

(*o*-Nitro-benzaldehyd) ausgeschieden. Nach einer weiteren Viertelstunde beginnt beim Reiben eine neue Krystallisation von vierseitigen, klaren Blättchen (5-Amino-salicylsäure-Chlorhydrat). Das gleiche Gemenge, allerdings ohne daß das Auftreten der 2 Krystallarten nacheinander zu beobachten ist, erhält man beim Lösen von 1 g der Schiffschen Base in 30 ccm warmer 5-n. Salzsäure und Abkühlen der Lösung. Versetzt man das abgesaugte Gemisch mit Ammoniak, so entstehen undeutliche, gelbe Nadeln, die durch leichtes Erwärmen in Lösung gehen und beim Abkühlen prachtvolle, lange, eigelbe Nadeln bilden. Sie werden bei 100° getrocknet und erweisen sich durch Misch-Schmelzpunkt und Analyse als *o*-Nitrobenzyliden-5-amino-salicylsäure.

0.1508 g Sbst.: 0.3227 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₅N₂. Ber. C 58.72, H 3.52. Gef. C 58.38, H 3.49.

Auch durch Vermengen molekularer Quanten von 5-Amino-salicylsäure-Chlorhydrat und *o*-Nitro-benzaldehyd und Zusatz von wenig Ammoniak erhält man das gelbe Kondensationsprodukt, ja selbst wenn man in einer Reibschale die beiden Komponenten mit Wasser gründlich verreibt und das Gemenge mehrere Tage stehen läßt. Es wird dies verständlich, wenn man bemerkt, daß die flachen Blättchen und Nadeln, welche das Chlorhydrat der 5-Amino-salicylsäure bilden, durch Zusatz von Wasser alsbald durch hydrolytische Spaltung in feinste Nadelchen von freier 5-Amino-salicylsäure verwandelt werden.

Daß man es bei dem krystallinischen Niederschlag aus der Salzsäure-Behandlung der *o*-Nitrobenzyliden-5-amino-salicylsäure mit einem mechanischen Gemenge von Aldehyd und Amino-salicylsäure-Chlorhydrat zu tun hat, kann man mit Sicherheit durch sorgfältige und wiederholte Extraktion der Krystalle mit absol., mit trockener Salzsäure gesättigtem Äther beweisen. Dieser löst rasch, wie man unterm Mikroskop verfolgen kann, die langen Spieße des Nitro-benzaldehyds, während die klaren, langgestreckten Blättchen des salzsauren Salzes zurückbleiben. Nach mehrmaligem Behandeln mit dem Äther haben die Krystalle die Fähigkeit, sich mit Ammoniak gelb zu färben, verloren, ein Zeichen, daß der Aldehyd vollkommen beseitigt und nur mehr salzsaure Amino-salicylsäure vorhanden ist, was durch das charakteristische Verhalten der zurückbleibenden Krystalle gegen Wasser und durch die Analyse erhärtet wird.

0.1816 g Sbst.: 0.1369 g AgCl. — C₇H₆O₃NCl. Ber. Cl 18.7. Gef. Cl 18.65.

296. F. Arndt und P. Nachtwey: Über Darstellung von Dehydracetsäure aus Acetessigester und über den Mechanismus dieser Reaktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. August 1924.)

Für Versuche mit α, α' -Dimethyl- γ -pyron und α, α' -Diacetyl-aceton brauchten wir als Ausgangsmaterial Dehydracetsäure.

Als günstigste Darstellungsmethode für diese konnte bisher wohl das Verfahren von Pechmann¹⁾ gelten, nach welchem aus Aceton- α, α' -dicarbonsäure durch Einwirkung von viel Essigsäure-anhydrid zunächst Dehydracet-carbonsäure und aus dieser Dehydracetsäure gewonnen wird. Die Ausbeuten sollen hierbei gut sein, jedoch ist das Verfahren, zumal da auch die Aceton-dicarbonsäure wegen ihrer Zersetzlichkeit frisch dargestellt werden muß, recht umständlich. Hierdurch mag sich auch der verhältnismäßig sehr hohe Preis von Dehydracetsäure erklären. Die bekannte Bildungsweise

¹⁾ v. Pechmann, B. 24, 3600 [1891]; v. Pechmann und Neger, A. 273, 194, 199 [1893].

der Dehydracetsäure aus Acetessigester hat bisher einen befriedigenden Darstellungsweg nicht gegeben. Oppenheim und Precht²⁾ leiten Acetessigester-Dampf durch ein mit Bimsstein gefülltes, auf Rotglut erhitztes, eisernes Rohr und erhalten auf diese unbequeme Weise eine Ausbeute an Dehydracetsäure von 23 %. Durch 10-tägiges Kochen unter Rückfluß erhielten sie aus 500 g Acetessigester nur 16 g der Säure; ähnliche Erfahrungen wurden auch im hiesigen Institut gemacht.

Aus der Tatsache, daß selbst sehr langes Kochen von Acetessigester unter Rückfluß die nach kurzer Zeit zu erhaltende Ausbeute an Dehydracetsäure nicht mehr erhöht, zogen wir den Schluß, daß die Reaktion bei einem Gleichgewicht stehen bleibt, an welchem der abgespaltene Alkohol beteiligt ist, und suchten daher den Alkohol in dem Maße, wie er sich bildet, aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Dies gelang durch eine einfache Apparatur und führte zu vollem Erfolge.

Auf einen $\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben mit langem Hals, der 300 g Acetessigester und einige Siedesteinchen enthält, ist zunächst ein weites, etwa 30 cm langes Steigrohr und auf dieses ein gewöhnlicher Fraktionieraufsatz mit Glasperlen und Thermometer aufgesetzt. Die Thermometerkugel steht dicht unter dem Ablaufrohr, über das ein Kühlmantel gezogen ist. Man hält den Acetessigester in kräftigem Sieden, welches man so reguliert, daß das Thermometer stets zwischen 78—85° zeigt. Sollte diese Temperatur nur schwer erreicht werden, so kürze man das Steigrohr ab oder lasse es ganz fort. Der einmal angestellte Versuch braucht kaum noch Beaufsichtigung. Man hält im Sieden, bis 68 g Destillat übergegangen sind; dieses ist fast reiner Alkohol mit nur ganz wenig Acetessigester. Aceton in fraktionierbarer Menge wurde nicht gefunden. Nach dem Erkalten ist der ganze Kolbeninhalt zu einem etwas bräunlichgelb gefärbten Krystallkuchen von Dehydracetsäure erstarrt, der an der Saugpumpe scharf abgepreßt wird. Das Filtrat liefert beim Destillieren 80 g reinen Acetessigester zurück; es sind somit 220 g Acetessigester verbraucht. Gewonnen sind 122 g = 86 % d. Th. Dehydracetsäure. Die genannte Menge an abgespaltenem Alkohol entspricht 87 % d. Th. Etwas Dehydracetsäure ist noch im Destillierrückstand des zurückgewonnenen Acetessigesters enthalten, jedoch in unreiner Form, sodaß ihre Aufarbeitung nicht lohnt. Der beschriebene Versuch erfordert etwa 17-stdg. Sieden; es ist aber nicht nur zulässig, sondern sogar zweckmäßig, den Versuch zwischendurch, z. B. am Abend, zu unterbrechen. Die am nächsten Morgen abgeschiedene erste Portion der Dehydracetsäure ist dann wesentlich reiner und wird nach einmaligem Umkrystallisieren rein weiß erhalten. Mit dem Filtrat dieser ersten Ausscheidung verfährt man dann wie vorher, unter Umständen mit nochmaliger Unterbrechung, bis die vorgeschriebene Menge Alkohol abgespalten ist.

Wie man sieht, erfordert dieses sehr einfache Verfahren nur ganz wenige Operationen und außer dem Acetessigester keinerlei Chemikalien; es dürfte daher dem Pechmannschen auch wirtschaftlich überlegen sein.

Zur Theorie des Verfahrens ist noch Folgendes zu sagen: Daß die Reaktion in dem siedenden Acetessigester frühzeitig bei einem Gleichgewicht stehen bleibt, ist nach dem Obigen wohl nicht zweifelhaft; jedoch kann der Stoff, der sich mit dem Alkohol einerseits, dem Acetessigester andererseits ins Gleichgewicht setzt, nicht die Dehydracetsäure selbst sein. Wäre dies nämlich der Fall, so müßte auch fertige Dehydracetsäure beim Kochen mit Alkohol größtenteils wieder in Acetessigester übergehen; von einer solchen Reaktion, die ja an sich schon wenig Wahrscheinlichkeit hat, ist aber, wie wir uns durch einen Versuch überzeugt haben, nicht die Rede. Man muß demnach annehmen, daß die Bildung von Dehydracetsäure aus Acetessigester über ein noch nicht bekanntes Zwischenprodukt hinwegführt, welches aus Acetessigester in reversibler Reaktion unter Alkohol-Ab-

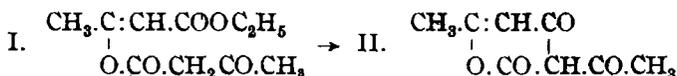
²⁾ Oppenheim und Precht, B. 9, 323 [1876].

spaltung entsteht und bei Überschreiten einer bestimmten, wahrscheinlich sehr kleinen Konzentration irreversibel in Dehydracetsäure übergeht. Man kann sich dann gut vorstellen, daß diese Konzentration des Zwischenproduktes, die vom ersten Auftreten der Dehydracetsäure an konstant bleibt, schon nach verhältnismäßig geringer Alkohol-Bildung die Gleichgewichtsbedingung



erfüllt, worauf dann die weitere Bildung von Dehydracetsäure aufhört, wenn der Alkohol nicht entfernt wird.

Was die Natur dieses Zwischenproduktes betrifft, so ist wohl die Annahme am wahrscheinlichsten, daß ihm die Formel I zukommt, d. h. daß in ihm die, ja stets leicht wieder aufhebbare, Sauerstoff-Brücke zwischen den 2 Acetessigester-Skeletten bereits vorhanden ist, die neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung dagegen noch nicht, diese vielmehr erst bei der zweiten, irreversiblen Reaktionsphase unter nochmaliger Alkohol-Abspaltung zustandekommt:



Diese Auffassung der Dehydracetsäure-Bildung in 2 Phasen ist, wie man leicht sieht, gut mit der Feistschen (II), kaum dagegen mit der Collieschen Dehydracetsäure-Formel vereinbar.

Zur Darstellung von α, α' -Dimethyl- γ -pyron aus Dehydracetsäure verfährt man am besten so, daß man die Säure mit konz. Salzsäure in einem geräumigen Kolben kocht, bis alles gelöst ist und das Schäumen aufhört, dann in einer Schale vorsichtig bis fast zur Trockne eindampft, mit Wasser aufnimmt, mit Soda neutralisiert und wieder bis fast zur Trockne dampft; zuletzt legt man zur Vermeidung von Sublimationsverlusten ein Uhrglas auf. Der Rückstand wird im einseitig geschlossenen geräumigen Glasrohr im Vakuum sublimiert. Man erhält so reines, schneeweißes Dimethyl-pyron in nahezu quantitativer Ausbeute.

297. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Walter Fremery: Über die einfachsten Zinnsäuren. (VI. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele¹⁾.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 22. Juli 1924.)

In unserer ersten Arbeit²⁾ wurde begonnen, das verschiedenartige chemische Verhalten der Zinnsäuren auf Unterschiede ihrer chemischen Konstitution zurückzuführen. Das ungemein abgestufte Reaktionsvermögen der Zinnsäuren gegen Säuren und Alkalien und ihre so leicht eintretenden Veränderungen beim Trocknen werden durch Vorgänge der Anhydrierung bedingt, die viel mannigfaltiger wie bei Tonerde und ähnlich wie bei der Kieselsäure verlaufen. Die große Zahl der Zinnsäuren und die Abstufung ihres Verhaltens versuchten wir durch ein chemisches System zu erklären,

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 56, 149 u. 1117 [1923], 57, 58, 63 u. 1082 [1924]. — In der V. Mitteilung ist auf S. 1088, 21. u. 22. Zeile v. o. zu berichtigen: Statt $4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und statt $8\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ muß es heißen $4\text{Al}(\text{OH})_3 - 3\text{H}_2\text{O}$ und $8\text{Al}(\text{OH})_3 - 7\text{H}_2\text{O}$.

²⁾ B. 57, 63 [1924].