

im Laboratorium der Universität und der K. Akademie der Wissenschaften weitergeführt worden.

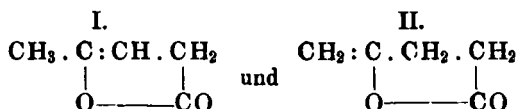
Versuche in gleicher Weise mit anderen ungesättigten Säuren werden, wie mir von Hrn. Prof. Fittig mitgetheilt worden ist, gegenwärtig in dessen Laboratorium vorgenommen.

## 92. Ludwig Wolff: Ueber $\beta$ -Bromlävulinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass die Lävulinsäure bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in zwei ungesättigte, metamere Lactone,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Angelicalacton, übergeht, für welche die Constitution



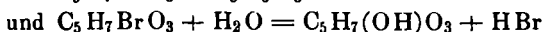
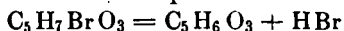
abgeleitet wurde; es blieb jedoch unbestimmt, welche der beiden Formeln dem  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Lacton zukommt. Diese Frage lässt sich nun lösen, sobald die Stellung des Broms in der aus  $\alpha$ -Angelicalacton leicht erhältlichen Monobromlävulinsäure ermittelt ist, da Formel I zu einer  $\beta$ -, Formel II zu einer  $\delta$ -Bromlävulinsäure führen muss, und ich habe deshalb das Verhalten der gebromten Säuren gegen kohlensaures Natrium, Wasser, Ammoniak und Anilin untersucht. —

Zu den Versuchen diente Bromlävulinsäure, die ich theils nach dem früher angegebenen Verfahren aus  $\alpha$ -Angelicalactonbromür und Wasser, theils direct aus Lävulinsäure und Brom dargestellt habe, indem ich auf die einige Grad unter Null abgekühlte Lösung von 3 Theilen Lävulinsäure in 12 Theilen conc. Salzsäure sehr langsam 4 Theile Brom eintropfen liess. Nach 2—3stündigem Stehen giesst man die farblose Flüssigkeit in Wasser, filtrirt von event. gebildeter Dibromlävulinsäure ab und zieht mit Aether aus. Die hellgelb gefärbte ölige Säure erstarrt bald über Schwefelsäure und wird mehrmals aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 59°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

# I. Verhalten gegen kohlensaures Natrium.

Bringt man die Säure mit kohlensaurer Natriumlösung im Verhältniss gleicher Moleküle zusammen, so entwickelt sich auch nach erreichter Sättigung schon bei gewöhnlicher Temperatur stets Kohlensäure, und nach 3—4 Tagen erhält man eine schwach alkalische Lösung, die nahezu alles Brom in Form von Bromnatrium enthält; rascher vollzieht sich die Umsetzung beim Erwärmen auf 60—70°, und es entstehen dabei entsprechend den Gleichungen:



zwei neue Verbindungen: die gut krystallisirte Acetacrylsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ , welche der angesäuerten Flüssigkeit mittelst Aether leicht entzogen werden kann<sup>1)</sup>, und eine ölige, mittelst Aether nur schwer extrahirbare Säure, die ich für Hydroxylävlinsäure halte.

1. Die Acetacrylsäure bildet in Aether und Alkohol leicht lösliche, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 125 bis 125.5°; von kaltem Wasser und Chloroform wird sie weniger leicht aufgenommen.

Das Calciumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca}$  stellt in Wasser leicht lösliche Würzchen dar, das Silbersalz  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ag}$  krystallisirt aus heissem Wasser in sternförmig gruppirten Nadelchen, das Zinksalz  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn}$  ist amorph.

Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, ferner mit Brom zu  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromlävlinsäure, welche nach der Analyse die Formel  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_3$  besitzt und mit der schon bekannten  $\beta$ -Dibromlävlinsäure isomer ist. Sie krystallisirt aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Benzol in weissen, starkglänzenden Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 107 bis 108° gefunden wurde; in Aether, Alkohol und heissem Benzol ist sie sehr leicht löslich, schwer in Wasser und Schwefelkohlenstoff. Durch alkalische Lösungen wird die Säure vollständig zersetzt.

2. Hydroxylävlinsäure. Neben Acetacrylsäure entsteht in überwiegender Menge eine hellgelb gefärbte, ölige, äusserst reactionsfähige Säure, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst, von den übrigen Lösungsmitteln aber nur spärlich aufgenommen wird. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer, reducirt alkalische Silberlösung und giebt beim Erwärmen mit Ammoniak die gleichen Producte wie Bromlävlinsäure (s. u.), nämlich die Base  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$  neben zwei

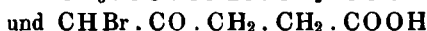
<sup>1)</sup> Die Ausbeute an Acetacrylsäure ist hierbei sehr gering und wird durch Kochen von Bromlävlinsäure mit Wasser nicht erheblich vergrössert, dagegen werden 30—40 pCt. der Theorie erhalten, wenn man die wässerige Lösung des Natriumsalzes einige Minuten kocht, die beim Erkalten ausfallende Bromlävlinsäure mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt, wieder kocht u. s. f., bis schliesslich die Lösung alkalisch bleibt.

anderen nicht näher untersuchten Verbindungen; ähnlich wirkt Phenylhydrazin auf die Säure ein, wobei eine sauerstofffreie Base vom Schmelzpunkt  $244^{\circ}$  entsteht.

Die bis jetzt untersuchten Salze (K, Ca, Ba, Zn, Ag) sind leider sämtlich amorph und leicht zersetzlich, indem sie, wie auch die freie Säure, beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen gegen  $100^{\circ}$  unter Kohlensäureabspaltung verharzen.

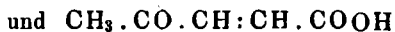
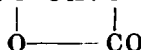
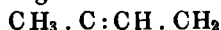
Nur das in absolutem Alkohol schwer lösliche Zinksalz  $(C_5H_6(OH)O_3)_2Zn$  konnte ich bis jetzt der Analyse unterwerfen; die so gefundenen Werthe im Verein mit der Bildungsweise und den physikalischen und chemischen Eigenschaften machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Säure als Hydroxylävlinsäure aufzufassen ist, doch hoffe ich noch weitere Anhaltspunkte für diese Auffassung beibringen zu können.

Aus der Bildung der Acetacrylsäure, welche durch Abspaltung von 1 Molekül Bromwasserstoff aus 1 Molekül Bromlävlinsäure entstanden und als ungesättigte Ketonsäure charakterisirt ist, ergibt sich, dass die gebromte Säure als  $\beta$ -Bromlävlinsäure bezeichnet werden muss, da von den für sie bisher zulässigen Formeln:



nur die erstere den Verhältnissen Rechnung trägt.<sup>1)</sup>

$\alpha$ -Angelicalacton und Acetacrylsäure finden dann in den Formeln:



ihren richtigen Ausdruck.

## II. Verhalten gegen Ammoniak.

Bei der Oxydation von Hydroxylävlinsäure mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung erhielt ich neben Essigsäure und anderen Producten eine Base  $C_8H_{12}N_2$  vom Schmelzpunkt  $86^{\circ}$ , die jedoch, wie

<sup>1)</sup> Der von Conrad entdeckte Monobromlävlinsäureäthylester, welcher wiederholt zu synthetischen Versuchen benutzt wurde, ohne dass es gelang, die Constitution mit Sicherheit zu ermitteln, leitet sich, wie der folgende Versuch zeigt, von der  $\beta$ -Bromlävlinsäure ab. Beim mehrstündigen Kochen von 1 Theil des Esters mit 12 Theilen Wasser am Rückflusskühler entweicht Kohlensäure, und es entsteht eine homogene Flüssigkeit, welche die Zersetzungsproducte der  $\beta$ -Bromlävlinsäure: Acetacrylsäure und Hydroxylävlinsäure enthält. Unterbricht man aber die Reaction, bevor aller Ester zersetzt ist, so lassen sich aus der filtrirten Flüssigkeit hübsche Krystalle gewinnen, welche bei  $59^{\circ}$  schmelzen und alle Eigenschaften der  $\beta$ -Bromlävlinsäure besitzen; in letzterem Falle hat also einfach Verseifung stattgefunden.

weitere Versuche zeigten, blos der Einwirkung des Ammoniaks auf die Säure ihre Entstehung verdankt und einfacher direct aus  $\beta$ -Brom-lävulinsäure erhalten werden kann.

Beide Säuren werden beim 6 bis 8stündigem Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak auf 110 bis 120° in gleicher Weise verändert: Als Hauptproduct entsteht, entsprechend den Gleichungen:



Die obige Base, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und deshalb von einer nebenbei entstehenden nicht flüchtigen Base (Schmelzpunkt 202°) sowie einer stickstoffhaltigen Säure (Schmelzpunkt 154°) leicht getrennt werden kann. Die flüchtige Base ist identisch mit dem Dimethylketin, welches Gutknecht<sup>1)</sup> und Treadwell<sup>2)</sup> durch Reduction von Isonitrosomethylaceton erhalten haben.

Aus heissem Wasser krystallisirt die Verbindung in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche nach der Analyse die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  haben; dieses Hydrat schmilzt unregelmässig von 74 bis 77° unter theilweisem Verlust des Krystallwassers, besitzt wegen seiner ausserordentlichen Flüchtigkeit einen intensiven charakteristischen Geruch und verwandelt sich im Exsiccator unter Abgabe des Krystallwassers alsbald in spröde, glänzende Prismen, die sich an der Luft rasch in das Hydrat zurückverwandeln. Die wasserfreie Base schmilzt constant bei 86°, siedet ohne jede Zersetzung bei 190° und hat zufolge mehrerer Analysen und Dampfdichtebestimmungen die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ .

Von Aether, Alkohol u. s. w. wird sie leicht aufgenommen und giebt mit heissem Wasser völlig neutral reagirende Lösungen, die beim Erkalten gern übersättigt bleiben, um dann ganz plötzlich das Hydrat abzuscheiden.

Die Verbindung hat den Charakter einer schwachen zweisäurigen Base, welche mit verdünnten Säuren 2 Reihen sauer reagirender Salze liefert, die sich leicht dissociiren und schon mit Ammoniak zersetzt werden.

Analysirt wurden bis jetzt das salzsaure Salz  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches sich in Wasser und Alkohol leicht löst und in wasserfreiem Zustande bei 91° schmilzt; diesem Salz entspricht die aus heissem Wasser in rothen, glänzenden Nadeln krystallisirende Doppelverbindung  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ , welche beim Kochen mit Wasser sich unter Abscheidung von freier Base zersetzt.

Fällt man die salzsaure Lösung der Base direct mit Platinchlorid, so erhält man die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2291; XIII, 1116.

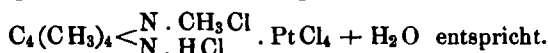
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1469.

orangerothern, glänzenden Nadeln, die bereits Gutknecht und Treadwell in reinem Zustande unter Händen hatten.

Dass man es hier mit einer tertiären Base zu thun hat, folgt aus ihrem indifferenten Verhalten gegen salpetrige Säure und Benzoylchlorid (bei 130°), ganz besonders aber aus der leichten Bildung eines Jodürs der Ammoniumbase, wenn man die Verbindung mit Jodmethyl einige Stunden auf 100° erhitzt.

Das Jodür ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich und bildet, aus Wasser krystallisirt, hellgelbe Nadelchen von der Formel  $C_8H_{12}N_2 \cdot CH_3J + 2H_2O$ , welche über Schwefelsäure in die wasserfreie, citronengelbe Verbindung übergehen; letztere schmilzt bei 216° unter Zersetzung in die Componenten.

Durch Schütteln des Jodürs mit Chlorsilber wurde das Chlorid in weissen, bei circa 105° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und mit Platinchlorid ein aus heissem Wasser in orangerothern Pyramiden krystallisirendes Platinsalz geben, dem zu folge einer Platinbestimmung die Zusammensetzung



Weitere Aufschlüsse über die Constitution des Dimethylketins wurden bei der Oxydation mit Kaliumpermagnat gewonnen.

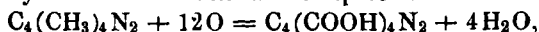
Während in saurer Lösung hauptsächlich Essigsäure, Kohlensäure und Ammoniak entstehen, verläuft die Oxydation in alkalischer Lösung viel gemässiger, und man erhält je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen verschiedene gut krystallisirte Säuren, deren Untersuchung mich gegenwärtig beschäftigt.

Bis jetzt gelang es mir, eine vierbasische Säuren in fast reinem Zustande zu isoliren, deren Zusammensetzung sich nach der Analyse des in heissem Wasser sehr schwer löslichen sauren Silbersalzes,



durch die Formel  $C_4(COOH)_4N_2$  ausdrücken lässt.

Die Oxydation verlief demnach entsprechend der Gleichung:



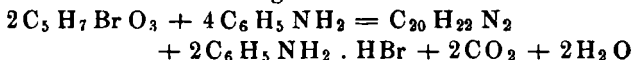
wodurch die Existenz von 4 Methylgruppen im Dimethylketin nachgewiesen ist.

### III. Verhalten gegen Anilin.

Um die im vorangehenden Kapitel beschriebene Reaction zu verallgemeinern und gleichzeitig weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Reactionsverlaufs zu gewinnen, habe ich an Stelle des Ammoniaks Anilin genommen.

Erwärmt man ein Gemisch von 1 Theil Säure und 3 Theilen Anilin vorsichtig im Wasserbad und trägt Sorge, dass die Temperatur

des Productes nicht über 100° steigt, so bräunt sich die Masse unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und scheidet beim Erkalten Krystalle von bromwasserstoffsäurem Anilin und einer Base  $C_{20}H_{22}N_2$  ab, deren Bildung sich durch die Gleichung



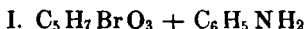
ausdrücken lässt.

Neben dieser Base, deren Ausbeute 65—75 pCt. der Theorie beträgt, entstehen noch harzige Producte und eine sehr kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Verbindung, die den Geruch der Carbylamine besitzt.

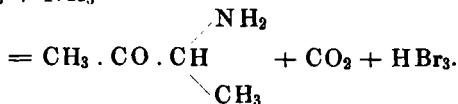
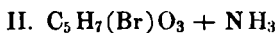
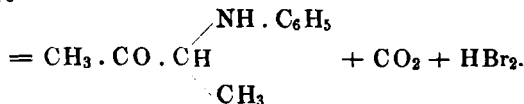
Zur Isolirung der Base wird das Product mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die restirenden harzigen Krystalle mit Wasserdämpfen übergetrieben; durch 1—2maliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper in atlasglänzenden, weissen Blättern, die bei 107—108° schmelzen und sich am Lichte leicht gelb färben. Der Siedepunkt liegt bei 281°. In Aether, Chloroform und siedendem Alkohol ist die Verbindung leicht, in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure nahezu unlöslich; concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure nimmt sie zwar mit Leichtigkeit auf, doch wird sie durch Wasser unverändert ausgefällt.

Die mitgetheilten Versuche gestatten einen Einblick in die Constitution der beschriebenen Basen, deren Bildung sich folgendermaassen veranschaulichen lässt:

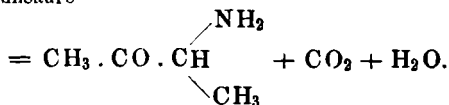
1. Unter Abspaltung von Kohlensäure und Austritt von Bromwasserstoff resp. Wasser entstehen Amidoketone<sup>1)</sup>:



Bromlävulin-  
säure

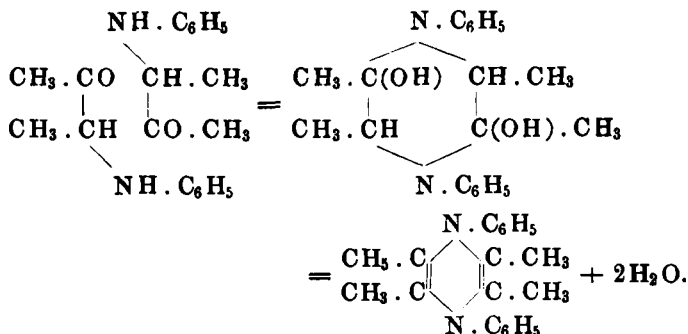


Hydroxylävulinsäure

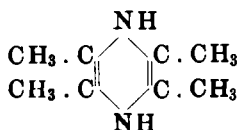


<sup>1)</sup> Vergl. Möhlan, diese Berichte XV, 2466 und Cloëz, Ann. chim. phys. (6), 9, 159.

2. Es findet Condensation zweier Moleküle dieser intermediären Producte unter Abgabe von Wasser statt:

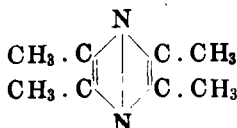


In gleicher Weise giebt auch das nach Gleichung II und III erhaltene Amidoketon einen Körper von der Formel



welcher

3. die zwei Imidwasserstoffatome abspaltet und sich in das Dimethylketin



verwandelt.

Ueber das Schicksal des austretenden Wasserstoffs vermag ich nichts bestimmtes anzugeben; offenbar wird derselbe zu weiteren Reductionen verwendet, da er weder als solcher entwickelt wird, noch dem Sauerstoff der Luft dabei eine Rolle zukommt.

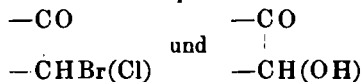
Die gegebenen Schemata tragen der tertiären Natur der Basen, der Existenz von 4 Methylgruppen, sowie der von Treadwell aufgefundenen Thatsache Rechnung, dass die Ketine Brom zu addiren vermögen; ähnliche Formeln, wie sie Wleügel<sup>1)</sup> und Oeconomides<sup>2)</sup> vermuthet haben, sind mit den gefundenen Thatsachen nur schwer in Einklang zu bringen.

Die im Vorhergehenden besprochene Reaction scheint allgemeiner Natur zu sein, denn seit Jahren ist eine Anzahl, den erwähnten Basen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1056.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2524.

homologer Verbindungen bekannt, welche der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminbasen auf Körper mit den Gruppen



ihre Entstehung verdanken.

Es gehören hierher das aus Benzoin und Ammoniak erhaltliche Benzoinimid von Erdmann<sup>1)</sup>, für das von Japp und Wilson<sup>2)</sup> die Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}N_2$  festgestellt wurde, das Isoindol  $C_{16}H_{12}N_2$ , welches Staedel<sup>3)</sup> aus Brom- und Chloracetophenon mittelst Ammoniak gewonnen hat\*), ferner das Diphenyldiisindol  $C_{28}H_{22}N_2$ , von Möhlau<sup>4)</sup> aus Bromacetophenon und Anilin dargestellt, und schliesslich alle Verbindungen, die durch Reduction von Isonitrosoketonen erhalten und von V. Meyer und Treadwell mit dem Namen »Ketines« bezeichnet worden sind.

Auch diese letztere Reaction lässt sich, wie ich glaube, auf die obige zurückführen, denn die Isonitrosoketone geben bei der Reduction, ähnlich wie die Aldoxime und Acetoxime<sup>5)</sup>, offenbar zuerst Amidoketone von der allgemeinen Formel  $\begin{array}{c} R_1 \cdot CO \\ R \cdot CHNH_2 \end{array}$ , welche, unter den

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 135, 181.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 1886, 825.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 836; vergl. Treadwell und V. Meyer, diese Berichte XVI, 342.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 2480.

<sup>5)</sup> Anm. Die Bildungsweise des Isoindols, sowie die Thatsache, dass dasselbe eine tertiäre Base ist, liessen mich an der Richtigkeit der von Staedel der Base zuertheilten Formel  $C_{16}H_{14}N_2$  zweifeln, ich glaubte vielmehr, dass auch hier die Reaction unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen vor sich gehen würde, so dass also dem Isoindol die Formel  $C_{16}H_{12}N_2$  zukäme. Ich habe deshalb die Verbindung, welche Hr. stud. Röders aus Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak dargestellt hat, der Analyse unterworfen und meine Ansicht bestätigt gefunden.

Das Material bildete hellgelbe, breite, starkglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $196^{\circ}$  (corr.): zur Analyse I und II war dasselbe wiederholt aus conc. Salzsäure, zur Analyse III mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert worden.

I. 0.2286 g gaben 0.1072 Wasser und 0.6914 Kohlensäure.

II. 0.2172 g gaben 23.3 ccm Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 745.5 mm Druck.

III. 0.2148 g gaben 0.1007 Wasser und 0.6514 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{16}H_{14}N_2$	für $C_{16}H_{12}N_2$	I.	II.	III.
C	82.05	82.75	82.80	—	82.68
H	5.98	5.17	5.20	—	5.21
N	11.96	12.07	—	12.20	—

<sup>5)</sup> Goldschmidt, diese Berichte XIX, 3232.

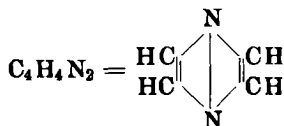


gegebenen Bedingungen unbeständig, die beschriebene Condensation erleiden.

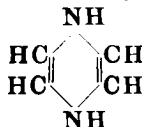
Bezüglich der Nomenclatur erlaube ich mir schliesslich noch eine Bemerkung.

Es erscheint mir zweckmässig, die bisher unter den verschiedensten Namen beschriebenen Verbindungen, deren Zusammengehörigkeit ausser Zweifel steht, einheitlich zusammenzufassen und auf die Muttersubstanz, die Base  $C_4H_4N_2$ , zu beziehen; für letztere den Namen Ketin einzuführen, halte ich nicht für vortheilhaft, weil diese Bezeichnung bisher dem Dimethylsubstitutionsproduct angehörte, also eine Aenderung doch vorgenommen werden müsste, die überdies leicht zu Verwechslungen führen könnte.

Ich erlaube mir daher für die Base

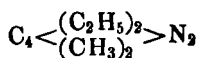
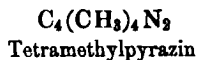
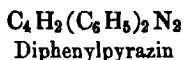
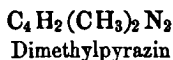


den Namen Pyrazin in Vorschlag zu bringen, der die Beziehungen zum Pyridin und zu den Azinen (Chinoxalin und Phenazin) zum Ausdruck bringen soll; die mittelst primärer Basen erhältlichen Körper würden dann als Substitutionsproducte des Dihydropyrazins

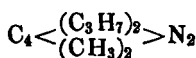


aufzufassen sein.

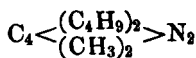
Bei Benutzung dieser Nomenclatur ergeben sich für die bis jetzt bekannten Verbindungen folgende Namen.



Dimethyldiäthylpyrazin  
(Diäthylketin).



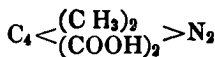
Dimethyldipropylpyrazin  
(Dipropylketin).



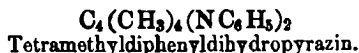
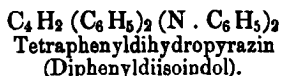
Dimethyldibutylpyrazin  
(Dibutylketin).



Tetraphenylpyrazin  
(Benzoinimid)  
(Ditolanazotid).



Dimethylpyrazindicarbonsäure  
(Ketindicarbonsäure).



Strassburg, den 10. Februar 1887.