

stilben, die nach einstündigem Erwärmen beendet ist. Die abgeschiedenen Nadeln (1 g) werden filtriert und mit Alkohol gewaschen. Aus den vereinigten Laugen konnten durch weiteres Erhitzen noch 0.25 g Kondensationsprodukt gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute 90% der theoretisch möglichen beträgt.

Das aus siedender Essigsäure umkristallisierte Trinitrostilben bildet gelbe, glänzende Nadeln, die bei 156° schmelzen. Benzol löst sie leicht bei gewöhnlicher Temperatur, Alkohol und Äther nehmen sie in der Kochhitze nur schwierig auf.

0.1052 g Sbst.: 0.2072 g CO<sub>2</sub>, 0.0296 g H<sub>2</sub>O. — 0.0990 g Sbst.: 12.2 ccm N (22°, 723 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53.3, H 2.9, N 13.3.

Gef. » 53.7, » 3.1, » 13.7.

Auch die Umsetzung von Trinitrotoluol (1 g) mit *p*-Nitrobenzaldehyd (0.75 g) verläuft am besten in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von einigen Tropfen Piperidin. Das gebildete 2.4.6.4'-Tetra-nitro-stilben (1.4 g) bildet gelbe, glänzende, bei 196° schmelzende Nadeln, die leicht von siedendem Eisessig, schwer von Benzol und kaum von Alkohol gelöst werden.

0.1032 g Sbst.: 15 ccm N (21, 730 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.6. Gef. N 15.9.

Berlin, Juni 1908.

### 390. E. Wedekind und J. Haeussermann: Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion I.

(Studien über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden; 3. Mitteilung.<sup>1)</sup>)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Juni 1908).

Die Tertiärbasenreaktion — abgekürzte Bezeichnung für die bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf Säurehaloide vorgehenden Umsetzungen — führt, wie der Eine von uns vor mehreren Jahren gezeigt<sup>2)</sup> hat, bei Anwendung von Acetylchlorid zu Dehydracetsäure C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>. Die damals vertretene Anschauung, daß die aus Säurehaloiden mittels starker Tertiärbasen erhältlichen Körper Polymerisationsprodukte der Atomgruppierungen (R<sub>1</sub>.R<sub>2</sub>)C:CO — der später von Staudinger entdeckten Ketene — seien, hat sich inzwischen bei

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen, siehe E. Wedekind, Ann. d. Chem. **323**, 246 ff. und Wedekind und Weisswange, diese Berichte **39**, 1631 ff. [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **323**, 247, 248.

dem von Wedekind und Weisswange aus Isobutyrylchlorid dargestellten Diketon <sup>1)</sup> der Cyclobutanreihe bestätigt; neuerdings konnten Staudinger und Klever in ihrer schönen Arbeit <sup>2)</sup> über das einfachste Keten  $C_3H_2O$  nachweisen, daß letzteres sich tatsächlich zu Dehydracetsäure polymerisieren läßt, und zwar besonders schnell unter dem Einfluß derjenigen Basen (Triäthylamin und Pyridin), welche seiner Zeit auch zur Entziehung von Chlorwasserstoff aus Acetylchlorid gedient hatten. Da nun die Dehydracetsäure ein Pyrononabkömmling ist, so kann man annehmen, daß die von uns inzwischen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion gewonnenen Pyronone ebenfalls durch Vermittlung der zunächst gebildeten Ketene entstanden sind, obwohl ein derartiger Polymerisationsvorgang wegen der erforderlichen teilweisen Enolisierung wohl etwas ungewöhnliches an sich hat.

Bei Anwendung der Tertiärbasenreaktion auf das nächste Homologe des Acetylchlorids, welche den Gegenstand dieser Mitteilung bildet, ergab sich insofern eine Abweichung, als das Propionylchlorid ein Kondensationsprodukt lieferte, welches nicht die vierfache <sup>3)</sup>, sondern die dreifache Molgröße des zunächst entstehenden Monomethylketens <sup>4)</sup>  $C_3H_4O$  besitzt: Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen führten zu der empirischen Formel  $C_9H_{12}O_3$ . Die Verbindung hat den Charakter einer schwachen Säure und spaltet beim Erhitzen mit Kalilauge unter Druck Propionsäure ab; sie hat die Zusammensetzung eines Trimethylphloroglucins, ist aber nicht identisch mit dem symmetrischen Phloroglucinderivat, dessen Bildung aus drei Molen Methylketen  $CH_3.CH:CO$  denkbar wäre. Das 1.3.5-Trimethylphloroglucin ist von Margulies <sup>5)</sup>, von Weidel und Wenzel <sup>6)</sup>, sowie von R. Böhm <sup>7)</sup> beschrieben worden; es schmilzt bei  $184^\circ$ , während das Kondensationsprodukt aus Propionylchlorid den Schmp.  $151^\circ$  hat. Da letzteres auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen auch kein Homologes der Dehydracetsäure sein kann, so bleibt nur noch die Annahme, daß ein Pyrononabkömmling ohne sauerstoffhaltige Seiten-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **39**, 1631 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 297 [1908]; vergl. auch Wilsmore, Journ. Chem. Soc. **91**, 1939.

<sup>3)</sup> Aus vier Ketenmolen durch Polymerisation erzeugte Kondensationsprodukte sind, abgesehen von der Dehydracetsäure, später nicht mehr beobachtet worden.

<sup>4)</sup> Vergl. Staudinger und Klever, diese Berichte **41**, 906 [1908]; daselbst [findet sich auch eine kurze Angabe, daß Methyl- und Äthylketen durch Chinolin polymerisiert werden.]

<sup>5)</sup> Monatshefte f. Chemie **9**, 1046.

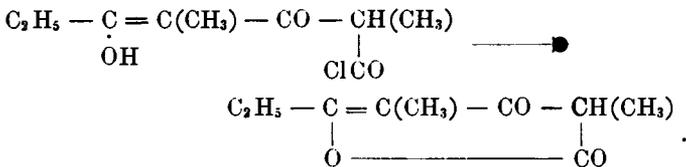
<sup>6)</sup> a. a. O. **19**, 257.

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. **302**, 183.

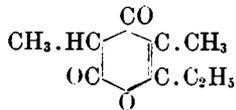
kette<sup>1)</sup> vorliegt. Eine solche Verbindung könnte — wenn man von der Möglichkeit einer Polymerisierung des primär gebildeten Methylketens absieht — auch durch eine trimolekulare Reaktion gebildet werden, indem der zur Chlorwasserstoffabspaltung erforderliche Wasserstoff nicht derselben Molekel, sondern einer zweiten und dritten Molekel entnommen wird. Nach Entnahme von zwei Molen Salzsäure aus drei Molen Propionylchlorid hätte man dann zunächst das folgende  $\beta$ - $\delta$ -Ketonsäurechlorid:



Dieses müßte dann partielle Enolisierung (an dem  $\delta$ -Kohlenstoffatom) erleiden, worauf unter abermaliger Chlorwasserstoffabspaltung (Entnahme des Wasserstoffs aus der Hydroxylgruppe) der Pyrononring geschlossen wird, entsprechend dem Schema:



Leider entsteht das Kondensationsprodukt aus Propionylchlorid in so schlechter Ausbeute, daß eine eingehende Untersuchung nicht möglich war. Da wir aber inzwischen eine analoge — aus Phenylacetylchlorid entstehende — Verbindung näher studieren konnten, worüber an anderem Orte berichtet werden soll, und sich hierbei alle Eigenschaften (Überführung in ein Pyridinderivat, Bildung eines Monoxims usw.) zeigten, die man von einem derartigen Pyronon erwarten kann, so glauben wir das Reaktionsprodukt aus Propionylchlorid und Tripropylamin als  $\alpha'$ -Äthyl- $\beta,\beta'$ -dimethylpyronon



ansprechen zu sollen.

Derartige einfache Pyrononhomologe sind noch nicht bekannt, so daß eine Entscheidung durch direkten Vergleich der Eigenschaften nicht möglich ist; es ist aber inzwischen gelungen, weitere ähnliche Pyrononabkömmlinge (aus Phenylacetylchlorid, Hydrozimtsäurechlorid usw.) darzustellen und näher zu untersuchen. Erwähnt sei noch, daß

<sup>1)</sup> In den bisher bekannt gewordenen Pyrononabkömmlingen (Dehydracet-säure usw.) finden sich stets carbonylhaltige Seitenketten.

das Äthyldimethylpyronon mit Phenylhydrazin nicht reagiert, dagegen in eisessigsaurer Lösung sofort Brom addiert.

#### Einwirkung von Tripropylamin auf Propionylchlorid.

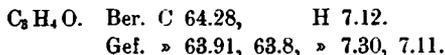
In einem geräumigen — mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen — Rundkolben werden 250 g Tripropylamin in demselben Volum gut getrocknetem Ligroin gelöst und portionsweise mit 150 g Propionylchlorid — mit dem gleichen Volum Ligroin verdünnt — versetzt. Nach jedesmaliger Zugabe<sup>1)</sup> von Chlorid, welche unter tunlichem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit zu erfolgen hat, wird kräftig durchgeschüttelt und dann von außen gekühlt. Schon nach wenigen Minuten schießen die ersten Krystalle von salzsaurem Tripropylamin an; nach einer halben Stunde ist alles zu einem kompakten Salzklumpen erstarrt. Die Reaktionsmischung bleibt dann noch einige Stunden unter Kühlung stehen, worauf die Umsetzung durch 2-stündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade zu Ende geführt wird. Nach dem Erkalten muß der Kolben in der Regel zertrümmert werden, um den Inhalt möglichst schnell zerkleinern zu können. Die gepulverte Masse wird dann mindestens viermal mit absolutem Äther extrahiert. Der nach dem Verjagen des Äthers aus den vereinigten Extrakten hinterbleibende Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und mit strömendem Wasserdampf so lange behandelt, als noch ölige Tropfen übergehen<sup>2)</sup>. Der Destillationsrückstand wird mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge versetzt und abermals mit Wasserdampf destilliert, bis kein Tripropylamin<sup>3)</sup> mehr entweicht. Der Destillationsrückstand stellt jetzt eine ziemlich klare, hellbraune Flüssigkeit dar, welche nötigenfalls filtriert und dann unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird; hierbei scheiden sich unansehnliche, gelbbraune Flocken ab, welche nach dem Aussalzen der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen werden. Aus dem scharf getrockneten, ätherischen Extrakt schießen beim Einengen Krystalle an, welche zur Reinigung in warmer Natronlauge gelöst und mit Säure wieder gefällt werden. Das Umkrystallisieren kann sowohl aus wenig siedendem Wasser, als auch aus Benzol oder Äther erfolgen; ein absolut farbloses Präparat

<sup>1)</sup> Die Reaktion ist im Anfang ziemlich heftig; beim Eintropfen des Säurechlorides erfolgt lebhaftes Zischen.

<sup>2)</sup> Das durch Ausäthern gewonnene Öl ist nicht einheitlich und konnte auch nicht durch Fraktionierung aufgearbeitet werden; es enthielt keine ketonartigen Körper.

<sup>3)</sup> Die verwendete Tertiärbase kann auf diese Weise fast ohne Verlust (s. u.) wieder gewonnen werden.

erhält man durch Fällen einer ätherischen Lösung mit Petroläther. Es wird zur Analyse im Exsiccator getrocknet.



Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der kryoskopischen Methode sowohl in Eisessig- als auch in Phenollösung (Eykman'scher Apparat) ausgeführt.



Das Äthyl-dimethyl-pyronon schmilzt bei  $151^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer löslich in Benzol, aus welchem Lösungsmittel die Verbindung in derberen Krystallen herauskommt. In Ligroin ist das Pyronon unlöslich, dagegen löslich in heißem Wasser, das beim Erkalten meßbare Krystalle absetzt. Besonders schön ausgebildete Krystalle erhält man durch langsames Verdunsten einer eisessigsuren Lösung. Hr. Privatdozent Dr. A. Fock in Berlin hatte die Freundlichkeit, sie zu messen; die uns zur Verfügung gestellten Resultate waren die folgenden:

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.8688 : 1 : 1.2762; \beta = 72^\circ 6\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $m = \{110\}$  und  $q = \{011\}$ .

Zur Untersuchung lagen zwei verschiedene Präparate vor. Die aus wäßriger Lösung erhaltenen, etwas trüben Krystalle sind teils prismatisch nach der Vertikalaxe, teils tafelförmig nach einer Fläche der Prismas  $m \{110\}$  und etwa bis zu 7 mm lang und 2 mm dick.

Die aus Eisessig erhaltenen Krystalle sind kleiner, aber glänzender und ohne Ausnahme tafelförmig nach einer Fläche des Prismas  $m \{110\}$ . Beide Präparate zeigen die gleichen Formen und Winkel.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (110) =$	$79^\circ 10'$	—
$q : q = (011) : (011) =$	$101^\circ 4'$	—
$m : q = (110) : (011) =$	$50^\circ 8'$	—
$m : q = (110) : (011) =$	$70^\circ 20'$	$70^\circ 12'$

Spaltbarkeit deutlich nach  $m \{110\}$ .

Auslöschungsvorrichtung des Lichtes auf den Flächen des Prismas  $m \{110\}$  nur wenig gegen die Kanten geneigt.

Das Äthyldimethylpyronon löst sich ziemlich leicht in warmen Alkalien, um beim Ansäuern wieder auszufallen, falls die Lösung nicht zu verdünnt war. Beim Erhitzen mit Alkali unter Druck erhält man als Spaltungsprodukte einerseits Propionsäure, andererseits ein Öl, dessen Siedepunkt auf Diäthylketon hinweist. Eine Lösung

von Brom in Eisessig wird durch eine essigsäure Lösung des Pyronons sofort entfärbt; eine wäßrige Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine ganz schwache violett braune Färbung, die nach kurzer Zeit in hellgelbbraun umschlägt. Phenylhydrazin wirkt unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht ein; ebenso ist das Pyronon beständig gegen Fehlingsche Lösung.

Endlich sei erwähnt, daß die Umsetzung zwischen Propionylchlorid und Tripropylamin insofern nahezu quantitativ ist, als fast die berechnete Menge Tripropylamin-hydrochlorid erhalten wurde: 233 g Base und 150 g Propionylchlorid lieferten 290 g trockenes und farbloses Hydrochlorid<sup>1)</sup> vom Schmp. 135° (Theorie: 59 g HCl, entsprechend 292 g Tripropylaminhydrochlorid). Trotzdem ist die Ausbeute an festem Kondensationsprodukt nur minimal; es wurden nur 5 g erhalten. Die Hauptmenge besteht aus einem dicken, gelben Öl, aus dem sich bisher ein einheitlicher Stoff nicht gewinnen ließ, und aus Propionsäure bezw. Propionsäureanhydrid. Diäthylketon, das aus der Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Propionylchlorid resultiert<sup>2)</sup>, konnte unter den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Tübingen, im Juni 1908.

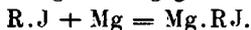
### 391. James Frederick Spencer:

#### Vorlesungsversuche zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 16. Juni 1908.)

In einer Untersuchung über die Einwirkung von Magnesium auf Alkylhaloide ist schon gezeigt worden (Journ. Chem. Soc. 1908, 68), daß man Kohlenwasserstoffe leicht darstellen kann, auch ohne Anwendung eines Katalysators, z. B. des Äthers, wie man ihn in dem Grignardschen Verfahren zu benutzen pflegt.

Die im Nachstehenden beschriebenen drei Versuche würden sich gut zu Vorlesungszwecken eignen. Im allgemeinen nimmt man irgend ein Alkyl- oder Arylhaloid, dem man etwas trocknes Magnesium zusetzt. Wird diese Mischung erhitzt, so tritt eine heftige Reaktion ein, die durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:



<sup>1)</sup> Etwas Hydrochlorid geht stets dadurch verloren, daß es schon bei geringer Temperaturerhöhung dissociiert.

<sup>2)</sup> Hamonet, Bull. soc. chim. 50, 356 [1888]; vergl. auch Wedekind, Ann. d. Chem. 323, 254.