

178. A. Wohl und C. Oesterlin: Ueberführung der Weinsäure in Oxalessigsäure durch Wasserabspaltung bei niedriger Temperatur.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingeg. am 13. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

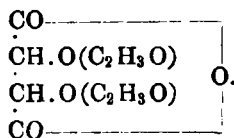
In vielen Fällen geht bei Einwirkung wasserentziehender Mittel die Atomgruppierung



über. Das Endergebniss entspricht der Wanderung einer Hydroxylgruppe zum benachbarten Kohlenstoffatom und einer Wasserabspaltung. Baeyer¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, dass hier die Wasserabspaltung wohl den primären Vorgang darstelle und als unbeständiges Zwischenproduct ein ungesättigter Alkohol .CH:C(OH): anzunehmen sei. Ein solcher Vinylalkohol kann in anderer Art Wasser wieder aufnehmen und abspalten, d. h. er erfährt die aus zahlreichen Beispielen bekannte Verschiebung in die zugehörige Aldo- bzw. Keto-Form. So erklärt sich die Bildung von Acrolein beim Erhitzen von Glycerin mit Kaliumbisulfat, das Entstehen der Brenztraubensäure bei der trocknen Destillation der Weinsäure u. a. m. Umsetzungen dieser Art erfolgen, soweit bisher bekannt ist, nur beim Erhitzen, meist auf recht hohe Temperaturen.

Die vorliegende Untersuchung, die von der Weinsäure ausgeht, bildet das erste Beispiel für eine sogen. Verschiebung der Hydroxylgruppe von einem Kohlenstoffatom zum anderen bei gewöhnlicher bzw. noch niedriger Temperatur. Die Reaction bietet ein gewisses Interesse, einmal, weil sich dieselbe in diesem Falle Schritt für Schritt verfolgen lässt, und dann wegen der schon von Baeyer (l. c.) hervorgehobenen Analogie solcher Vorgänge mit den Fermentwirkungen, insbesondere den Gährungserscheinungen; auf diesen Punkt wird in einer folgenden Abhandlung näher eingegangen werden.

Rechtsweinsäure liefert nach Untersuchungen von Perkin u. A. bei Einwirkung von Acetylchlorid Diacetylweinsäureanhydrid von der Formel

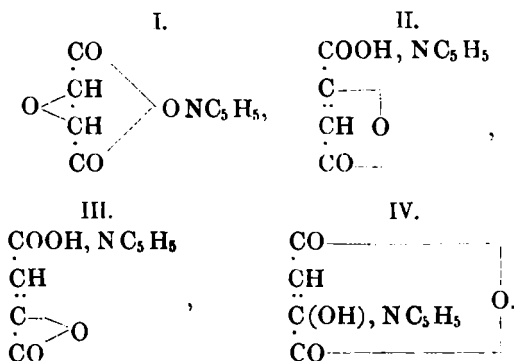


Die Structur dieser Verbindung ist von dem genannten Forscher durch Ueberführung in Salze der Diacetylweinsäure sowie durch Rückverwandlung in Weinsäure sichergestellt.

¹⁾ Diese Berichte 3, 63 [1870].

Trägt man Diacetylweinsäureanhydrid in wasserfreies, auf -5° abgekühltes Pyridin ein, so wird auf ein Mol. Diacetylweinsäureanhydrid ein Mol. Pyridin aufgenommen und ein Mol. Essigsäureanhydrid abgespalten.

Die folgenden Formeln entsprechen der Zusammensetzung der Substanz.



Die Pyridinverbindung ist nicht mehr optisch activ.

Wird dieselbe in überschüssige verdünnte Schwefelsäure eingetragen und ausgeäthert, so hinterbleibt annähernd in berechneter Menge eine krystallinische Säure, die sich als Oxalessigsäure, $\text{COOH.CO.CH}_2\text{.COOH}$ bzw. COOH.CH:C(OH)COOH , erwies. Giebt man die Pyridinverbindung zu überschüssigem eiskaltem Anilin, so löst sie sich unter Gasentwicklung auf. Es wird hierbei $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$ ersetzt und gleichzeitig ein Mol. Kohlensäure abgespalten. Die Anilinverbindung zeigte sich identisch mit dem von Nef beschriebenen Anilid der Brenztraubensäure $\text{CH}_3\text{.CO.CO.NH.C}_6\text{H}_5$.

Die Inaktivität der Pyridinverbindung und vor allem ihre glatte Umwandlung in Oxalessigsäure schliesst Formel I und jede andere aus, die durch Wasseranlagerung zur Weinsäure zurückführen müsste.

Die Entstehung des Anilids der Brenztraubensäure widerspricht der Formel II, weil die Anilidbildung nur an dem im Lacton gebundenen Carbonyl erfolgen kann und die Abspaltung des freien Carboxyls dann nicht zu einem Derivat der Brenztraubensäure führen würde, sondern zu dem noch unbekannten Anilid des Halbaldehyds der Malonsäure.

Formel III und IV sind mit beiden Reactionen vereinbar, erstere besitzt aber sehr geringe Wahrscheinlichkeit, da es trotz diesbezüglicher Versuche noch niemals gelungen ist, monomolekulare α -Lactone herzustellen. Nun lässt sich zwar das Molekulargewicht des Pyridinkörpers wegen der Zersetzlichkeit seiner Lösungen nicht direct bestimmen, aber bimolekulare Zusammensetzung erscheint ausgeschlossen

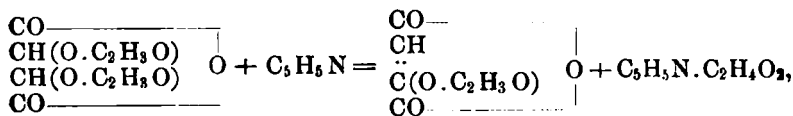
dadurch, dass sich die Substanz, wie oben angegeben ist, in der Kälte ziemlich glatt und fast momentan in sicher monomolekulare Derivate, Oxaleessigsäure und Brenztraubensäureanilid, überführen lässt.

Nach Formel IV stellt die Substanz das Pyridinsalz eines Oxymaleinsäureanhydrids dar. Dass ein Oxymaleinsäureanhydrid als Säure fungirt und Salze bildet, hat nichts Auffallendes, nachdem Claisen¹⁾ an einer ganzen Reihe von Oxymethylenverbindungen den sauren Charakter der Gruppe $\dot{C}:CH(OH)$ nachgewiesen hat.

Ganz in Uebereinstimmung damit steht es, dass nach W. Wislicenus²⁾ der Oxaleessigester eine Ammoniakverbindung bildet, die gar nicht anders wie als Ammoniumsalz eines Oxymaleinsäure- bezw. Oxymaleinsäureesters, $(COO C_2 H_5) CH:C(OH, NH_3) \cdot COO C_2 H_5$, formulirt werden kann; mit dem schwächer basischen Pyridin verbindet sich zwar das Oxaleessigester selbst nicht mehr, wohl aber seine stärker sauren Homologen.

War die Auffassung der Verbindung als Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids zutreffend, so war zu erwarten, dass dieselbe mit Acetylchlorid salzsaures Pyridin und ein Acetylderivat liefern würde. In der That wirkt Acetylchlorid in diesem Sinne auf die in Benzol suspendirte Pyridinverbindung ein, und das erhaltene Product erwies sich identisch mit dem Acetoxymaleinsäureanhydrid, das Michael³⁾ durch Erhitzen von Acetyldicarbonsäure oder Oxaleessigsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten hatte.

Wird dieses Acetoxymaleinsäureanhydrid mit einem Gemenge von Pyridin und essigsaurem Pyridin gelinde erwärmt, so wird der Ester unter Bildung von Essigsäureanhydrid verseift und recht glatt der Pyridinkörper zurückgebildet, der damit als Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids charakterisirt ist. Dieselbe Umwandlung des Acetoxymaleinsäureanhydrids wird auch durch Pyridin allein bewirkt, aber unter gleichzeitiger Grünfärbung und mit geringerer Ausbeute; das zeigt, dass hierbei erst unter anderweitiger Zersetzung der Substanz die für die Reaction erforderliche Essigsäure abgespalten werden muss. Durch diesen Befund wird der Verlauf der Einwirkung von Pyridin auf das Diacetylweinsäureanhydrid befriedigend aufgeklärt. Es tritt zunächst ein Mol. Essigsäure aus:

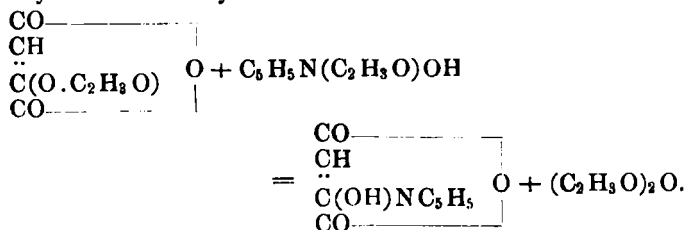


¹⁾ Diese Berichte 26, 2731 [1893].

²⁾ Ann. d. Chem. 295, 346.

³⁾ Diese Berichte 28, 2511 [1895].

und das entstandene Acetoxymaleinsäureanhydrid setzt sich dann mit essigsäurem Pyridin um zu Essigsäureanhydrid und dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids:

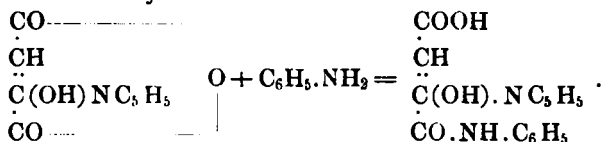


Dass diese Auffassung des Reactionsverlaufes zutrifft, wird dadurch bestätigt, dass auch aus Diacetylweinsäureanhydrid der Pyridinkörper in besserer Ausbeute (bis zu 50 pCt. der Theorie) und ohne jede Grünfärbung und Zersetzung der Masse erhalten werden kann, wenn man von vornherein dem wasserfreien Pyridin die erforderliche Menge Eisessig zusetzt. Die Oxalessigsäure ist so von der billigen Weinsäure aus in beliebigen Mengen bequem zugänglich.

Für den Oxalessigester und die bisher allein bekannte Form der freien Oxalessigsäure, die Fenton¹⁾ durch Oxydation der Aepfelsäure erhalten hatte, ist die Frage, ob Enol- oder Keto-Form vorliegt, bekanntermaassen unentschieden. In dem Pyridinkörper ist natürlich sicher die Enolform des Oxalessigsäureanhydrids vorhanden; es scheint aber, als ob dieselbe auch bei der Anlagerung von Wasser und dem Uebergang zur freien Oxalessigsäure erhalten bleibt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass aus dem Pyridinsalz die Oxalessigsäure in zwei Formen erhalten werden kann, die sich in einander umwandeln lassen, und von denen die eine mit der bereits von Nef²⁾ erwähnten, von Fenton³⁾ dann näher beschriebenen Oxalessigsäure vom Schmp. 176—180° übereinstimmt.

Von diesen beiden Formen muss mindestens eine der Enolform entsprechen, möglicherweise aber beide, und dann Oxymaleinsäure bzw. Oxyfumarsäure darstellen; ob dies zutrifft, soll weiter untersucht werden.

Die Einwirkung des Anilids auf den Pyridinkörper verläuft natürlich zunächst wie bei jedem anderen Anhydrid einer zweibasischen Säure unter Bildung des bezeichneten Halbanilids, also hier, des Pyridinsalzes der Oxymaleinsäure.

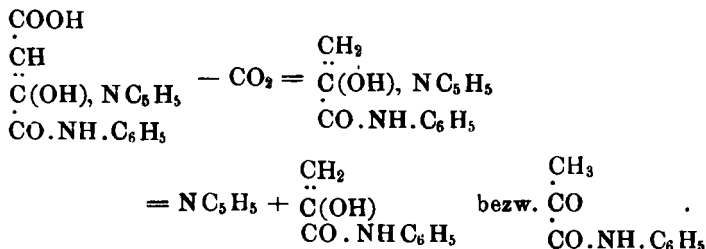


¹⁾ Chem. Soc. 1900, S. 77.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 231.

³⁾ l. c.

Der Ring des Oxymaleinsäureanhydrids aber muss wohl eine ausserordentlich grosse Spannung haben, denn nur so ist es verständlich, dass statt des erwarteten Oxalessigsäurederivates unterhalb 0° unter Abschleuderung von einem Mol. Kohlensäure ein Brenztraubensäurederivat entstehen kann:



Ob allerdings hier zugleich eine Umlagerung der Enol- in die Keto-Form überhaupt stattfindet, ist zweifelhaft, da sich das Anilid eher wie eine Säure verhält.

Nach Aufklärung der Reaction zwischen Pyridin und Diacetylweinsäureanhydrid sind einige Versuche mit analogen Verbindungen angestellt worden. Es hat sich zunächst gezeigt, dass weder das Acetyläpfelsäureanhydrid von Anschütz¹⁾ noch der Diacetylrechtsweinsäureester von Perkin²⁾ in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit Pyridin reagierten, dass also grade bei dem acetylierten Weinsäureanhydrid besonders günstige Bedingungen für eine Wasserabspaltung vorliegen müssen. Es kann dies wohl kaum anders als in der räumlichen Annäherung von Wasserstoff und Hydroxyl begründet sein, wie dies Hantzsch bei den stereoisomeren Oximen und neuerdings Semmler³⁾ für gewisse Terpenderivate hervorgehoben hat. In der That zeigt ein Blick auf das sterische Modell der Rechtsweinsäure, dass, wenn die beiden Carboxyle durch Anhydridbildung gekuppelt sind, Wasserstoff und Hydroxyl über einander liegen. Beim Rechtsweinsäureester dagegen ist freie Drehung möglich, und wenn man auf Grund der von J. Wislicenus entwickelten Anschauungen als stabile Lage diejenige annimmt, bei der Carboxyl und Wasserstoff über einander liegen, so müssen dann auch beide Hydroxylgruppen über einander und Wasserstoff und Hydroxyl von einander abgekehrt sein. Bei der Mesoweinsäure dagegen liegen, wie das Modell zeigt, die Verhältnisse gerade umgekehrt; eine Uebertragung der hier beschriebenen Versuche auf Mesoweinsäure erscheint deshalb von besonderem Interesse und soll demnächst in Angriff genommen werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 254, 66.

²⁾ Ann. d. Chem. Spl. V, 235.

³⁾ Diese Berichte 34, 710 [1901].

Experimenteller Theil.

Di-Acetylweinsäureanhydrid,

100 g feingestossene Weinsäure wurden, unter Benutzung der Thiele'schen Acetylirungsmethode, in einem Kolben mit einem Gemisch von 220 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen. Beim Umschütteln tritt unter starker Erwärmung Lösung ein. Die Reaction vollendet man durch kurzes Aufkochen. Beim Erkalten krystallisirt das Di-Acetylweinsäureanhydrid in reinem Zustande fast quantitativ aus; man filtrirt und befreit durch Waschen mit Benzol von anhaftendem Essigsäureanhydrid. Zur vollständigen Reinigung kann man aus heissem Benzol umkrystallisiren; Schmp. 135°.

Saures diacetylweinsaures Pyridin.

Wird Diacetylweinsäureanhydrid in wasserhaltiges Pyridin eingetragen, so erhält man ein saures Salz der Diacetylweinsäure, das im Gegensatz zu den meisten Derivaten dieser Säure gut krystallisirt und recht beständig ist; aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 121°.

0.2001 Sbst.: 7.85 ccm N (15°, 751 mm.)

$C_{13}H_{15}O_8N$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.54.

Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids.

20 g Diacetylweinsäureanhydrid werden in 40 ccm vorher auf 0° bis -5° abgekühltes, vollständig wasserfreies¹⁾ Pyridin eingetragen, worauf man umschüttelt, um die Auflösung der Substanz möglichst zu beschleunigen. Sobald Grünfärbung eintritt, filtrirt man rasch in eine in Kältemischung tauchende Saugflasche von dem geringen, nicht gelösten Theile. Bald beginnt die Ausscheidung weisser Nadeln, und die Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei. Man giebt wenig Petroläther zu, um die Abscheidung zu vervollständigen, filtrirt rasch ab, indem man mit Petroläther nachspült und befreit die Substanz möglich schnell von anhaftendem Pyridin durch sorgfältiges Auswaschen mit absolutem Alkohol. Zuletzt überdeckt man die Substanz 2—3 Mal mit absolutem Aether. Hat man rasch und bei genügender Kälte gearbeitet, so erhält man auf diese Weise ein fast weisses Präparat, das direct zur Analyse verwandt werden kann. Ausbeute 35 pCt. der Theorie. Die Substanz lässt sich aus absolutem Alkohol von 50° umkrystallisiren, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung; sie behält dabei eine schwach grünliche Färbung und schmilzt nicht über 105°. Im Vacuumexsiccator ziemlich haltbar, zerfließt sie an der Luft unter Abscheidung von Pyridin.

¹⁾ Käuf. Pyridin (1 kg ca. 8 M.) wird eine halbe Stunde mit festem Kalihydrat am Rückflusskühler gekocht und destillirt.

Wie schon oben erwähnt wurde, lässt sich die Substanz mittels essigsäuren Pyridins in besserer Ausbeute und zugleich reiner erhalten, 20 g Diacetylweinsäureanhydrid werden bei gewöhnlicher Temperatur mit 40 ccm wasserfreien Pyridins versetzt und umgeschüttelt. Sobald Grünfärbung beginnt, giebt man 12 ccm Eisesig hinzu, erwärmt gelinde und rasch auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung und kühlt nun auf 0° ab. Zur vollständigen Fällung giebt man das gleiche Volumen Aether hinzu, filtrirt und wäscht mit absolutem Alkohol und Aether aus. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Stehen eine geringe zweite Fällung von ebenfalls fast reinem Pyridinkörper ab. Ausbeute 45—50 pCt. der Theorie. Das auf diese Weise dargestellte Product ist rein weiss und schmilzt bei $108 - 110^{\circ}$.

0.1600 g Sbst.: 0.3278 g CO_2 , 0.0504 g H_2O . — 0.1395 g Sbst.: 0.2854 g CO_2 , 0.0496 g H_2O . — 0.1806 g Sbst.: 11.2 ccm N (20° , 765 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 55.96, H 3.63, N 7.25.

Gef. » 55.67, 55.80, » 3.42, 3.94, » 7.19.

Oxalessigsäure.

Die Pyridinverbindung wurde, in wenig Wasser gelöst, in der Kälte mit dem Doppelten der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure von 12 pCt. H_2SO_4 versetzt und mehrfach ausgeäthert, der Aether wird grösstentheils verdampft und der Rest in vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Die zurückbleibende Säure bildet eine weisse Krystallmasse, die für weitere Verarbeitung genügend rein ist; Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Nach der von Fenton (l. c.) gegebenen Vorschrift umkrystallisirt, durch Lösen in wenig heissem Aceton, Hinzufügen von heissem Benzol bis zur beginnenden Trübung und Erkaltenlassen, scheidet sich die Oxalessigsäure in mikroskopisch feinen Krystallaggregaten ab. Der Schmelzpunkt stimmte nicht mit dem von Fenton angegebenen (176°) überein, sondern lag 30° tiefer, bei 146° . Der Schmelzpunkt des Methylesters dagegen (77°) und alle sonstigen Eigenschaften der Säure deckten sich mit den Angaben Fenton's.

0.1290 Sbst.: 0.1729 g CO_2 , 0.0368 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$. Ber. C 36.36, H 3.03.

Gef. » 36.55, » 3.18.

Zur Aufklärung der auffälligen Schmelzpunktsdifferenz von 30° gegenüber den Angaben von Fenton und Nef wurde genau nach Fenton's Vorschrift Aepfelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, die vom Autor vorgeschriebene Menge Schwefelsäure unter guter Kühlung zugegeben und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Die zurückbleibende Säure stimmte in allen Eigenschaften und auch in dem Schmp. von 146° mit den von uns aus dem Pyridinkörper erhaltenen

Präparat überein. Auf eine diesbezügliche Anfrage hatte Herr Fenton die Liebenswürdigkeit, eine Probe der von ihm dargestellten Oxal-essigsäure zur Verfügung zu stellen.

Es zeigte sich jedoch, dass dieses Präparat während der Zeit der Aufbewahrung eine theilweise Veränderung (Umlagerung) erlitten haben müsste; denn es gelang trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht, den Schmelzpunkt über 154° zu steigern.

Dagegen gelang es, Oxal-essigsäure mit den von Fenton angegebenen Schmp. $176-180^{\circ}$ zu erhalten, als bei der Zersetzung des Pyridinkörpers die 12-procentige Schwefelsäure durch 30-procentige ersetzt, die Masse gelinde auf dem Wasserbade erwärmt und dann wie früher weiter behandelt wurde.

Auch das von Hrn. Fenton uns freundlichst überlassene Präparat liess sich fast wieder auf dem ursprünglich von diesem Autor festgestellten Schmelzpunkt bringen durch Auflösen in 30-procentiger Schwefelsäure, gelindes Erwärmen, Ausäthern und Umkrystallisiren; gefunden wurde so 170° .

Auf folgendem Wege lässt sich die höher schmelzende Oxal-essigsäure in die andere Form verwandeln. Die Säure ($176-180^{\circ}$) wird in wenig Wasser gelöst, Pyridin im Ueberschuss zugegeben, auf dem Wasserbade kurze Zeit auf $40-50^{\circ}$ erwärmt, unter Eiskühlung mit 12-procentiger Schwefelsäure zersetzt und, wie früher beschrieben, ausgeäthert und umkrystallisirt. Das so erhaltene Präparat schmilzt bei $144-146^{\circ}$.

Brenztraubensäureanilid.

10 g Pyridinverbindung wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 ccm frisch destillirten Anilins versetzt. Es trat unter stürmischer Kohlensäureentwicklung und bemerkbarer Erwärmung Lösung ein. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, versetzt man unter Rührung mit 25 ccm verdünnter Salzsäure (14 pCt. HCl). Die Anilinverbindung fällt in gelben Flocken aus, die man aus heissem Wasser oder stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper zeigt den Schmp. 105° und alle Eigenschaften des von Nef¹⁾ bereits dargestellten und beschriebenen Brenztraubensäureanilids vom Schmp. 104° ; ebenso stimmt der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons 176° mit dem von Nef erhaltenen überein.

0.1441 g Sbst.: 0.3518 g CO_2 ; 0.0748 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 11.8 ccm N (18° , 777 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59.

Gef. » 66.55, » 5.76, » 8.58.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 300.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1212 g Sbst. in 12.73 g Benzol gab 0.290 Siedepunktsdifferenz. — 0.0995 g Sbst. in 12.73 g Benzol gab 0.230 Differenz.
Mol.-Gew.: Ber. 163. Gef. 164, 169.6.

Den ebenfalls bereits von Nef beobachteten, vermuthlich polymeren Körper vom Schmp. 196° erhielten wir durch Auflösen des Anilids in concentrirtem wässrigem Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbade, wobei sich die Substanz in weissen Blättchen abscheidet. Die geringe Löslichkeit liess eine Molekulargewichtsbestimmung nicht zu.

Analyse des Isomeren vom Schmp. 196°.

0.1292 g Sbst.: 0.3141 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1431 g Sbst.: 10.6 ccm N (15°, 775 mm).

C₉H₉O₂N. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59.
Gef. » 66.31, » 5.56, » 8.57.

Acetoxymaleinsäureanhydrid.

Dieser Körper wurde bereits von Michael¹⁾ erhalten, durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 100°. Michael giebt den Schmp. 89—91°, keine Analysenzahlen, jedoch Spaltungsreactionen desselben durch Wasser und Alkohol. Er erhält dabei einerseits Essigsäure, andererseits Oxaleessigsäure resp. ihren Ester.

Wir erhielten diesen Körper auf folgendem Wege:

Der Pyridinkörper wird in 10 Theilen Benzol suspendirt und mit dem Doppelten der theoretischen Menge Acetylchlorid (2 Mol.-Gew.) versetzt; es schied sich beim Erwärmen und kurzen Aufkochen salzsaures Pyridin ab, erst krystallinisch, dann aber als eine rothbraune, an den Wandungen des Gefässes haftende, zähe Masse; der grössere Theil ging in Lösung. Man giesst die klare Benzollösung von dem Harze ab, dampft das überschüssige Acetylchlorid möglichst weg und fällt nun durch Petroläther den Körper in schön ausgebildeten Prismen in fast reinem Zustande. Ausbeute 80 pCt. der Theorie. Zur weiteren Reinigung für die Analyse löst man noch einmal in heissem Benzol und fällt mit heissem Petroläther. Schmp. 91—92°. Ein nach Michael's Vorschrift aus Oxaleessigsäure hergestelltes Präparat erwies sich in allen Eigenschaften mit der Substanz identisch.

0.2035 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₆H₄O₅. Ber. C 46.15, H 2.56.
Gef. » 46.39, » 2.75.

0.5 g Acetoxymaleinsäureanhydrid wurden mit einem Gemisch von 2 ccm Eisessig und 6 ccm Pyridin übergossen, gelinde und rasch bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, darauf auf 0° abge-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2511.

kühlt. Es entsteht ein Krystallbrei, den man nach dem oben für den Pyridinkörper beschriebenen Verfahren isolirt und reinigt. Die Identität des Productes mit der aus Diacetylweinsäureanhydrid erhaltenen Pyridinverbindung wurde durch Schmelzpunkt, Umwandlung in Brenztraubensäureanilid und in Oxalessigsäure nachgewiesen.

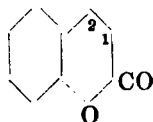
Wird Acetoxymaleinsäureanhydrid in Pyridin ohne Essigsäurezusatz bei 0° gelöst, so wird ebenfalls die Pyridinverbindung erhalten, aber in erheblich geringerer Ausbeute und minder rein.

Die Masse färbt sich bei der Reaction tief grün, und die abgeschiedenen Krystalle behalten auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen grünlichen Schimmer.

179. R. Stoermer: Zur Bezeichnungsweise der Cumaron-derivate.

(Eingegangen am 12. April 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

In Heft 5 der Berichte bespricht Hr. Simonis¹⁾ die von mir²⁾ gemachten Vorschläge zur einheitlichen Bezeichnungsweise der Cumaronderivate, hält aber an der von ihm³⁾ vorgeschlagenen Bezifferung fest. Ich kann mich lediglich aus Zweckmässigkeitsgründen dieser nicht anschliessen, denn abgesehen davon, dass die von ihm befürwortete Bezeichnung der Kohlenstoffatome im Pyronring



durch Uebergang in Lehr- und Hand-Bücher noch nicht festgelegt erscheint — Beilstein z. B. bezeichnet die C-Atome, vom Benzolkern aus gerechnet, entweder in umgekehrter Reihenfolge oder hält an der alten Bezeichnung α und β fest, wie auch die Lehrbücher von Richter-Anschütz, Krafft etc. —, so ist man auch durchaus noch nicht veranlasst, nur wegen des mehr zufälligen Zusammenhanges von Salicylaldehyd, Cumarin und Cumaron die für ersteren nothwendige und für das zweite vorgeschlagene Bezifferung der Benzol- und Pyron-Kohlenstoffatome auch auf das Cumaron zu übertragen. Da wir in den v. Pechmann'schen Cumarinsynthesen solche besitzen, die nicht vom

¹⁾ Diese Berichte 34, 781 [1901].

²⁾ Habilitationsschrift, Rostock 1897, und Ann. d. Chem. 312, 237 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 2326 [1900].