

Eine Bildungsweise von Dimethylpyron

von

Zd. H. Skraup und J. Priglinger.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

Der eine von uns hat versucht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Casein bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure eine Aufspaltung und gleichzeitig Acetylierung zu erzielen, wobei möglicherweise die Isolierung der acetylierten Abbauprodukte leichter sein konnte als die der nicht acetylierten.

Es gelang relativ leicht, eine gut krystallisierte Substanz zu erhalten, die sich aber als frei von Stickstoff und von Schwefelsäure erwies und von der festzustellen war, daß sie auch aus dem Anhydrid und der Schwefelsäure bei Ausschluß von Casein entsteht, die aber andererseits im käuflichen Anhydrid nicht als Verunreinigung vorhanden ist, die also tatsächlich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht. Wir haben bei gemeinschaftlicher Untersuchung festgestellt, daß die fragliche Verbindung, von welcher aus dem Anhydrid etwa 4% rohe und 2% ganz reine Substanz erhältlich ist, das längstbekannte 2,6-Dimethylpyron ist.

Die Substanz ist im käuflichen Essigsäureanhydrid nicht nachweisbar. Sie entsteht in derselben Menge, wenn jenes sorgfältig durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt wird, aus jeder einzelnen Fraktion und wird auch aus dem käuflichen homologenfreien Anhydrid erhalten. Sie entsteht in nachweisbaren Mengen, wenn Acetylchlorid, ganz wasser-

freie Essigsäure und Schwefelsäure erhitzt werden. Sie entsteht auch beim Erhitzen von Anhydrid mit Phosphorpentoxyd, die Ausbeute ist aber schlechter. Dagegen liefert wasserfreie Essigsäure, mit Schwefelsäure erhitzt, das Pyronderivat nicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach entstehen homologe Verbindungen aus homologen Fettsäuren, beziehlich deren Anhydriden. So erhielten wir dem Dimethylpyron ähnliche Krystalle durch Erhitzen von Isovaleriansäureanhydrid mit Schwefelsäure, aber in höchst geringen Mengen und in noch schlechterer Ausbeute, als ein Gemenge von Isovaleriansäure, ihrem Chlorid und Schwefelsäure erhitzt wurde.

Äthylacetat wurde unter ganz ähnlichen Verhältnissen nur zum geringen Teile von Schwefelsäure verändert und gab auch nicht die Spur einer dem Dimethylpyron ähnlichen Substanz.

Bemerkenswert ist, daß, wenn von dem erhitzten Gemisch von Anhydrid und Schwefelsäure nach Beendigung der Reaktion im Vakuum abdestilliert wird, kein Anhydrid, sondern reine Essigsäure übergeht, während aus dem Gemisch von Anhydrid und Pentoxyd viel unverändertes Anhydrid abdestilliert und keine Essigsäure.

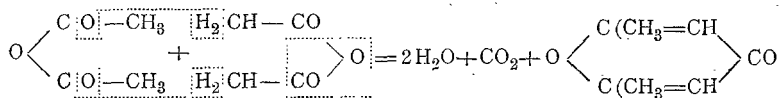
Unser Dimethylpyron gab, mit Ammoniak erhitzt, eine stickstoffhaltige, basische Substanz, welche in allen Stücken mit dem Lutidon übereinstimmte, das Feist¹ aus dem Dimethylpyron nicht darzustellen vermochte, sondern erst dadurch, daß er dieses in Diacetylaceton überführte und dieses dann mit Ammoniak in Reaktion brachte.

Da, wie wir fanden, das käufliche Dimethylpyron ebenso leicht in Lutidon übergeführt werden kann als unser aus dem Essigsäureanhydrid erhaltenes Präparat, dürften die Feist'schen Angaben auf einem Versehen beruhen.

Nachdem Acetylierungen mit Hilfe von Anhydrid und Schwefelsäure häufig ausgeführt werden und da als Nebenprodukt Dimethylpyron entstehen kann, dürfte unsere Mitteilung manche Fachgenossen von ergebnislosen Nachforschungen abhalten.

¹ Annalen, 257, 273 (1890).

Die Entstehung des Dimethylpyrons läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



Es ist aber fraglich, ob dieses Schema den Reaktionsverlauf wirklich ausdrückt. Aller Wahrscheinlichkeit nach entstehen intermediäre Produkte, und da diese vielerlei Art sein können und wir für keine Art bestimmtere Anhaltspunkte gewonnen haben, unterlassen wir weitere theoretische Betrachtungen.

Experimenteller Teil.

Die Versuche, bei welchen Casein, mit Anhydrid und Schwefelsäure erhitzt, Dimethylpyron geliefert haben, wurden im wesentlichen gerade so ausgeführt wie die mit Weglassung des Caseins. Wir gehen auf sie deshalb weiter nicht ein.

Das Dimethylpyron wird erhalten, wenn 95 g Anhydrid mit 20 *cm*³ Schwefelsäure gemischt und, nachdem die Reaktion schwächer geworden ist, 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht werden. Es tritt starke Bräunung und Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Hierauf wird im Vakuum destilliert, solange etwas übergeht. Man erhält so etwa 60 g einer bei 119° siedenden Flüssigkeit, die auch alle anderen Eigenschaften der Essigsäure zeigt. Der Destillationsrückstand wird in einer gesättigten Ammonsulfatlösung aufgelöst, wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und nach dem Filtrieren von kohligen Abscheidungen zu wiederholten Malen mit Essigäther oder besser noch mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der Auszüge hinterbleibt ein Sirup (etwa 4 g), der bald krystallisiert. Die Krystalle werden aus einem der genannten Lösungsmittel leicht ganz farblos erhalten, schmelzen bei 132 bis 133° und zeigen die Löslichkeitsverhältnisse des Dimethylpyrons. Am raschesten können sie durch Sublimation rein erhalten werden. Die Substanz sublimiert, wie Feist angibt, schon bei Wasserbadwärme, schmeckt bitter, entwickelt erhitzt kratzende Dämpfe und wird

aus der wässrigen Lösung durch konzentriertes Alkali gefällt. Die wässrige Lösung, mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung vermischt, scheidet ein Pikrat vom Schmelzpunkt 101 bis 102° ab. Die früher erwähnten kohligen Abscheidungen, in Wasser gelöst und mit Benzol geschüttelt, geben an dieses nichts ab.

Die Elementaranalysen haben wegen der Flüchtigkeit der Substanz anfänglich Schwierigkeiten bereitet.

- I. 0·2050 g Substanz gaben 0·5147 g CO₂ und 0·1195 g H₂O.
 II. 0·2142 g Substanz gaben 0·5312 g CO₂ und 0·1296 g H₂O.
 III. 0·2126 g Substanz gaben 0·5285 g CO₂ und 0·1084 g H₂O.
 IV. 0·2600 g Substanz gaben 0·6441 g CO₂ und 0·1308 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	C ₇ H ₈ O ₂
C	68·47	67·63	67·80	67·56	67·74
H	6·52	6·78	5·70	5·64	6·44

Die Substanz erwies sich frei von Stickstoff und von Schwefel (nach Carius und durch Erhitzen mit Soda und Quecksilberoxyd).

Dieselbe Substanz erhielten wir aus dem gewöhnlichen käuflichen Anhydrid, als wir 1 kg in neun Fraktionen à 100 g auffingen, welche zwischen 133 und 136°, 136 und 137·5°, 137·5 und 138°, 138°, 138 und 138·5°, 138·5 und 139°, 139°, 139 und 141° übergingen. Jede einzelne, der Reaktion mit Schwefelsäure unterzogen, gab ebenso viel Pyron (1·1 g) wie die andere.

Dieselbe Ausbeute erhielten wir bei Anwendung von homologenfreiem Anhydrid, bezogen von Kahlbaum.

Dagegen konnte das Pyron nicht erhalten werden, als Anhydrid mit Eiswasser zersetzt und, mit Ammonsulfat gesättigt, mit Essigäther ausgezogen wurde.

Das Dimethylpyron entsteht, wie schon erwähnt worden ist, beim Erhitzen von Anhydrid mit Phosphorpentoxyd. Als in 100 g Anhydrid 40 g Pentoxyd eingetragen wurden, trat sofort Erwärmung und Verkohlung ein. Nach einstündigem

Erhitzen war die Masse steinhart geworden. Nach dem Auskochen mit Wasser und Sättigen mit Ammonsulfat ging in das Benzol ein Öl über, das nach einigen Tagen krystallisierte. Die Krystalle, umsublimiert, zeigten den Schmelzpunkt 132° .

Beim Eintragen von 10 g Pentoxyd in 100 g Anhydrid war die Reaktion weniger lebhaft. Doch auch hier ballte sich das Pentoxyd in feste Klumpen. Ein großer Teil blieb flüssig und zeigte, vorerst im Vakuum überdestilliert, den Siedepunkt 133 bis 139° war also im wesentlichen unverändertes Anhydrid. Auch hier war Dimethylpyron nachweisbar, aber auch nur in sehr geringer Menge.

Gleichfalls recht gering ist die Ausbeute, wenn Acetylchlorid mit durch Ausfrieren gereinigtem Eisessig reagiert. 57 g Chlorid, 45 g Eisessig und 20 cm^3 Schwefelsäure, zum Kochen erhitzt (Ölbad), gaben 0·8 g Rohdimethylpyron. Abänderungen erhöhten die Ausbeute nicht. Noch schlechter waren die Ergebnisse bei Versuchen, Homologe des Dimethylpyrons aus anderen Anhydriden, beziehlich Chloriden darzustellen. 50 g Isovaleriansäure, mit 50 g ihres Chlorides und 20 cm^3 Schwefelsäure 4 Stunden am Ölbad erhitzt (schon beim Mischen tritt Erwärmung ein), gaben bei analoger Verarbeitung keine durch Benzol ausschüttelbare Substanz und, als die Reaktion mit dem Anhydrid der Valeriansäure versucht wurde, waren nur Spuren von Krystallen zu erhalten.

Wie schon erwähnt, läßt sich das Dimethylpyron glatt und leicht in das Lutidon überführen.

3 g wurden in wenig Wasser gelöst, dieses mit Ammoniakgas gesättigt und dann im verschlossenen Rohr 8 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Rohr öffnete sich fast ohne Druckäußerung und der farblose Rohrinhalt, am Wasserbad eingedampft, erstarrte zu einem Krystallbrei von mehr wie 3 g.

Die Substanz, aus Wasser umkrystallisiert, hatte die Zusammensetzung des Lutidons, den Schmelzpunkt 225° und bildet große farblose Krystalle.

- I. 0·1887 g Substanz gaben $0\cdot4724 \text{ g CO}_2$ und $0\cdot1225 \text{ g H}_2\text{O}$.
- II. 0·2060 g Substanz gaben $0\cdot5125 \text{ g CO}_2$ und $0\cdot1464 \text{ g H}_2\text{O}$.
- III. 0·1404 g Substanz gaben $15\cdot1 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 22° und 747 mm Druck.
- IV. 0·1660 g Substanz gaben $17\cdot6 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 20° und 737 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für Lasidon
	I	II	III	IV	
C.....	68·28	67·85	—	—	68·29
H.....	7·26	7·90	—	—	7·32
N.....	—	—	11·93	11·38	11·38

Das Chloroplatinat, welches große orangegelbe Krystalle bildet, zeigte den Schmelzpunkt 214° und gab die richtigen Werte.

- I. 0·1702 g Substanz gaben 0·1612 g CO₂ und 0·0462 g H₂O.
 II. 0·1790 g Substanz gaben 0·0534 g Pt.
 III. 0·1949 g Substanz gaben 0·0571 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C.....	25·83	—	—	25·66
H.....	3·03	—	—	3·05
Pt.....	—	29·83	29·3	29·67

Da Feist angibt, daß er das Dimethylpyron nicht direkt in das Lutidon verwandeln konnte, sondern erst den durch Ringöffnung entstehenden Diacetylaceton, haben wir das käufliche Dimethylpyron, das in Schmelzpunkt, Zusammensetzung und allen anderen Eigenschaften mit unserem Präparat übereinstimmt, mit starkem Ammoniak erhitzt. Der Versuch verlief genau so wie der früher beschriebene.

Die erhaltene Substanz war auch hier stickstoffhaltig und in jeder Beziehung mit dem Lutidon identisch.

- I. 0·1758 g Substanz gaben 0·440 g CO₂ und 0·1102 g H₂O.
 II. 0·2075 g Substanz gaben 0·5211 g CO₂ und 0·1367 g H₂O.
 III. 0·1525 g Substanz gaben 14·8 cm³ bei 17° und 754 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C.....	68·32	68·49	—	68·29
H.....	7·01	7·37	—	7·32
N.....	—	—	11·12	11·38

Auch das Platinsalz gab die richtigen Werte.

I. 0·1615 g Substanz gaben 0·1531 g CO₂, 0·0461 g H₂O und 0·0485 g Pt.

II. 0·0614 g Substanz gaben 0·0183 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	25·85	—	25·66
H	3·19	—	3·05
Pt.....	30·00	29·80	29·67

Wenn man unsere Beobachtungen und die von ihnen abweichende Angaben von Feist gegenüberhält, dürfte anzunehmen sein, daß das Dimethylpyron in das Lutidon etwas schwerer übergeht als das Diacetylaceton, der geschlossene Ring also mehr Widerstand leistet als die offene Kette.