

daß α -Isonitroso-ketone entstehen. Deshalb hielten wir auch die Angabe der Verfasser, aus Methyl-äthyl-keton und Nitrosylchlorid ein Isonitroso-methyl-äthyl keton der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ erhalten zu haben, für unzutreffend; es war vielmehr die Bildung von Diacetyl-monoxim zu erwarten, was wir durch einen Versuch bestätigt haben.

In frisch destilliertes Methyl-äthyl-keton wurde, entsprechend den Angaben der Verfasser, bei -15° langsam so lange gasförmiges Nitrosylchlorid eingeleitet, bis eine gelbe Färbung bestehen blieb. Nach Abdestillieren überschüssigen Ketons im Vakuum hinterblieb ein von einem gelben, stechend riechenden Öle durchsetzter Krystallbrei, der sorgfältig auf Ton abgepreßt und getrocknet wurde. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff schmolz das Reaktionsprodukt bei $74-75^\circ$. Durch Wasserdampf-Destillation gereinigt⁷⁾, zeigte das aus Äther krystallisierte, rein weiße Produkt den scharfen Schmp. 76° und gab mit einem ebenso gereinigten Vergleichspräparat von Diacetyl-monoxim nicht die geringste Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Umsetzungen von Nitrosylchlorid mit derartigen Ketonen bieten aber nichts Neues; für uns kam es vielmehr umgekehrt darauf an, solche Ketone aufzufinden, die der eigentlichen „Nitrosochlorierung“ unterliegen⁸⁾.

2. Josef Pirsch: Über Allen-tetracarbonsäure (II. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1927.)

In der vor kurzer Zeit unter gleichem Titel erschienenen Abhandlung¹⁾ war auch von dem eigenartigen Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von 1 Mol. Kaliumäthylat auf den γ -Brom- α, γ -dicarboxy-glutaconsäure-ester berichtet worden. Das Eigenartige dieser Umsetzung, die sich als gleichzeitiger Reduktions- und Oxydations-Vorgang erwies, sowie die Hoffnung, hierbei einen besseren Weg zur Gewinnung von Allen-tetracarbonsäure-ester zu finden, veranlaßte mich, den Brom-ester auch mit anderen Halogenwasserstoff abspaltenden Agenzien zu behandeln.

Für die Bereitung und Isolierung der γ -Brom- α, γ -dicarboxy-glutaconsäure-ester dienten die Angaben von Guthzeit und Hartmann²⁾. Von den einzelnen Umsetzungen dieser Art verdienen jene mit Kaliumacetat wie mit Pyridin besonderes Interesse. Doch sollen zuerst die Reaktionen Erwähnung finden, welche zum Reaktionsverlauf mit Kaliumäthylat weitgehendste Analogie zeigen.

In dieser Hinsicht steht die Einwirkung von Natriumhydrocarbonat auf den Brom-ester bei gewöhnlicher Temperatur dem Kaliumäthylat-Versuch am nächsten. Auch hier konnte nämlich als einziges Reaktionsprodukt das Natriumsalz des Dicarboxy-glutaconsäure-esters gewonnen werden. Nur ist der Reaktionsverlauf ein so träger, daß nach 26 Monaten erst 15% an Bromnatrium gebildet waren. Da das molare Mengenverhältnis Bromnatrium : Na-Dicarboxy-glutaconsäure-ester wie beim Kaliumäthylat-Versuch 1 : 1 betrug, so scheint die Reaktion ganz analog wie dort zu verlaufen (Reaktionsschema B, l. c., S. 1622).

Ebenso führt die Einwirkung von Natriumcarbonat auf den Brom-ester beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung zur Bildung von Na-Dicarboxy-glutaconsäure-ester. Der Reaktionsverlauf bei dieser, bei höherer

7) O. Diels und Milan Farkas, B. **43**, 1959 [1910].

8) Mit den theoretischen Anschauungen der Verfasser werden wir uns an anderer Stelle befassen.

1) Faltis und Pirsch, B. **60**, 1621 [1927].

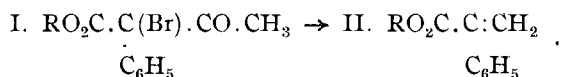
2) Journ. prakt. Chem. [2] **81**, 350 [1910].

Temperatur erfolgten Einwirkung ist aber etwas komplizierter. Es konnte nämlich außerdem, wenn auch im untergeordneten Ausmaß, Allen-tetracarbonsäure-ester als Folge von Bromwasserstoff-Abspaltung aufgefunden werden (siehe Silberoxyd-Versuch, Schema A, l. c., S. 1622).

Um so auffälliger war es, daß vollständig wasser-freies tertiäres Natriumphosphat als Entbromierungsmittel beim Erhitzen des Bromesters im absolut-alkoholischen Medium Enol-Natriumsalz nur in minimaler Menge entstehen ließ. Bei diesem Versuch, den ich gemeinsam mit Frl. C. M. Brecher durchführte, scheint das tertiäre Natriumphosphat nur als Acceptor für den sich in Spuren abspaltenden Bromwasserstoff zu wirken. Er konnte nämlich neben anderen Estern, die nicht weiter isoliert und charakterisiert wurden, als Hauptprodukt der Allen-tetracarbonsäure-ester erhalten werden. Das Auftreten von Kohlensäure-diäthylester ist hier nicht wie beim Kaliumäthylat- und Natriumcarbonat-Versuch durch Abspaltung aus dem Oxydationsprodukt erklärbar, sondern er scheint einer andersartigen Umsetzung sein Entstehen zu verdanken.

An dieser Stelle möge auch die Darstellung von wasser-freiem tertiären Natriumphosphat Erwähnung finden. In der Literatur ist die Angabe für die Bereitung dieses wasser- und carbonat-freien Salzes etwas unklar³⁾. Es gelang uns, von carbonat-freiem tertiären Natriumphosphat mit wechselndem Krystallwasser-Gehalt (10—12 Mol. H₂O) ausgehend, nach mehrstündigem Erhitzen bei langsamem Temperatur-Aufstieg bis 240° und darauffolgendem Pulverisieren, durch weiteres 8-stdg. Erhitzen bei 260° unter Abschluß der Außenluft das tertiäre Natriumphosphat wasser- und carbonat-frei zu erhalten.

Während bei den vorhin besprochenen Umsetzungen alkalisch wirkende Agenzien bis zum Ende der Reaktion vorhanden waren und im Sinne des Kaliumäthylat- bzw. Silberoxyd-Versuches wirkten, war dies bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf den Brom-ester durch das Freiwerden von Essigsäure nicht der Fall. Es konnte auch hier Reduktion und gleichzeitige Oxydation festgestellt werden, auch war dasselbe Reduktionsprodukt, in diesem Falle der freie Dicarboxy-glutaconsäure-ester, durch Vakuum-Behandlung bei 200° als 6-Äthoxy- α -pyron-3,5-dicarbonsäure-ester⁴⁾ faßbar; jedoch verlief hier die Oxydation nach einer höchst eigenartigen Richtung: Es scheint nämlich das mittelständige Kohlenstoffatom aus dem Glutaconsäure-Skelett des Oxydationsproduktes als Kohlendioxyd bzw. als Kohlensäure-diäthylester herausgelöst zu werden. Als Produkt der Umsetzung wurde nämlich neben dem schon erwähnten α -Pyronkörper Äthan-tetracarbonsäure-ester einwandfrei erhalten. Dieser Reaktionsverlauf (unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff) erinnert sehr an den von O. Dimroth und M. Eble⁵⁾ beobachteten glatten Zerfall von α -Brom- α -phenyl-acetessigester (I) bei der Wasserdampf-Destillation in α -Phenyl-acrylsäure-ester (Atropasäure-ester, II), HBr und CO:

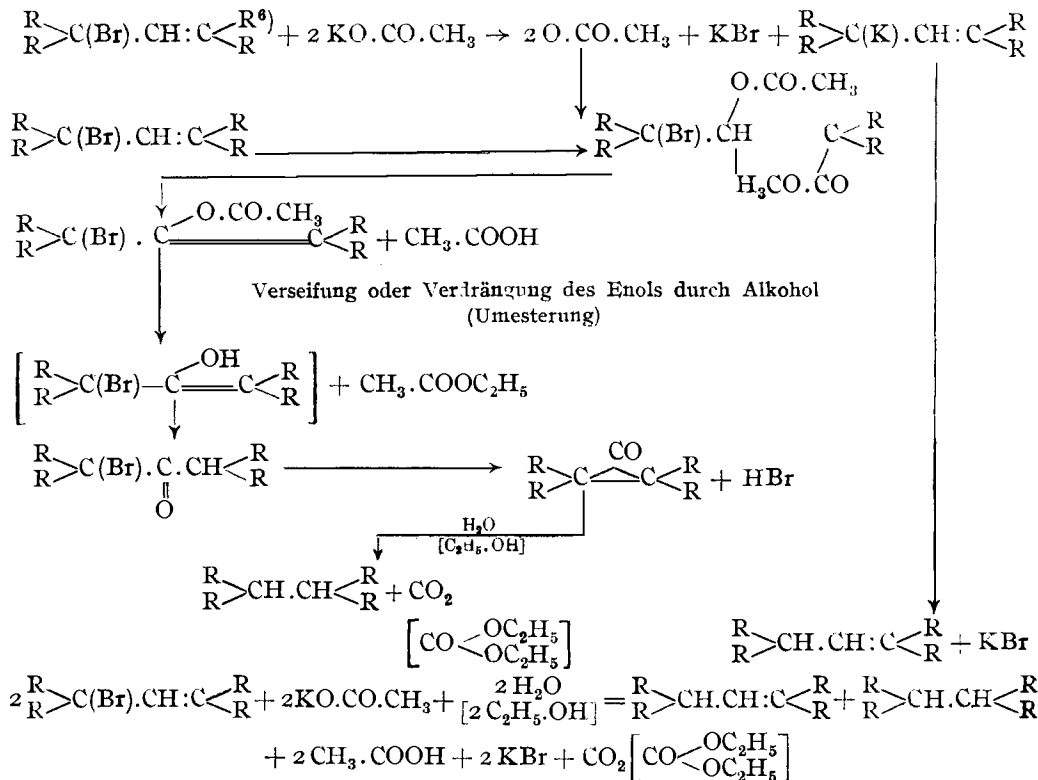


In meinem Falle ist allerdings an Stelle der CO-Abspaltung die hydrolytische Herauslösung der CO-Gruppe als CO₂ bzw. alkoholytisch als CO(OC₂H₅)₂ anzunehmen:

³⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorgan. Chem. II, 1, S. 390 [1906]: verlieren den Rest (H₂O) von 2.46% erst beim Glühen oder doch über 150°.

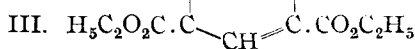
⁴⁾ Guthzeit und Dressel, B. 22, 1413 [1889].

⁵⁾ B. 39, 3928 [1906].



Gemäß diesem Reaktionsschema konnte alles Kalium als Kaliumbromid isoliert werden. Die Bildung von Kohlensäure-diäthylester, Äthylacetat wie freier Essigsäure war experimentell nachweisbar. Das Vorliegen von Äthan-tetracarbonsäure-ester wurde durch die Analysenergebnisse, besonders durch den auffallend hohen Äthoxylwert, wie durch seinen Schmp. 75.5° wahrscheinlich gemacht. Der Misch-Schmelzpunkt mit Äthan-tetracarbonsäure-ester, dargestellt nach der Vorschrift von Bischoff⁷⁾ aus Na-Malonester und Jod, bewies die Identität. Nur bei der Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung in Campher nach Rast gaben sowohl der von mir erhaltene Körper wie das Literatur-Präparat auffallend niedrigere Werte (213–236, statt 316), was darauf hindeutet, daß bei ca. 160° der Äthan-tetracarbonsäure-ester ungefähr zur Hälfte dissoziiert ist.

Am Schluß soll noch die Einwirkung von Pyridin auf den Brom-ester im molaren Verhältnis 1 : 1 erwähnt werden. Auch hier verlief die Umsetzung unter Reduktion. Als Reaktionsprodukt wurde hier ein schwach rosarot gefärbtes Pyridin-Salz in asbest-artigen Krystallen vom Zersetzungspunkt 181° erhalten, dem auf Grund seiner $\text{C}_5\text{H}_5 : \text{N}(\text{H}) \cdot \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{CO}$ Analysen und des damit durchgeführten Abbaues nebenstehende Formel (III) zukommt. Daß ein Pyridin-Salz vorliegt, geht daraus hervor, daß das Pyridin durch Lauge schon in der Kälte

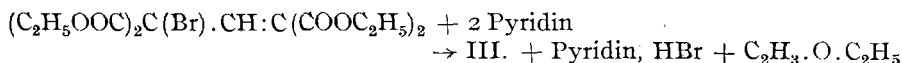


⁶⁾ $\text{R} = \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

⁷⁾ B. 16, 1046 [1883].

in Freiheit gesetzt wird. Durch Kochen mit starker Salzsäure konnte als Ausätherungsprodukt Glutaconsäure erhalten werden. Auffallend ist nur, daß die Salz-Natur des Pyronkörpers genügt, die charakteristische Eigenschaft der α -Pyrone, nämlich Aufspaltung des Ringes unter Alkohol-Addition, zum Verschwinden zu bringen. Man kann nämlich das Pyridin-Salz des 6-Oxy- α -pyron-3,5-dicarbonsäure-esters auch nach längerem Kochen mit Alkohol unverändert wiedergewinnen.

Es scheint hier das Pyridin in Analogie zum Reaktionsschema B (l. c., S. 1622, Kaliumäthyl-Versuch) einerseits Br'(HBr) — entziehend, andererseits unter Bildung des Pyridin-Enolsalzes zu wirken. Der hierzu nötige Wasserstoff wird vielleicht von der benachbarten OC_2H_5 -Gruppe geliefert, die dann als Vinyl-äthyl-äther unter Ringschluß austreten mag:



Beschreibung der Versuche.

Bei allen hier beschriebenen Reaktionen dienten je 21 g Natrium-dicarboxy-glutaconsäure-ester als Ausgangsmaterial.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV
Agens	NaHCO_3 (H_2O -freies Na_2SO_4)	H_2O -freies Na_2CO_3	H_2O - und CO_2 - freies Na_3PO_4	H_2O -freies Kaliumacetat
Menge	4.2 g (1 Mol.)	12.64 g (2 Mol.)	19.8 g (2 Mol.)	5.85 g (1 Mol.)
Medium	Äther	Absol. Alkohol	Absol. Alkohol	Absol. Alkohol
Temperatur ...	Zimmer-Temp.	Wasserbad	Wasserbad	Wasserbad
Dauer der Um- setzung	26 Monate	60 Stdn.	60 Stdn.	50 Stdn.
Grad der Ent- bromierung ..	15 %	74.8 %	80 %	100 %
Reaktions- produkte	Na-Dicarboxy- glutaconsäure- ester	Allen-tetra- carbonsäure- ester, Na-Dicarboxy- glutaconsäure- ester, Kohlensäure- diäthylester	Allen-tetra- carbonsäure- ester, Kohlensäure- diäthylester, Spur einer Enolsalz- Bildung	Äthan-tetra- carbonsäure- ester, Dicarboxy- glutaconsäure, Kohlensäure- diäthylester, Essigsäure (Äthylacetat)

Aufarbeitung des Versuches IV: Nach Trennung des ausgeschiedenen Bromkaliums (6 g) wurden von der alkoholischen Lösung bei normalem Druck mittels Fraktionier-Aufsatzes Alkohol und Äthylacetat abdestilliert und gegen Ende dieser Destillation die Gegenwart von wenig Kohlensäure-diäthylester sichergestellt. Bei der darauffolgenden Vakuum-Behandlung wurde als Vorlauf ein stark essigsäure-haltiges Destillat erhalten. Der ölige, gelbe Rückstand, der durch Aufnahme in Äther von etwas abgeschiede-

⁸⁾ Guthzeit und Dressel, B. 22, 1421 [1889].

nem Bromkalium befreit worden war, gab dann bei 11 mm Druck zwischen 120° und 188° ohne Haltepunkt 2.4 g einer leichtbeweglichen, grünlichen Flüssigkeit, wobei bei 145° eine schwache Nebelbildung einsetzte. Bei 200–215° destillierte als Hauptprodukt 5.74 g eines hellgelben, etwas viscosen Öles über, dem dann bis 228° ein geringer Nachlauf folgte.

Nach 2-tägigem Stehenlassen hatte sich im Destillat von 200–215° ein Krystallbrei abgeschieden. Er wog 4.5 g und wurde, nach scharfem Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol, mit 2 ccm absol. Alkohol durch 48 Stdn. stehen gelassen. Der unlösliche Anteil zeigte vor und nach dem Umkrystallisieren aus Äther den konstanten Schmp. 75.5°.

0.0680 g Sbst. (vakuum-trocken): 0.1053 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 4.533 mg Sbst.: 8.732 mg CO₂, 2.950 mg H₂O. — 4.299 mg Sbst. (nach Zeisel): 12.504 mg AgJ. — 3.883 mg Sbst.: 11.450 mg AgJ. — 4.086 mg Sbst.: 12.071 mg AgJ. — Mikro-Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.344 mg Sbst. in 8.414 mg Campher: Depr. 7.7°.

Berechnet für den Äthan-tetracarbonsäure-tetraäthylester:

C₁₄H₂₂O₈. Ber. C 52.83, H 6.98, OC₂H₅ 56.62, Mol.-Gew. 318.2.
Gef. „ 52.86, 52.54, „ 7.14, 7.28, „ 55.80, 56.56, 56.67, „ 213.

Da auch weitere Molekulargewichts-Bestimmungen dieselben niederen Werte ergaben, stellte ich zum Vergleich Äthan-tetracarbonsäure-äthylester nach Bischoff (l. c.) dar. Er schmolz bei 76°, der Misch-Schmp. mit meinem Präparat ergab keine Depression. Auch dieses Präparat zeigte bei der Molekulargewichts-Bestimmung denselben niederen Wert:

0.470 mg Sbst. in 7.042 mg Campher: Depr. 11.3°.

Ber. Mol.-Gew. 318.2. Gef. Mol.-Gew. 236.

Die vom Äthan-tetracarbonsäure-ester abgetrennte, alkoholische Lösung wurde hierauf in Vakuum bei einer Bad-Temperatur von 200° erhitzt, der Kolbeninhalt, der nach kurzer Zeit erstarrte, abgepreßt, mit wenig Äther gewaschen und die nunmehr hellgelben Krystalle aus heißem Ligroin (Sdp. 70–90°) umkrystallisiert. Die feinen, weißen Nadelchen schmolzen bei 94°.

0.1307 g Sbst.: 0.2547 g CO₂, 0.0653 g H₂O.

Berechnet für den 6-Äthoxy- α -pyron-3.5-dicarbonsäure-ester:

C₁₃H₁₆O₇. Ber. C 54.90, H 5.68. Gef. C 54.30, H 5.59.

Der Misch-Schmp. war mit dem Schmp. (94°) identisch.

Einwirkung von 1 Mol. Pyridin auf den Brom-ester.

Ohne Anwendung eines Lösungsmittels wurde der Brom-ester mit 4.8 g wasser-freiem Pyridin zum Sieden erhitzt. Nach 30-stdg. Kochen schieden sich beim Erkalten aus der dunkelbraunen Lösung derbe, lange Nadeln aus. Die Krystalle wurden von der dickflüssigen Mutterlauge durch scharfes Absaugen getrennt und durch Nachwaschen mit Äther gereinigt. Sie waren hellgelb gefärbt und in heißem Alkohol, Aceton, Benzol sehr leicht, in heißem Essigester schwerer löslich und konnten aus diesen Lösungsmitteln umgelöst werden. Bei Anwendung von Alkohol scheidet sich die Substanz als hellrosarote, verfilzte Nadelchen ab, nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol wurde der konstante Zers.-Pkt. 181° erreicht.

Die Analysen wurden sowohl mit den hellgelben Nadeln (durch Waschen mit Äther gereinigtes Rohprodukt), als auch mit der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz durchgeführt, wobei keine Unterschiede zu erkennen waren:

4.266 mg Sbst.: 8.94 mg CO₂, 1.96 mg H₂O. — 4.180 mg Sbst.: 8.84 mg CO₂, 1.91 mg H₂O. — 5.292 mg Sbst.: 11.077 mg CO₂, 2.529 mg H₂O. — 14.686 mg Sbst.

0.520 ccm N (18°, 734 mm). — 11.707 mg Sbst.: 0.454 ccm N (23°, 750 mm). — 4.880 mg Sbst. (nach Zeisel): 6.782 mg AgJ. — 4.213 mg Sbst.: 5.780 mg AgJ. — 3.281 mg Sbst.: 4.552 mg AgJ.

$C_{16}H_{17}O_7N$.

Ber. C 57.29, H 5.11, N 4.18, OC_2H_5 26.88,
Gef. „ 57.16, 57.67, 57.08, „ 5.14, 5.11, 5.34, „ 4.01, 4.41, „ 26.66, 26.90, 26.61.

Nach mehr als 30-stdg. Erhitzen der Reaktions-Komponenten bilden sich sovieler Zersetzungsprodukte, daß sie beim Umkrystallisierungs-Versuch aus Alkohol, Aceton, Benzol die Ausscheidung verhindern. In einem solchen Falle führte nur Umkrystallisieren aus Äthylacetat zum Ziel. Die Ausbeute läßt aber auch dann zu wünschen übrig.

Die Substanz löst sich überaus leicht in Wasser und ist daraus durch starke Salzsäure aussalzbar. Einwirkung von Kalilauge erzeugt schon in der Kälte Pyridin-Geruch. Auffallend ist, daß dieses Pyridin-Salz durch Kochen in Eisessig, worin es sich löst, in keiner Weise verändert wird, wie dies die folgenden Analysen zeigen. Die hierbei auskrystallisierende Substanz hatte allerdings ihr Aussehen geändert: es waren nunmehr hellgraugrüne, glasglänzende Blättchen.

3.873 mg Sbst.: 8.127 mg CO_2 , 1.869 mg H_2O . — 8.380 mg Sbst.: 0.330 ccm N (23°, 750 mm).

Gef. C 57.23, H 5.40, N 4.48.

Für die Konstitutions-Ermittlung dieses Körpers war die Verseifung mittels Salzsäure von ausschlaggebender Bedeutung. 1 g Pyridin-Salz wurde in 15 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Das Erhitzen führte ich so lange durch, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr nachzuweisen war. Durch Ausäthern konnte ich Glutaconsäure vom Schmp. 130° isolieren.

4.692 mg Sbst.: 7.912 mg CO_2 , 2.040 mg H_2O .

$C_5H_6O_4$. Ber. C 46.14, H 4.65. Gef. C 45.99, H 4.86.

Der Misch-Schmp. mit Glutaconsäure, die ich zum Vergleich aus Dicarboxy-glutaconsäure-ester dargestellt hatte, ergab keine Depression.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

3. Ossian Aschan: Über die Produkte der Chlor- und Brom-Addition an Pinen und deren Entchlorung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 3. November 1927.)

Die so häufig als Vorlesungsversuch verwendete Einwirkung von Chlor auf Pinen läßt zugleich die schwere Regulierbarkeit des primären Additions-Vorganges hervortreten. Es gelang mir jedoch, vor einigen Jahren¹⁾ den Nachweis zu führen, daß unter Umständen 1 Mol. des Halogens von Pinen aufgenommen wird, wobei ein bei 173—174° ohne Zersetzung schmelzendes, in großen, stark lichtbrechenden Körnern krystallisierendes Dichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, auftritt. Der Körper erwies sich als gesättigt und gegen die meisten auf alicyclische Chlorverbindungen einwirkenden Reagenzien sehr beständig.

¹⁾ Finska Vet.-Soc. Förhandl. 57, A, Nr. 29 [1915].