

155. Franz Feist: Ueber chlorirte Diacetylacetone.

(Eingegangen am 18. März.)

Die Angabe von Oppenheim und Precht¹⁾, dass Dehydracetsäure gegen Mineralsäuren betständig sei, hat sich in mehrfacher Hinsicht als unrichtig herausgestellt. So erzeugt concentrirte Jodwasserstoffsäure aus der Dehydracetsäure Dimethylpyron²⁾; auch Schwefelsäure bewirkt diese Umwandlung²⁾, unter bestimmten Bedingungen entsteht jedoch dabei das Methylpyronon (Lacton der Triacetsäure)³⁾. Mittelst concentrirter Salzsäure schliesslich gewann Collie⁴⁾ aus der Dehydracetsäure einen chlorhaltigen Körper, dessen Bildung und Zusammensetzung aus dem Schema



ersichtlich ist. Die Formel der Verbindung belegt Collie durch eine Verbrennung und eine Chlorbestimmung, über die Eigenschaften berichtet er folgendes:

»Nach dem Kochen von Dehydracetsäure mit Salzsäure hinterlässt die Flüssigkeit beim Eindampfen prächtige Gruppen von Krystalltafeln, die denen des Kreatinins sehr ähneln. Diese Verbindung wurde zuerst bei einem Versuch, Dehydracetsäure mit Zinn- und Salzsäure zu reduciren, erhalten. Nach Entfernung des Zinnchlorids und des Salzsäureüberschusses setzte die eingeengte Lösung Krystalle ab, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Ber. auf $C_7H_{11}O_3Cl$	Gefunden
C	47.06	46.97 pCt.
H	6.16	6.55 »
Cl	19.88	19.95 »

Die Substanz wurde deshalb für ein Hydrochlorid des Diacetylacetons $C_7H_{10}O_3$ gehalten. Indessen färbt es sich nicht mit Eisenchlorid, während Diacetylaceton ein tiefes Kirschroth liefert, noch kann Diacetylaceton durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen werden. Wird die wässrige Lösung mit Silberoxyd behandelt, so fällt Chlorsilber aus, und die Flüssigkeit wird neutral; dann kann durch Chloroform Dimethylpyron extrahirt werden. Bei der Destillation der Verbindung geht zuerst Salzsäure und Wasser, dann Dimethylpyron über. Sie schmilzt bei 83—85°; die wässrige Lösung

1) Diese Berichte IX, 324.

2) Feist, Ann. Chem. Pharm. 257, 253.

3) Collie, Chem. Soc. 1891, 60.

4) ibid 619.

reagirt stark sauer. Sie kann (ferner) aus Diacetylaceton durch Lösen in Salzsäure, Eindunsten oder Eindampfen dargestellt werden. Dimethylpyron scheint bei gleicher Behandlung den Körper nicht zu liefern.◄

Alle genannten Widerlegungen Oppenheim's und besonders die Beobachtungen Collie's liessen nun Zweifel an der Richtigkeit einer andern Oppenheim'schen Angabe in mir aufsteigen, wonach nämlich das Dehydracetylchlorid $C_8H_6O_2Cl_2$ erst bei 200^0 mit Wasser Dehydracetsäure zurückliefern soll ¹⁾. Das Chlorid ²⁾ ist seitdem als Zwischenkörper zwischen der Dehydracetsäure und der eigentlichen Dimethylpyroncarbonsäure erkannt worden, ferner, dass es seiner ganzen Natur nach nicht als ein Säurechlorid zu betrachten ist. Bei seiner Zersetzung mit Wasser bei hoher Temperatur konnte also recht gut ein echtes Pyronderivat entstehen, oder eine Verbindung mit offener Kohlenstoffkette, wie sie sich ja beim Uebergang von einem Pyronon zu einem Pyronderivat intermediär bilden muss, nicht aber, oder doch nur in sehr untergeordnetem Masse, dürfte Dehydracetsäure gebildet werden, denn diese müsste sich mit der gleichzeitig frei werdenden Salzsäure nach Collie's Resultaten in Koblensäure und die Verbindung $C_7H_{11}O_3Cl$ umsetzen. Nicht ausgeschlossen ist natürlich, dass dieser Körper auch direct ohne Vermittlung von Dehydracetsäure aus dem Chlorid entsteht:



Neu angestellte Versuche entsprachen völlig meinen Erwartungen. Röhren mit Dehydracetylchlorid (je 2 g) und Wasser (25 ccm) mehrere Stunden auf 200^0 erhitzt, öffneten sich mit beträchtlichem Druck und enthielten an Stelle der schwerlöslichen Chloridkrystalle eine klare gelbe Lösung, welche freie Salzsäure enthielt. Durch Aether konnte der Flüssigkeit nur eine sehr geringe Menge einer chlorfreien Substanz entzogen werden, die sich durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten als Dehydracetsäure erkennen liess. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung aber schieden sich grosse glänzende, sehr leichtlösliche Krystalle ab, meist in Form platter rechtwinkliger Tafeln, seltener als schiefwinkliche gestreifte Zwillingkrystalle. In jedem Falle war der Körper identisch mit Collie's Verbindung, zeigte aber manche Eigenschaften, die aus der Beschreibung Collie's nicht zu entnehmen sind. Wohl ist der Schmelzpunkt $83-85^0$ und die Behandlung mit Silberoxyd führt zu Dimethylpyron, wie Collie angiebt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1100.

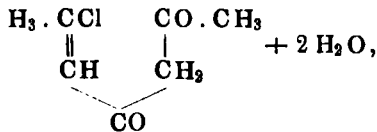
²⁾ Feist, Ann. Chem. Pharm. 257, 282.

aber die Verbindung ist nicht als Salzsäureverbindung des Diacetylacetons sondern umgekehrt als krystallwasserhaltiges Dimethylpyronhydrochlorid zu betrachten und zwar sind die Krystalle um ein Wassermolekül reicher, als Collie angiebt, zusammengesetzt, nämlich $C_7H_{13}O_4Cl$ resp. $C_7H_9O_2Cl + 2H_2O$. Im Vacuumexsiccator nämlich verlieren die Krystalle (Schmelzpunkt $83-85^\circ$) schnell ihren Glanz; sie verwitern indem sie ihr gesamtes Krystallwasser abgeben. Der zurückbleibende Körper besitzt den Schmelzpunkt 154° und ist äusserst hygroskopisch, sodass er nicht in offenen Gefässen abgewogen werden kann. Die Zusammensetzung dieses Körpers nun ist $C_7H_9O_2Cl$.

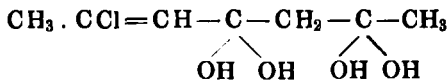
- I. 1.0535 g lufttrockne Krystalle (Schmelzpunkt $83-85^\circ$) verloren 0.1937 g Wasser.
 II. 0.1641 g entwässerte Substanz gaben 0.0864 g Wasser und 0.3124 g Kohlensäure.
 III. 0.1202 g entwässerte Substanz, mit Silbernitrat gefällt, gaben 0.1073 g Chlorsilber.

Ber. auf $C_7H_9O_2Cl + 2H_2O$		Gefunden	
H_2O	18.32	18.38	pCt.
Ber. auf $C_7H_9O_2Cl$		Gefunden	
C	52.33	51.92	— pCt.
H	5.60	5.85	— „
Cl	22.11	—	22.08 „

Die Constitution der Verbindung ist jedenfalls diese:

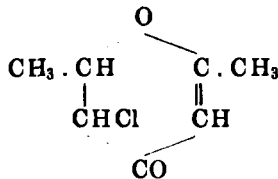


vielleicht als Hydrat



zu schreiben.

Weniger wahrscheinlich ist eine andere Formel mit geschlossenem Ring



denn dann wäre nicht einzusehen, weshalb der Körper sich nicht auch aus Dimethylpyron und Salzsäure bildet. Der Körper entfärbt Bromwasser und liefert damit ein Oel, demnach ist er ungesättigt.

Da Collie nichts von Verwittern seiner Krystalle, ihrer darauffolgenden Hygroskopicität und der Erhöhung ihres Schmelzpunktes auf 154° erwähnt und die Zusammensetzung um ein Molekül Wasser geringer angiebt, habe ich nach seiner Methode durch Kochen von Dehydracetsäure mit concentrirter Salzsäure das Product dargestellt, welches sich nun in jeder Beziehung mit den aus Dehydracetchlorid und Wasser bei 200° bereiteten Krystallen identisch erwies. Die so gewonnenen Krystalle verloren im Exsiccator 18.43 pCt. Wasser, berechnet 18.32 pCt. = 2 Moleküle.

Die wasserfreie Verbindung ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. auf $C_7H_9O_2Cl$	(Ber. auf $C_7H_{11}O_3Cl$)
Cl	21.594	22.11 pCt.	19.88 pCt.

Ob Collie sein Präparat nicht völlig getrocknet hat, oder ob wirklich ausserdem eine stabile Verbindung $C_7H_{11}O_3Cl$ besteht, das zu entscheiden, überlasse ich dem Studium des Hrn. Collie.

Zürich, Chem. analyt. Labor. des Polytechnikums.

(Prof. A. Hantzsch.)

156. E. Laves: Berichtigung.

(Eingegangen am 5. März.)

Beim Abdruck meiner Mittheilungen: »Ueber Orthothioameisensäureäther und verwandte Körper, sowie über deren Oxydationsproducte¹⁾« und »Ueber die Bildung von Trisulfonen aus Disulfonen und über Versuche zur Darstellung von Tetrasulfonen²⁾« sind die folgenden Zeilen ausgelassen:

S. 356 Z. 12 v. o. lies: »Die früher beschriebenen Versuche zeigen, dass die Oxydation der Orthothioameisensäureäther anders verläuft als die der

¹⁾ Diese Berichte XXV, 347.

²⁾ Diese Berichte XXV, 361.