

Das Parachlordinmethylanilin bildet schöne, grosse, glänzende, flache Nadeln, die in Alkohol, Benzol, Aether löslich, in Wasser unlöslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 35.5° ; der Siedepunkt bei $230-231^{\circ}$. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	61.74	61.47 pCt.
H	6.43	6.67 »
Cl	22.82	22.99 »

Das salzsäure Salz bildet einen schwer krystallisirbaren Syrup. Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz erscheint in Form mikroskopischer, zusammenhängender Prismen. Das Platindoppelsatz stellt schöne goldgelbe Prismen dar von der Zusammensetzung

$(C_6H_4 \cdot Cl \cdot N(CH_3)_2 HCl)_2 PtCl_4$.	
Berechnet	Gefunden
Pt 26.97	26.60 pCt.

Das Nitrosoparachlordinmethylanilin, dargestellt wie die oben erwähnte Orthoverbindung, ist nur von sehr schwach basischer Natur. Die Analyse ergab:

Berechnet	Gef. für C_6H_3	NO
		Cl
Cl 19.21		$N(CH_3)_2$

Cl 18.99 pCt.

Das Nitrosoparachlordinmethylanilin bildet prachtvolle orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 56° . Es ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin mit gelber Farbe löslich.

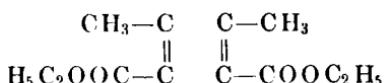
33. M. Conrad und M. Guthzeit: Beiträge zur Kenntniss des Dimethylpyrondicarbonsäureesters.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester entsteht der Ester einer zweibasischen Säure, die wir in unserer ersten Mittheilung¹⁾ als Dehydrocarbonyldiacetessigsäure oder als Carbonyldehydracetessäure bezeichneten. Nach der von uns aufgestellten Formel:

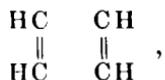
¹⁾ Diese Berichte XIX, 22.

O



CO

ist dieser Ester ein Derivat des Körpers
O



CO

für welchen Haitinger und Lieben¹⁾ den Namen »Pyron« in Vorschlag gebracht haben. Wir wollen demgemäß obiges Product in Zukunft nunmehr als 2.6-Dimethyl-3.5-Pyrondicarbonsäure-ester ansprechen.

Der Dimethylpyrondicarbonsäureester schmilzt bei 80° und ist in Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, ferner in Benzol, Alkohol und Aether besonders in der Wärme leicht löslich. Die neutrale wässerige Lösung, die bei 20° auf 100 Theile Wasser 0.8 Theile Ester enthält, wird beim Kochen alsbald sauer. Für die Beurtheilung der Constitution dieses Esters und seiner nahen Beziehungen zur 2.6-Pyrondicarbonsäure und zur 2.6-Dimethyl-3-Pyronmonocarbon-säure resp. zur Chelidonsäure und Dehydracetösäure schien uns das Studium des qualitativen und quantitativen Verlaufes der Zersetzung durch Basen besonders geeignet zu sein.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Esters mit Kalilauge, so entsteht sofort eine gelbrothe Färbung, die nach kurzem Erhitzen grösstenteils wieder verschwindet. Wird die Lösung alsdann neutralisiert, so färbt sie sich wahrscheinlich in Folge zurück gebildeten Acetessigesters mit Eisenchlorid kirschroth.

Zur genauen Ermittelung der Spaltungsproducte studirten wir die Verseifung des Esters mit Barytwasser. 1 g Ester wurde mit 100 g Barytwasser, die nach titrimetrischer Bestimmung 2.90 g wasserfreies Baryumhydroxyd enthielten, in einem mit Rückflusskühler verbundenen vor Luftzutritt geschützten Kolben erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelblich, wurde aber unter Abscheidung eines weissen Niederschlages alsbald wieder farblos. Nach sechsständigem Kochen destillirten wir 27 cem ab und prüften dieselben nach der schönen Methode von Krämer²⁾ auf ihren Gehalt an Aceton. Nach dem Durchschnitt

¹⁾ Monatshefte 6, 283.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1000.

mehrerer Bestimmungen waren im Ganzen 0.08 g Aceton übergegangen. Ein weiteres Destillat erwies sich frei von Aceton.

Den nach dem Abdestilliren des Acetons verbleibenden Rückstand versetzten wir mit Normalschwefelsäure bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinreaction. Es waren hierzu 12.6 cem Normalsäure erforderlich, woraus sich ergiebt, dass zur Verseifung 1.83 g Baryumhydroxyd verbraucht wurden. — Wir fügten nun eine bestimmte Quantität Schwefelsäure im Ueberschuss zu, kochten längere Zeit am Rückflusskühler und neutralisirten dann wieder mit einer abgewogenen Menge Barytlösung. Auf diese Weise fanden wir das entstandene Baryumcarbonat als 0.857 g betragend. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte, heisse Lösung wurde jetzt auf dem Wasserbade eingeengt und dadurch ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Baryumsalz (im Ganzen 0.17 g) zur Abscheidung gebracht. Nach der Analyse lag hier malonsaures Baryum vor.

Theorie	Versuch
für $C_3H_2O_4Ba + 2aq$	
Ba 53.30	53.02 pCt.

Aus diesem Baryumsalz konnte eine krystallinische Säure isolirt werden, die bei 132° schmolz und dabei gleichzeitig Kohlensäure entwickelte, wodurch sie sich thatsächlich als Malonsäure erwies. —

Die von Baryummalonat abfiltrirte Lösung gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser löste und daraus beim Erkalten in langen, biegsamen, glänzenden Nadeln kry stallisierte. Die Analyse stimmte für Silberacetat (Ag berechnet 64.82, gefunden 64.70 pCt.).

Oxalsäure, die neben Aceton als einzige Säure bei der Spaltung der Chelidonsäure auftritt und wohl ein Zersetzungsp product aller Orthopyroncarbonsäuren sein dürfte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Der von uns im Obigen constatirte Zerfall des Dimethylpyrondicarbonsäureesters entspricht vollständig demjenigen der Dehydracetsäure.

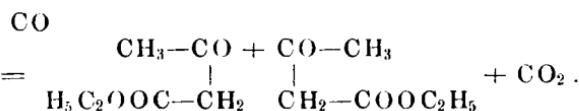
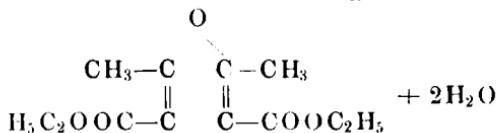
Oppenheim und Precht¹⁾ haben gefunden, dass beim Erhitzen der Dehydracetsäure mit Basen Aceton, Essigsäure und Kohlensäure entsteht.

Später hat Wislicenus²⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass hierbei auch Malonsäure auftritt, und dass mit der Stärke der Barytlösung die Menge der abgespaltenen Kohlensäure in demselben Verhältniss abnimmt, wie die Malonsäure zunimmt. In ähnlicher Weise verhält sich auch unser Dimethylpyrondicarbonsäureester. Sein Zerfall dürfte zunächst nach folgenden zwei Gleichungen erfolgen:

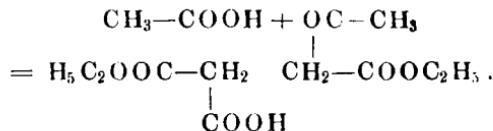
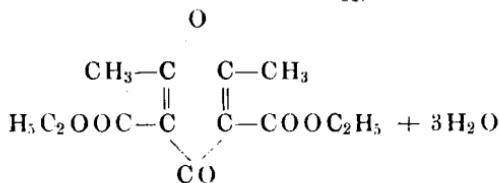
¹⁾ Diese Berichte IX, 323.

²⁾ Berichte der chem. Gesellschaft zu Würzburg 17, 16.

I.



II.



Selbstverständlich werden diese ersten Zersetzungspredkte durch Barytwasser in bekannter Weise weiter verändert.

34. M. Conrad und M. Guthzeit: Einwirkung von Ammoniak und primären Aminbasen auf Dimethylpyrondicarbonsäureester. [Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.] (Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vermischt man die warme alkoholische Lösung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten und nach dem Verdunsten des Alkohols der Lutidondicarbonsäureester aus und ist nach einmaligem Umkristallisiren aus kochendem Weingeist vollkommen rein zu erhalten¹⁾. Da bei der Analysenangabe in unserer ersten Mittheilung ein Druckfehler sich befindet, wollen wir hier die betreffenden Zahlen nochmals anführen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 24.