

scheint es weniger anzukommen, beziehungsweise wohl nur insofern, als damit gleichzeitig der Verdünnungsgrad der Schwefelsäure zusammenhängt. Abgesehen von dem wissenschaftlichen Interesse, dass auf dem alleinigen Wege starker Concentrationsunterschiede im Säuregehalt der Lösungen die gleichen chemischen Effecte für das Jod und das Brom erzielt werden können, besitzt die Wasserstoffsuperoxyd-Halogentrennung noch den grossen praktischen Vortheil des ausschliesslichen Arbeitens in einer farblosen Flüssigkeit, wodurch sich sowohl Anfang- wie End-Punkt der Zersetzung des Halogenids besser und sicherer kennzeichnet, was bei der früheren Permanganatmethode<sup>1)</sup> nicht der Fall ist. Ausserdem erfolgt die Vertreibung des freien Broms aus seiner Lösung durch Kohlensäure bei der Temperatur des Wasserbades in so glatter Weise, dass ich auch bei der Permanganatmethode zur Trennung von Brom und Chlor (a. a. O.) die schwieriger regulirbare Dampfstromdestillation durch das obige leichtere Verfahren zu ersetzen gedenke. — Ueber die Ausführung der neuen Wasserstoff-superoxydmethode bei Gegenwart aller drei Halogene werde ich in einer besonderen Abhandlung das Nähere berichten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, October 1906.

## 582. Franz Feist: Ueber gebromte $\gamma$ -Pyrone und ihre Hydroperbromide.

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Vor kurzer Zeit berichteten Hantzsch und Denstorff<sup>2)</sup>: »Ueber die Anlagerung von Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren an Sauerstoffverbindungen«, und zwar wurde von ihnen bei sieben<sup>3)</sup> solchen Verbindungen mit ätherartigem oder mit Keton-Sauerstoff die Bildung derartiger »Molekularverbindungen« theils durch Isolirung der Additionsproducte, theils indirect auf dem Wege kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung ihrer Lösungen constatirt. — Was nun die Bildung von »Hydroperhaloiden« bei  $\gamma$ -Pyrone anbelangt, so war hierüber das Wesentliche bereits vor der Arbeit von Hantzsch und Denstorff bekannt. Einmal haben Collie und Tickle<sup>4)</sup> —

<sup>1)</sup> Siehe meinen Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Auflage, S. 393 und 401.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 349, 1—44 [1906].

<sup>3)</sup> Es sind dies: Diäthoxydinaphtostilben, dessen Dibromid, Dixanthylen, Dimethylpyron, Dibenzalacetone, Monoanisal- und Dianisal-Aceton.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. 77, 1115.

wie dies auch Hantzsch und Denstorff erwähnen — ein Hydroperjodid des Dimethylpyrons,  $(C_7H_8O_2)_2 \cdot HJ \cdot J_2^1)$ , dargestellt und dessen Eigenschaften — die typisch für diese Art von Körpern sind — angegeben, nämlich die tiefe Färbung, die leichte Zersetzlichkeit oft schon beim Liegen an der Luft (Halogenabgabe) und die Spaltung durch gewisse dissociirende Solventien in die Componenten, weshalb die Analyse nur bei frisch dargestelltem Material annähernde Resultate giebt.

Ausserdem hatten Feist und Baum<sup>2)</sup> weitere Repräsentanten dieser Körperklasse kennen gelehrt. Wir hatten uns vorgenommen, Halogensubstitutionsproducte von  $\gamma$ -Pyronen zu gewinnen, und hatten gezeigt, dass die Einwirkung von Brom z. B. auf Dimethylpyron in Lösungsmitteln (Chloroform, Aether) nicht oder nur sehr unvollkommen zum Ziel führt, da die — je nach den Versuchsbedingungen — erhaltenen Lösungen oder Fällungen bei nachfolgender Behandlung mit Wasser oder Alkali (zur Bindung des Bromwasserstoffes) wieder unverändertes Dimethylpyron zurücklieferten. Dies Verhalten stimmt also mit dem des von uns nicht isolirten »Bisdimethylpyronhydrotribromids«,  $(C_7H_8O_2)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ , welches Hantzsch und Denstorff mit Brom aus ätherischer Lösung des Dimethylpyrons fällten. Baum und ich zeigten aber weiter, dass sowohl Dimethylpyron als  $\gamma$ -Pyron mit überschüssigem Brom bei Abwesenheit eines Lösungsmittels unter Selbsterwärmung Monobrom- und Dibrom-Substitutionsproducte liefern, und zwar zunächst wieder in Form lebhaft gelb gefärbter »Hydroperbromide«, von welchen das des Dimethylpyrons eingehend charakterisirt und analysirt wurde. Diese Verbindung  $(C_7H_7BrO_2)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ , bei deren Analyse wir nicht nur das Gesamtbrom, sondern auch das lose gebundene Brom (»Perbrom«) und die Bromwasserstoffsäure getrennt bestimmten, war relativ beständig, insofern als sie mit Aether gewaschen werden konnte und Schwefelkohlenstoff nicht färbte, beständiger als das gebromte  $\gamma$ -Pyronhydrobromid, das schon beim Aufbewahren leichter Brom verlor. Wasser aber zersetzt beide Hydroperbromide sofort, und zwar entsteht in der Wärme ein Gemenge von Monobrom- und Dibrom-Dimethylpyron (resp. Monobrom- und Dibrom-Pyron); daneben finden sich Dimethylpyron (resp. Pyron), Brom und Bromwasserstoff. Es erfolgt also keine glatte Spaltung des Hydroperbromids in seine Componenten, vielmehr dient das »Perbrom« augenscheinlich partiell zu einer Kernbromirung des betreffenden Pyrons.

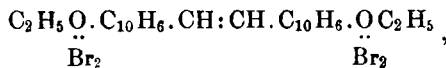
<sup>1)</sup> In der Arbeit von Hantzsch und Denstorff steht fälschlich  $(C_7H_3O_2)_2 \cdot HJ \cdot J_2$ .

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38 3562 [1905].

Die Publication von Feist und Baum wurde von Hantzsch und Denstorff wohl irrthümlicher Weise nicht berücksichtigt und auch nicht in der Literaturzusammenstellung (S. 6, l. c.) über den behandelten Gegenstand citirt. Unsere Abhandlung enthält aber implicite und spricht es z. Th. klar aus,

1. dass die typischen Eigenschaften dieser Hydroperbromide der Pyrongruppe schon bekannt waren;

2. dass neben der Addition von Halogen und Halogenwasserstoff bei genügender Concentration des Halogens auch Substitution erfolgt und das entstandene Hydroperbromid bei der Spaltung nicht nur das ursprüngliche Ausgangsproduct, sondern auch dessen Kernhalogen-substitutionsproducte liefert<sup>1)</sup>. Einen solchen Fall haben nun auch Hantzsch und Denstorff bei Diäthoxydinaphtostilben beschrieben (S. 21 und 29), dessen schwarzes Tetrabromid,



an trockner Luft in Brom und das farblose Dibromid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , übergeht;

3. zeigt unsere Untersuchung, dass durch Eintritt des Broms an dem Pyronring die Basicität des Pyrons und Dimethylpyrons stark herabgesetzt, ja fast ganz aufgehoben wird. Das Dibromdimethylpyron und auch das Dibrompyron bilden keine wasserbeständigen, bromwasserstoffsauren Salze, während die Monobromderivate noch solche zu bilden im Stande sind, aber durch Chloroform aus ihren wässrigen Salzlösungen leicht extrahirt werden. Trotz dieser verminderten Basicität bestehen aber, wie gezeigt, Hydroperbromide derselben, und es ist durch diese Befunde aus dem Jahre 1905 deshalb schon widerlegt, was Hantzsch und Denstorff als allgemein gültig behaupten: »Je mehr aber die positive Natur der sauerstoffhaltigen Gruppe abnimmt, um so mehr tritt auch die Fähigkeit zur Bildung von Hydroperhaloïden zurück . . . . So werden

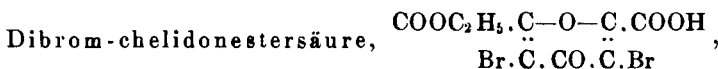
<sup>1)</sup> Der analoge Vorgang liegt m. E. auch der Beobachtung von Hantzsch und Denstorff zu Grunde, dass »der Zusammenhalt der Addenden mit der Zeit inniger zu werden scheint« (S. 7). »So geht«, sagen Hantzsch und Denstorff, »ein aus heissen Eisessiglösungen beim Erkalten abgeschiedenes Diäthoxydinaphtostilbenperjodid beim Erhitzen völlig wieder in Lösung, während ein Monate altes Product diese Fähigkeit in sehr vermindertem Maasse zeigt und bei längerem Kochen zersetzt wird.« Es wird sich eben vermuthlich partiell Diäthoxydinaphtostilbendijodid,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CHJ})_2$ , gebildet haben, das, ebenso wie das entsprechende Bromid, schwer löslich und leicht zersetzlich ist (S. 27).

auch die Hydroperhaloide von Sauerstoffverbindungen nur bei relativ noch ziemlich stark basenbildenden Oxyden auftreten; nimmt diese Fähigkeit ab, so können dafür unter Umständen einfache Haloïd- und speciell Jod-Additionsproducte bestehen . . . .«

Im Anschluss an die Abhandlung von Feist und Baum möge hier noch einiges über Halogensubstitutionsproducte des Chelidonsäureesters angefügt werden.

Dibrom-chelidonsäureester,

welcher nicht durch directe Bromirung von Chelidonsäureester, wohl aber durch Bromwirkung auf Acetondioxalester in guter Ausbeute erhältlich ist, lässt sich — wie bereits berichtet — weder durch Wasser, noch Alkali, noch Baryt zur Säure verseifen. Entweder tritt lediglich Xanthosalzbildung oder Totalzerstörung mit Herausnahme des Broms und Spaltung des Ringes ein. Mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak wird schon in der Kälte nach wenigen Minuten Oxamid abgeschieden. Gegen Säuren ist der Ester sehr beständig ebenso wie kochende, verdünnte Schwefelsäure lässt ihn auch rauchende Salpetersäure bei viertelstündigem Kochen fast quantitativ unverändert, während durch concentrirte Salzsäure — wie schon berichtet — Zerfall in Oxalsäure Platz greift. Indessen glückte es, bei der Darstellung des Esters in grösserem Maassstabe, in den Mutterlaugen der ersten Krystallabscheidungen das partielle Verseifungsproduct desselben, die



aufzufinden. Durch Lösen in Soda und Wiederausfällen vom neutralen Ester getrennt, abgesaugt und an der Luft getrocknet, schmilzt diese weisse Fällung bei ca. 85° und enthält 2 Mol. Krystallwasser, die sie im Exsiccator schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert. Die wasserfreie Estersäure schmilzt bei 182—183°.

0.4767 g wasserhaltige Sbst.: 0.0443 g Trockenverlust. — 0.4324 g trockne Sbst.: 0.4593 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O. — 0.1985 g Sbst.: 0.2028 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 2 H<sub>2</sub>O 9.73. Gef. 2 H<sub>2</sub>O 9.29.

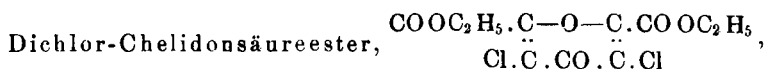
C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 29.19, H 1.62, Br 43.24.

Gef. • 28.96, » 1.60, » 43.48.

Chlorderivate des Chelidonsäureesters liessen sich nach demselben Princip aus Acetondioxalester erhalten, wie der gebromte Ester, nur allerdings nicht durch Einwirkung des freien Halogens. Leitet man Chlor in die Tetrachlorkohlenstofflösung des Acetondioxalesters, so erhält man nur Oxalsäure und scharf riechende Oele (gechlortes

Aceton), höchstens daneben ganz kleine Mengen von Dichlorchelidonsäureester. In ganz guter Ausbeute erzielt man diesen, und zwar gemengt mit dem Monochlorderivat, durch Behandeln des Acetondioxalesters mit Sulfurylchlorid.

50 g Acetondioxalester, in 500 ccm absoluten Aether gelöst, wurden mit 54 g (= 34 ccm)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in kleinen Portionen ohne Kühlung versetzt; Schwefeldioxyd entweicht. Nach zwei Tagen wird event. von einer kleinen Menge abgeschiedener Chelidonestersäure abfiltrirt, dann die Aetherlösung mit Wasser und Soda, zur Entfernung von überschüssigem Sulfurylchlorid und einer kleinen Menge sauren Productes, geschüttelt und hierauf verdunstet, wobei ca. 11 g neutralen, weissen, bei ca.  $90^\circ$  schmelzenden Rohestergemisches erhalten werden. Dies lässt sich selbst durch lange fortgesetzte, fractionirte Krystallisation aus Petroläther nicht gut in seine beiden Bestandtheile, Monochlor- und Dichlor-Chelidonsäureester scheiden. Besser ist es, das Gemisch zunächst im Wasserbad auszusaigern und die hoch und die tiefer schmelzende Portion für sich aus Petroläther, besser aus Schwefelkohlenstoff, worin reiner Dichlorester selbst in der Wärme schwer löslich ist, umzukrystallisiren. Immerhin ist die scharfe Trennung sehr langwierig.



bei  $137-138^\circ$  schmelzend, enthielt nach Analyse noch etwa 1 pCt. der Monochlorverbindung<sup>1)</sup>.

0.1443 g Sbst.: 0.2336 g  $\text{CO}_2$ , 0.0440 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2024 g Sbst.: 0.1845 g AgCl. — 0.2128 g Sbst.: 0.1940 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_6$ . Ber. C 42.71, H 3.23, Cl 22.97.

Gef. » 43.23, » 3.61, » 22.62, 22.55.

Der Ester krystallisirt in atlasglänzenden Schuppen, aus Methylalkohol in compacteren Krystallen.

#### Monochlor-chelidonsäureester,

der in Schwefelkohlenstoff und Petroläther leichter lösliche Gemengtheil, hat den Schmp.  $77^\circ$ .

0.1323 g Sbst.: 0.2318 g  $\text{CO}_2$ , 0.0514 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2034 g Sbst.: 0.1059 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_6$ . Ber. C 48.08, H 4.01, Cl 12.93.

Gef. » 47.78, » 4.31, » 12.88.

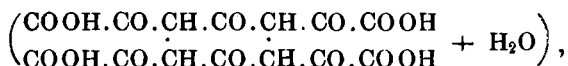
Die Einwirkung von Jod auf Acetondioxalester in Eisessig oder in Aceton führt nicht zu einem Jodsubstitutionsproduct des Chelidonsäureesters, sondern (bei Anwendung von Eisessig) zu einer hochschmelzenden, halogenfreien Säure.

10 g Acetondioxalester werden allmählich in eine Lösung von 20.32 g (4 Atome) Jod in 80 g Eisessig eingetragen und dann kurz auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> Dann berechnen sich: C 43.33, H 3.25, Cl 22.88.

bade erwärmt. Nach Entfärben der Flüssigkeit mit Schwefeldioxyd und Abtreiben der Essigsäure durch Dampf wird der Rückstand ausgeäthert, wobei sich ein gelbes Pulver abscheidet. Diese Substanz (2.4 g) zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 250°, ist löslich in Ammoniak, Alkali und Soda mit tieferer röthlicher Farbe, wird aber aus der alkalischen Lösung durch Säuren nur allmählich ausgefällt. Sie löst sich nur sehr schwer in Essigester, Pyridin, Chloroform, Benzol, eher in Eisessig und Alkohol, und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Nach den Analysenresultaten ist es nicht unmöglich, dass ein Condensationsproduct zweier Moleküle Acetondioxalester, unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff als Jodwasserstoff, vorliegt und zwar als Hydrat von der Formel:



indessen kann dies noch nicht mit Sicherheit behauptet werden.

0.1020 g Sbst.: 0.1440 g CO<sub>2</sub>, 0.0250 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>16</sub>. Ber. C 38.53, H 2.75.

Gef. » 38.50, » 2.74.

Kiel, Chem. Institut der Universität.

### 583. Carl Bülow und Max Deseniss: Ueber die Combination von Phtalyl-acetylaceton mit Pyrogallol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. October 1906.)

1.3-Diketone und ihre in der Methylengruppe monoalkylsubstituirten Derivate reagiren mit mehrwerthigen Phenolen unter geeigneten Bedingungen, indem sich Benzopyranol-Abkömmlinge bilden<sup>1)</sup>. Diese Reaction ist bedingt durch das Vorhandensein eines labilen Wasserstoffatoms, da jene Körper nur entstehen können unter der Annahme, dass die sogen. 1.3-Diketone sich in die Ketoenolform R.CO.C(X):C(OH).R' umlagern.

Wenn sich nun trotzdem Phtalyl-acetessigester<sup>2)</sup>, in dem erwiesenermaassen ein solches labiles Wasserstoffatom nicht mehr vorhanden ist, mit geeigneten Phenolen in eisessigsaurer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas zu Cumarin-Abkömmlingen zusammen-

<sup>1)</sup> Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 89 [1901]. — Bülow und Sicherer, diese Berichte 34, 2368 [1901]. — Bülow und Grotowsky, diese Berichte 35, 1519 [1902]. — Bülow und Deiglmayr, diese Berichte 37, 4528 [1904] u. s. w.

<sup>2)</sup> Bülow, diese Berichte 38, 474 [1905].