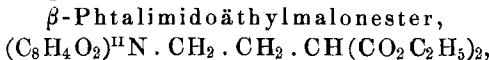


Ber. für C ₁₇ H ₁₉ NO ₆		Gefunden	
		I.	II.
C	61.26	60.99	— pCt.
H	5.71	5.86	— »
N	4.20	—	4.44 »

Demnach liegt



vor. Er tritt in farblosen Blättchen oder flachen Prismen auf, schmilzt bei 42—44° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Spaltung von β -Phtalimidoäthylmalonester mit concentrirter Salzsäure. 8 g des Esters werden mit 40 g Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.13 im Rohr auf 170—180° 3 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Digestionsrohres entweicht Chloräthyl und Kohlensäure, wobei der flüssige Rohrinhalt erstarrt. Die Phtalsäure wird abfiltrirt. Die Filtrate lassen, eingedampft, einen Syrup zurück, welcher beim Erkalten zu einer hygroskopischen Krystallmasse erstarrt und ein leicht lösliches Chlorhydrat darstellt. Um nachzuweisen, dass das salzsaure Salz der γ -Amidobuttersäure vorlag, wurde die Säure in der früher¹⁾ beschriebenen Weise isolirt. Ihre Analyse ergab:

Ber. für C ₄ H ₉ NO ₂		Gefunden
N	13.59	13.85 pCt.

Sie zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 184° (uncorr.) und zerfiel bei der Destillation in Pyrrolidon und Wasser; somit ist die erwartete δ -Amidosäure entstanden.

387. J. W. Brühl: Ueber das Pyron.

(Eingegangen am 15. Juli.)

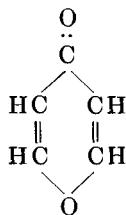
Das Pyron, die Muttersubstanz der Chelidon- und Xanthochelidonsäure, der Koman- und Mekonsäure und anderer Verbindungen hat durch die kürzlich von L. Claisen²⁾ bewirkte Synthese der Xanthochelidonsäure und der Chelidonsäure ein erneutes Interesse gewonnen. Durch diese einfache und glatte Synthese haben zugleich die von Lieben und Haitinger³⁾ aufgestellten Constitutionsformeln für die

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte XXIII, 1770.

²⁾ L. Claisen, diese Berichte XXIV, 111.

³⁾ Lieben und Haitinger, a. a. O. XVI, 1259; Monatsh. f. Chem., 4, 273, 339, 5, 339, 6, 279.

genannten Körper, welche Formeln von einigen Seiten auf Zweifel stiessen, Bestätigung gefunden. Dem Pyron käme hiernach die folgende Structur zu:



Immerhin erschien es wünschenswerth, die Richtigkeit dieser Auffassung auch auf anderem Wege, und zwar auf physikalischem zu prüfen. Durch das Refractions- und Dispersionsvermögen des Pyrons musste es sich leicht feststellen lassen, ob dieser Körper in der That eine Carbonyl- und zwei Aethylengruppen, welche bisher noch nicht durch chemische Reactionen — Hydrazon- und Oximbildung und Additionsfähigkeit — nachgewiesen worden sind, enthält. Auf Wunsch von Prof. Claisen führte ich daher an einem mir von ihm über sandten Präparate die Untersuchung, über welche im Folgenden berichtet wird, aus.

Die mir zur Verfügung gestellte Probe, circa 15 g gelbbraun gefärbter, in zolllangen Spiessen krystallisirter Substanz, wurde unmittelbar vor der physikalischen Bearbeitung einer fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei einem Druck von 13 mm ging fast die ganze Menge zwischen 105—106° als absolut farbloses, alsbald zu prächtigen Prismen erstarrendes Oel über. Der Schmelzpunkt wurde bei 32—33°, der Erstarrungspunkt bei 31—32° gefunden.

Wegen der Nähe von Schmelz- und Erstarrungspunkt erwies es sich als unmöglich, die Brechungsindices im Hohlprisma im unterkühlten Zustande, wie ich es früher mehrfach ausgeführt hatte, zu bestimmen, und man musste sich damit begnügen, die Substanz anstatt in dem allen Lichtarten zugänglichen Spectrometer in dem Total-reflectometer von Pulfrich, welches nur für Natrium-, Lithium- und Thalliumlicht gut anwendbar ist, zu untersuchen. Die Brechungsindices für die wichtigen Wasserstofflinien wurden dann wie nachstehend angegeben abgeleitet.

Die Messung der Brechungsindices geschah bei der Temperatur von 40°.3, mittelst des von mir kürzlich beschriebenen Apparates¹⁾. Das Pyron erwies sich hierbei als eine leicht veränderliche, gegen Licht und Luft, namentlich in der Wärme, empfindliche Substanz. Das bei Beginn der Messungen vollkommen farblose Präparat färbte

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 286.

sich im Lauf derselben stark weingelb, und die Veränderung der Beschaffenheit machte sich auch durch die langsame Aenderung der Brechungsverhältnisse während der Dauer der Versuche bemerkbar. Immerhin erfolgt diese Veränderung nur so allmählich, dass bei einer Serie von vier Messungen für jede Lichtart die grössten Abweichungen erst vier Minuten in den Winkelablesungen erreichten, so dass also der Mittelwerth den Brechungsindex bis auf ungefähr eine Einheit der vierten Decimale genau ergiebt.

Es wurden folgende Winkelablesungen notirt:

	t°	Li	t°	Na	t°	Tl
	40.3	$32^\circ 27.5'$	40.3	$32^\circ 20.5'$	40.5	$32^\circ 12.5'$
	40.3	$32^\circ 28.0'$	40.5	$32^\circ 20.5'$	40.3	$32^\circ 12.0'$
	40.3	$32^\circ 29.0'$	40.3	$32^\circ 22.0'$	40.3	$32^\circ 16.0'$
	40.3	$32^\circ 31.5'$	40.3	$32^\circ 24.0'$	40.3	$32^\circ 16.0'$
Mittelwerthe	40.3	$32^\circ 29.0'$	40.3	$32^\circ 21.8'$	40.3	$32^\circ 14.1'$

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Brechungsindices für die Temperatur von $40^\circ,3$:

n_{Li}	n_{Na}	n_{Tl}
1.51725	1.52383	1.52994

Für die rothe Wasserstofflinie α wurde der Brechungsindex aus den Werthen, die bei Lithium- und Natriumlicht beobachtet wurden, mittelst der Cauchy'schen Gleichung berechnet, wodurch, wie ich früher nachgewiesen habe, dieser Index ebenfalls noch mit einer Genauigkeit von etwa einer Einheit der vierten Decimale abgeleitet werden kann. Weniger sicher lassen sich die Brechungsindices ausserhalb des beobachteten Strahlungsumfanges ermitteln, da weder die Cauchy'sche, noch irgend eine andere Dispersionsformel zu Extrapolationen geeignet sind. Ich habe es daher vorgezogen, mich eines ganz empirischen Verfahrens zu bedienen, indem ich die Länge des Spectrums des Pyrons mit derjenigen eines anderen Körpers, gemessen durch die Differenz der Brechungsindices, mit einander verglich. Als Vergleichsobject wurde französisches Terpentinöl gewählt, dessen Spectrum zwischen Lithium und Thalliumlicht genau halb Mal so lang gefunden wurde als dasjenige des Pyrons. Für das Terpentinöl waren die Brechungsindices auch bei Wasserstofflicht bestimmt worden und unter der Annahme, dass für den Strahlungbezirks $n_\beta - n_{Tl}$ und $n_\gamma - n_{Tl}$ die Länge des Spectrums bei beiden Körpern in demselben Verhältniss steht wie für den Umfang $n_{Tl} - n_{Li}$ lassen sich die Brechungs-

indices des Pyrons für die grüne Wasserstofflinie β und die blaue γ extrapoliren. Da die erwähnte Annahme der Wirklichkeit wahrscheinlich nicht genau entspricht, so werden die extrapolirten Brechungsindices auch nur als Näherungswerte zu betrachten sein. Nach meinen Erfahrungen ist aber auf diesem einfachen Wege die Extrapolation zuverlässiger als mittelst irgend einer der bekannten Dispersionsformeln.

Für das zur Vergleichung benutzte Terpentinöl waren folgende Werthe n beobachtet worden:

Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ
1.46202	1.46252	1.46526	1.46836	1.47202	1.47779

Die Brechungsindices n des Pyrons für die drei Linien des Wasserstofflichtes ergeben sich hiernach:

H_α	H_β	H_γ
1.51821	1.53726	1.54880

Bei derselben Temperatur wie die Brechungsindices wurde auch das specifische Gewicht mittelst des Flaschenpyknometers bestimmt und als Mittelwerth mehrerer vorzüglich übereinstimmender Wägungen der auf Wasser von 4^0 und den leeren Raum bezogene Werth

$$d^{40.3} = 1.1898$$

gefunden.

Mittelst der vorstehend angeführten Zahlen erhält man in Bezug auf die Lichtarten H_α , Na und H_γ folgende Werthe für das specifische Brechungsvermögen $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{N}$ und die Molecularrefraction $(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$:

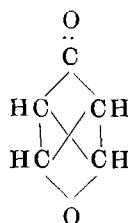
\mathfrak{N}_α	\mathfrak{N}_{Na}	\mathfrak{N}_γ	\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	\mathfrak{M}_γ	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2548	0.2571	0.2673	24.46	24.68	25.66	1.20

Für einen Körper der Saturationsformel $C_5H_4O < O'' | =_2$, welche der obigen Structur des Pyrons entspricht, ergiebt die Rechnung für den Strahl α des Wasserstofflichtes mittelst der von mir kürzlich mitgetheilten Atomrefractionen¹⁾ die Molecularbrechung $\mathfrak{M}_\alpha = 23.89$,

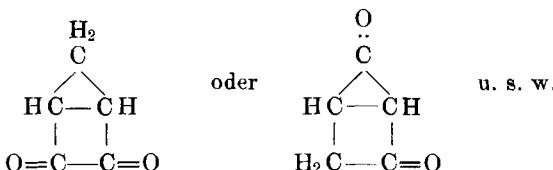
¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 1823; Zeitschr. physik. Chem. 7, 140 (1891).

während sich für Natriumlicht nach Conrady's Constanten der Werth $M_{Na} = 24.09$ berechnet. Beide Zahlen stehen, wie man sieht, mit den beobachteten in gleich befriedigender Uebereinstimmung. Durch die Molecularrefraction für zwei verschiedene Lichtarten wird daher die obige Constitution des Pyrons, die Gegenwart zweier Aethylen- und einer Carbonylgruppe, bestätigt.

Ich habe neulich gezeigt¹⁾, dass man auch die Moleculardispersion zu Schlüssen betreffs der chemischen Structur der Körper verwerthen kann. Namentlich lässt sich die Abwesenheit oder Gegenwart von Aethylenbindungen hierdurch constatiren, während die Anzahl derselben auf diese Weise nicht mit gleicher Sicherheit festgestellt werden kann. Für einen Körper von der empirischen Formel $C_5H_4O^{\circ}O^{\circ}$, welche etwa der folgenden Structur



entsprechen könnte, würde sich die Moleculardispersion $M_{\gamma} - M_{\alpha}$ aus der Summe der Atomdispersionen zu 0.44 berechnen, und der Formel $C_5H_4O_2^{\circ}$, entsprechend der Structur



käme die Moleculardispersion 0.51 zu. Beobachtet wurde dagegen $M_{\gamma} - M_{\alpha}$, wie aus obigem ersichtlich, zu 1.20. Aus diesem sehr viel höheren Werthe ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass keine dieser Formeln die Constitution des Pyrons ausdrückt, dass vielmehr in dieser Verbindung mehrere Aethylengruppen vorhanden sein müssen. Legt man dem Dispersionsäquivalent der Aethylenbindung den Schätzungs-werth 0.23 zu Grunde²⁾, so würde unter Annahme der durch das chemische Verhalten begründeten Constitution des Pyrons, entsprechend der Formel $C_5H_4O^{\circ}O^{\circ}\text{F}_2$, die Moleculardispersion zu ungefähr 0.90

¹⁾ Derselbe, a. a. O.

²⁾ Man vergleiche die vorher citirten Abhandlungen.

zu erwarten sein, während that'sächlich ein noch höherer Werth, nämlich wie erwähnt, 1.20 gefunden wurde. Es ist nun in den vorhin citirten Abhandlungen von mir nachgewiesen worden, dass die directe Bindung der Carbonylgruppe $C=O$ an ein äthylenisches Kohlenstoffatom die Dispersion auffallend erhöht. Im Pyron ist aber nach der wahrscheinlichen Constitutionsformel die Carbonylgruppe sogar an zwei äthylenisch gebundene Kohlenstoffatome gekettet und hierdurch erklärt sich in befriedigender Weise die Differenz zwischen der beobachteten Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha = 1.20$ und der näherungsweise berechenbaren 0.90. Die Uebereinstimmung erscheint um so mehr als eine genügende, als der Brechungsindex für die Wasserstofflinie γ nicht direct beobachtet, sondern wie vorhin angegeben, extrapoliert wurde und daher naturgemäss auch die gefundene Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ nur als Näherungswert zu betrachten ist.

Als Resultat der vorstehenden Untersuchung ergiebt sich also, dass die von Lieben und Haitinger aufgestellte Constitutionsformel des Pyrons, welche durch Claisen's schöne Synthese der Xanthochelidon- und der Chelidonsäure bestätigt worden ist, auch mit der Molecularrefraction dieses Körpers für rothes Wasserstoff- und für Natriumlicht und ebenso mit der Moleculardispersion dieser Verbindung für den Strahlungsbezirk $H_\gamma - H_\alpha$ in bester Uebereinstimmung steht. Auch bei diesem interessanten und eigenartig constituirten Körper hat sich demnach die spectrometrische Methode als eine zur Lösung von Constitutionsfragen praktisch brauchbare erwiesen.

Heidelberg, im Juli 1891.

388. J. W. Brühl: Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts zähflüssiger Substanzen.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Unter obigem Titel habe ich vor Kurzem¹⁾ einen kleinen Apparat beschrieben, welcher, was Einfachheit der Construction und der Handhabung anbelangt, wie ich glaube, wohl kaum übertroffen werden kann. Die Vorrichtung besteht aus einem Pyknometerfläschen mit seitlichem Ansatz, welches evaciirt wird und so die in einer Pipette befindliche zähflüssige Substanz ansaugt. Die bei wiederholten Ein-

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 182.