oder eines Isomeren derselben, welche leicht unter Kohlensäureverlust in Dehydracetsäure selbst übergeht.

Diese Acetylierung der Acetondicarbonsäure — denn auf eine solche kommt die Reaction ja hinaus — führt nun auf die plausibleste Art entweder zur Haitinger'schen Dehydracetsäureformel — die jedoch aus anderen Gründen wie bekannt unzulässig ist — oder zu der meinigen, nämlich so:



Um aber zu einem Lacton der Tetracetsäure mit dieser Reaction zu gelangen, wie Collie es verlangt, müsste die Condensation des Essigsäureanhydrids mit der Acetondicarbonsäure zwischen den Carboxylen der letzteren mit den Methylgruppen des ersteren stattfinden¹⁾:
 $\text{COOH} - \text{CH}_3 + \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$
 $= 2\text{H}_2\text{O} + \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} - \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

Durch Wasserabspaltung entstände dann hieraus die Lactonsäure



¹⁾ Allerdings verläuft die Bildung des Oxalessigesters aus Oxalester und Essigestern (W. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 246, 315) auf diese Art; es fehlt hierbei aber wieder die Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$, die im Vergleich zur Methylgruppe bei Weitem reactionsfähiger ist (vergl. Claisen, diese Berichte XXIV, 120).

und durch Verlust von 1 Molekül Kohlensäure das Lacton der Tetracet- säure. — Ich glaube, diese letztere Erklärungsart der Reaction ist recht unwahrscheinlich und dürfte auch indirect zur Ablehnung von Collie's Dehydracetsäureformel bestimmen, wenn hierzu die sub I—IV angeführten Gründe nicht bereits genügen sollten.

Phosphorsäureester der Dehydracetsäure, $C_8H_7O_3 \cdot H_2PO_4$

Dieser Ester wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des Dehydracetchlorids¹⁾ erhalten. Es schieden sich nämlich, nachdem das Chlorid durch Abfiltriren und Ausäthern des Filtrats isolirt worden war, aus der sodann mit Soda annähernd neutralisirten Lauge nach einigem Stehen feine, weisse, atlasglänzende Nadeln ab. Sie waren in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, leicht in der Wärme löslich, während Aether, Chloroform, Benzol wenig davon aufnahmen. Die Lösung reagirt stark sauer und hat bitteren Geschmack. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt schmolzen die Nadeln, schnell erhitzt, bei 205° unter Zersetzung. Sie enthielten kein Chlor, wohl aber Phosphor und lieferten bei der Analyse der Formel $C_8H_7O_3 \cdot H_2PO_4$ entsprechende Werthe:

Berechnet		Gefunden			
für $C_8H_7O_3 \cdot H_2PO_4$		I.	II.	III.	IV.
C	38.71	39.06	38.54	—	— pCt.
H	3.62	3.73	3.82	—	— „
P	12.50	—	—	12.44	12.478 „

Titration mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Natronlauge (und -Phenolphthaleïn).

Ber. für $2\frac{1}{2}$ Mol. NaOH	Gefunden
23.58	23.5 ccm

Der Ester wird durch anderthalbstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Robr nicht verseift, erst nach längerem Kochen desselben mit concentrirter Natronlauge wird in der angesäuerten Flüssigkeit Phosphorsäure durch Ammonmolybdat nachweisbar. Es gelingt aber nicht, aus der so behandelten Esterlösung durch Aether irgendwie erhebliche Mengen einer krystallisirten Substanz auszuziehen; auch Acetongeruch — von etwa frei gewordener und durch das Alkali zerstörter Dehydracetsäure herrührend — ist nicht wahrnehmbar.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 282.