

aus der Lösung aus, daneben aber entsteht auch etwas Phenylloxamid. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig konnte eine kleine Menge reinen Benzthiazolcarbonsäureamids gewonnen werden, welches sowohl für sich als auch im Gemisch mit dem aus dem Ester gewonnenen Amid bei 228—230° schmolz und, mit Natronlauge gekocht, unter Ammoniakentwicklung in Lösung ging. Beim Ansäuern und Ausäthern der sauren Lösung wurde Benzthiazolcarbonsäure erhalten.

Das bereits oben beschriebene Benzthiazolcarbonsäureanilid lässt sich, wenngleich in unbefriedigender Ausbeute, auch aus dem Thiooxanilid durch Oxydation mit Ferricyankalium darstellen. Auch hier ist ein beträchtlicher Ueberschuss an dem Oxydationsmittel erforderlich.

5 g Thiooxanilid werden unter gelindem Erwärmen in 150 ccm 5-procentiger Natronlauge gelöst und in die Lösung 150 g 20-procentiger Ferricyankaliumlösung einfließen gelassen. Es tritt ein isonitrilartiger Geruch auf unter gleichzeitiger Ausscheidung eines voluminösen Niederschlages. Man lässt stehen, bis die Lösung sich geklärt hat, und nimmt den abfiltrirten Niederschlag in Aether auf. Dabei bleibt eine beträchtliche Menge von Oxanilid ungelöst. Der Aetherrückstand wird in wenig Alkohol unter Zusatz von Natronlauge gelöst und mit Wasser das Benzthiazolcarbonsäureanilid ausgefällt, während Spuren unveränderten Thiooxanilids in Lösung bleiben. Die Ausbeute beträgt etwa 2 g, entsprechend 40 pCt. der Theorie. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Anilid konnte mit dem auf anderen Wegen gewonnenen identificirt werden. Beim Kochen mit Natronlauge zerfiel es glatt in Anilin und Benzthiazolcarbonsäure.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden unter der unermüdlichen und geschickten Beihülfe von Hrn. Dr. Unverzagt ausgeführt.

588. Richard Willstätter und Rudolf Pummerer:

Ueber Aceton-dioxalester (Desmotropie und Farbstoffnatur).

[Mittheilg. a. d. chem. Laboratorium d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. October 1904.)

Zur synthetischen Gewinnung von Chelidonsäure und Pyron dient der Acetondioxalester nach der schönen Untersuchung von L. Claisen¹⁾. Um das schwer zu beschaffende Pyron leichter zugänglich zu machen, haben wir uns mit dem Acetondioxalester beschäftigt und seine Darstellung erheblich vereinfacht und ergiebiger gestaltet. Claisen's Angaben über den Ester haben wir selbstverständlich in allen Punkten

¹⁾ Diese Berichte 24, 111 [1891].

zu bestätigen, in einigen zu ergänzen. Seit Claisen die Synthese des Acetondioxalesters ausgeführt, hat bekanntlich die Untersuchung tautomerer Verbindungen, nicht zum wenigsten durch Claisen's eigene Arbeiten, so viel Förderung erfahren, dass es nicht überrascht, heute bei erneuter Betrachtung in dem Acetondioxalester ein Gemisch zweier desmotroper Formen zu erkennen. Sie sind einander in vielen Eigenschaften, z. B. im Schmelzpunkt, recht ähnlich. Das Besondere des Falles ist, dass die eine Form fast farblos, die andere citronengelb gefärbt ist, und das Eigenartige, dass die Letztere ausgeprägte Farbstoffnatur besitzt. In der Diölnolform des Acetondioxalesters von der Formel:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \underset{\text{OH}}{\text{C}} \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{OH}}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$$

dürfte der erste stickstofffreie Farbstoff der Fettreihe vorliegen.

Darstellung des Aceton-dioxalesters.

Claisen geht aus vom isolirten Natriumacetonoalester, löst ihn, in Portionen von 5 g, im Doppelten der theoretischen Menge Oxalester und condensirt mittels Natriumäthylatlösung (1 Mol.). Unsere Verbesserung besteht darin, dass wir Natriumacetonoalester nicht isoliren, die doppelte Condensation in grossen Portionen ausführen und fast ein Mol.-Gew. Oxalester sparen; für die beiden Phasen der Condensation lässt sich die nämliche Aethylatlösung anwenden; das Reactionsproduct ist leichter zu zertheilen und anzusäuern.

Man löst 23 g Natrium in 253 g absolutem Alkohol auf unter Feuchtigkeitsausschluss (wie bei allen folgenden Operationen) und theilt die Lösung in zwei Hälften. Zur ersten Hälfte lässt man unter Kühlung mit Eiswasser und Umschwenken in ziemlich dickem Strahl die Mischung von 29 g Aceton und 73 g Oxalester zufließen, dann schwenkt man noch weiter um, bis die Flüssigkeit zum dicken Krystallbrei erstarrt. Dieser wird mit dem Glasstab etwas zertheilt; darauf giebt man sofort weitere 87 g Oxalester hinzu und erhitzt den Kolben mit aufgesetztem Luftkühler über freier, leuchtender Flamme unter Umschütteln. Wenn das Natriumsalz annähernd aufgelöst ist, wird die zweite Portion Aethylat zugefügt: vorher noch ungelöste Antheile gehen nun leicht in der tiefbraunen Flüssigkeit in Lösung. Man schwenkt um und stellt den Kolben ganz offen in ein Oelbad von 110°, wo aus der allmählich erstarrenden Masse, die zeitweilig umgerührt wird, der Alkohol abdampft. Dies ist in einer halben Stunde ziemlich vollendet; der Kolben wird mit Chlorcalciumrohr verschlossen und erkalten gelassen. Schliesslich spült man die zertheilte Reactionsmasse mit 730 g (dem Doppelten der der Theorie) 10-procentiger Salzsäure in eine Reibschale und verrührt sie möglichst gründlich. Nach dem Absaugen und Waschen mit sehr verdünnter Salzsäure ist dem Ester oft noch ein wenig Kochsalz beigemengt; es empfiehlt sich, ihn nochmals in der Reibschale mit salzsäurehaltigem Wasser tüchtig zu verrühren und wieder abzusaugen. Unsere Ausbeute betrug etwa 110 g,

entsprechend 78 pCt. der für den angewandten Oxalester berechneten Menge; die Ausbeute nach Claisen, die sich lediglich auf die zweite Phase der Condensation bezieht, beläuft sich nur auf 32 pCt. der Theorie, berechnet für Oxalester.

Das farblose Monoönl

bildet den Hauptbestandtheil des Rohproductes der Synthese. Aus diesem wird es rein gewonnen durch Digeriren mit starker Salzsäure in der Kälte. Für diesen Ester gilt die Beschreibung Claisen's; er bildet parallel auslöschende Prismen vom scharfen Schmp.¹⁾ 104° (nach Claisen 103—104°), beim Umkrystallisiren sinkt der Schmelzpunkt allmählich um einige Grade. Die feste Substanz ist auch im reinsten Zustand nicht absolut farblos²⁾, sondern ganz schwach gelbstichig; ihre Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln und in angesäuertem Wasser erscheinen nur in dünner Schicht farblos, in stärkerer deutlich gelbstichig. In 100 cem ätherischer Lösung sind ca. 1.6 g Ester bei Zimmertemperatur enthalten.

Im Gegensatz zum Diönl ruft das Monoönl auf Wolle garkeine Färbung hervor; man beobachtet das unter den später angeführten Bedingungen sehr deutlich, wenn man in schwach mineralsaurer Flotte zu färben versucht.

Das Monoönl geht leicht in Chelidonester über, wenn man es in concentrirter Schwefelsäure auflöst und nach kurzem Stehen mit Wasser ausfällt.

Das gelbe Diönl

erhält man in Form seines Dinatriumsalzes bei der Synthese des Acetondioxalesters, und zwar durch Anreiben des breiförmigen Reactionsproductes mit Alkohol und rasches Waschen mit Alkohol-Aether an der Saugpumpe. Auch aus dem Monoönl entsteht das Diönl Salz durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge als tiefgelber, flockig-krystallinischer Niederschlag; schon beim ersten Tropfen Alkali stellt sich die Farbe ein, aber erst nach Zusatz von 1 Mol.-Gew. Natronlauge beginnt die Fällung, welche 2 Mol.-Gew. erfordert. Das Natriumsalz liefert beim Befeuchten mit Alkohol und Verreiben mit weniger als der berechneten Menge verdünnter Salzsäure das freie Diönl als ein intensiv citronengelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 97.5—98.5°. Schöner krystallisirt erhält man den gelben Ester auf folgende Weise. Das secundäre

¹⁾ Alle Schmelzpunktsbestimmungen wurden ausgeführt durch Einführen der Röhrchen in das auf etwa 100° vorgewärmte Bad.

²⁾ Der Kürze halber wird hier das fast farblose Monoönl im Gegensatz zum gelben Diönl als »farblos« bezeichnet.

Baryumsalz ($C_{11}H_{19}O_7Ba$. Ber. Ba 34.92. Gef. Ba 34.70) des Esters, dargestellt durch gründliches Verreiben von Monoönl mit Barytwasser, ist in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, löst sich aber in einem Ueberschuss von alkoholischer Esterlösung leicht auf, beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure krystallisiert zunächst reines Diönl (frei von Baryum) in citronengelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 98° . Es ist in Aether leichter löslich als die erste Form, da 100 ccm ca. 2.4 g, bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, enthalten. Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln wie auch in Wasser sind wesentlich tiefer gefärbt als die des Monoönl. Die wässrige Lösung reagiert auf Lakmus ganz schwach sauer. Das unbeständige Ammoniumsalz des Diönl bildet sich, wie die Gewichtszunahme ergibt, beim etwa eintägigen Stehen von rohem Acetondioxalester über concentrirtem Ammoniak im Natronkalkexsiccator.

0.6687 g Subst. absorbirten 0.0871 g NH_3 .

2 Mol. NH_3 . Ber. NH_3 13.22 Gef. NH_3 13.03.

Umwandelungen der desmotropen Formen

sind qualitativ zu erkennen an den deutlichen Farbänderungen der Lösungen und werden sich wahrscheinlich quantitativ direct auf kolorimetrischem Wege und mit Hilfe der Absorptionsspectralanalyse verfolgen lassen. Wir haben uns vorläufig mit der qualitativen Prüfung begnügt, der zu Folge sich die Acetondioxalester den von H. Stobbe¹⁾ in seinen »Studien über Tautomerie« für den Einfluss der Lösungsmittel aufgestellten Regeln fügen.

Die beiden beschriebenen Formen streben in Lösungen Gleichgewichtszuständen zu, und zwar am langsamsten in indifferenten, nicht dissociirenden Lösungsmitteln, wie Benzol, Essigester, auch Aether, bei weitem rascher in hydroxylhaltigen, dissociirenden Lösungsmitteln (Alkohol, Wasser); unter diesen wiederum ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in wässriger Lösung deutlich grösser als in alkoholischer. Einen sehr grossen Einfluss übt auf die Umwandlungsgeschwindigkeit die Temperatur aus, mit deren Ansteigen das Gleichgewicht wesentlich zu Gunsten der Diönlform verschoben wird.

Der Ester vom Schmp. 104° löst sich in Aether mit ganz schwachem Gelbstich, in Alkohol mit deutlich hellgelber Farbe, in Wasser mit wieder etwas tieferem Tone, und zwar hellem Citronengelb. Ein Tropfen Wasser bewirkt in der alkoholischen Lösung bedeutende Vertiefung der Farbe. Besonders augenfällig ist das Anwachsen der Farbtintensität beim Erwärmen der alkoholischen oder wässrigen Lösung; kühlt man dann ab, so geht die Färbung annähernd auf den ursprünglichen

¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 347 [1903].

Ton zurück, und dieses Wechselspiel lässt sich beliebig oft wiederholen. Nur hat man beim längeren Erwärmen in wässriger Lösung mit störenden Nebenerscheinungen der Verseifung zu rechnen, in alkoholischer mit der Bildung von Chelidonester.

Beim Eingiessen einer heissen, tiefgelben Lösung des Esters vom Schmp. 98° in sehr viel kaltes Wasser beobachteten wir wiederholt momentane und vollständige Auslöschung der Farbe; es gelang aber nicht, dafür sichere Bedingungen zu ermitteln.

Diesen Temperatureinfluss lässt auch der feste Acetondioxalester erkennen, die farblose Form beginnt im Schmelzpunktsröhrchen bei ca. 75° sich stark gelb zu färben, namentlich wenn sie von vornherein durch ein wenig Diönl verunreinigt ist. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur weist nach mehrtägigem Aufbewahren das Monoönl eine Beimengung von Diönl auf; der Schmp. sinkt um $3-4^{\circ}$.

Einfluss von Alkali und von Säure. Alkali bewirkt, selbst in Spuren, stärkste Enolisirung, sodass die Monoönellösung satt citronengelb und tingirend wird. Diese Färbung lässt sich nicht durch die Bildung des Alkalisalzes erklären: sie ist unabhängig von der Alkalimenge. Säuren veranlassen momentane Entfärbung, also Ketisirung der Diönellösungen, besonders vollständig bei wässrigen. Dafür genügt eine sehr kleine, aber nicht beliebig kleine Säuremenge. Essigsäure, sogar Schwefelwasserstoff in etwas grösserer Menge, bewirken die Ketisirung, aber nicht Kohlensäure. Fügt man jedoch einen Tropfen verdünnter Essigsäure zur alkoholischen Esterlösung, so wird ihre Färbung vertieft; das zugefügte Wasser enolisirt also stärker, als die Essigsäure zu ketisiren vermag.

Uebergang in Chelidonester.

Im Hinblick auf den Einfluss der Temperatur hinsichtlich des Gleichgewichtszustandes in Esterlösungen sei noch erwähnt, dass es wohl die starke Enolisirung der siedenden äthylalkoholischen Lösung ist, welche die leichte Wasserabspaltung beim folgenden Uebergang in das Pyronderivat erklärt. Claisen giebt bereits an, es scheine bei längerem Kochen der Lösungen des Acetondioxalesters zum Theil Umwandlung in Chelidonester stattzufinden, wenigstens erhielt er eine wohl aus Letzterem bestehende syrupöse Mutterlange.

Wir haben beobachtet, dass nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen mit der zum Lösen in der Hitze erforderlichen Menge absolutem Alkohol keine Spur Acetondioxalester mehr vorhanden ist; beim Abkühlen der Lösung krystallisirt Chelidonsäureester zum Theil in reinem Zustand aus, zum Theil wird er aus dem eingeeengten Filtrat durch Wasser gefällt. Dies ist die beste Methode zur Gewinnung des Esters.

Zur Beschreibung des Chelidonesters sei nur mit Rücksicht auf die einander widersprechenden Literaturangaben [in Wasser unlöslich nach L. Haitinger und A. Lieben¹⁾, leicht löslich nach J. U. Lerch²⁾] angeführt, dass er sich in ca. 66 Theilen fast siedenden Wassers löst, weit schwerer in kaltem.

Färbeversuch.

Im Gegensatz zum Monoëmol besitzt der gelbe Ester vom Schmp. 98° starke Affinität zur thierischen Faser. Um den störenden Einfluss der Verseifung gänzlich auszuschliessen, haben wir die Färbeversuche in heisser Flotte, in die wir eine heisse, alkoholische Esterlösung eintrugen, in 5—10 Secunden vollendet. In dieser Zeit nimmt Wolle eine intensive und bleibende rein gelbe Färbung an, Seide eine schwachgelbe Farbe. Zusatz von Glaubersalz ist ohne Einfluss, Anwesenheit von wenig Säure vereitelt das Ausfärben. Die Färbung auf Wolle ist spritzecht; bei längerem Kochen mit Wasser wird sie zuerst dunkler, dann ganz verdorben.

Noch gieriger zieht der Farbstoff auf chromgebeizte Wolle auf, in 5—10 Secunden stellten wir stumpf bräunlichgelbe Färbungen her, die bei längerem Kochen mit Wasser wohl durch Verseifung in secundäre, ansehnliche, tiefer braune Nuancen übergingen. Die Verseifungsproducte sind auf der chromgebeizten Wolle fixirt.

Auch die Haut färbt der Acetondioxalester anhaftend.

Constitution der desmotropen Formen.

Bei der Auswahl unter den in Betracht kommenden Structurformeln scheiden Triëmol- und Triketo-Formel von vornherein aus. Die Erstere, weil keine dreibasischen Salze auftreten und weil überhaupt Enolisirung der Atomgruppe $C:CH.CO$ bisher nicht beobachtet worden ist, die Triketoformel in Berücksichtigung der Analogie mit dem Diacetylaceton, das nach L. Feist³⁾, selbst beim Kochen in Eisessiglösung, mit Phenylhydrazin nur als Diketonalkohol reagirt. Wir haben also für die beiden Ester zu wählen zwischen den Formeln von Mono- und Di-Enol.

Der gelbe Ester und das Dinatriumsalz gehören zusammen, er ist also Diëmol. Damit stimmt gut überein seine Färbung und seine Farbstoffnatur. Und zwar sprechen diese Eigenschaften nicht so sehr

¹⁾ Monatsh. für Chem. 5, 342 [1884].

²⁾ Monatsh. für Chem. 5, 370 [1884].

³⁾ Ann. d. Chem. 257, 292 [1890].

für die 1.3-Diënolformel als weit besser für die Auffassung als



Die Verbindung ist ein unvollständiges Dioxychinon der Fettreihe; ihre Chinonähnlichkeit fällt am Modell noch mehr als an der geschriebenen Formel in die Augen.

Aus der Constitution des gelben Esters schliessen wir auf die des farblosen. Die wechselseitigen Umwandlungen durch Alkali und durch Säure, offenbar Enolisirung und Ketisirung, berechtigen zu der Annahme, dass hier ein Monoënol vorliegt von einer der beiden nachstehenden Formeln: $\text{CO}_2\text{R}.\text{CO}.\text{CH}:\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CO}_2\text{R}$ oder $\text{CO}_2\text{R}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}:\text{C}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{R}$. Unsere Beobachtungen bieten keinen Anlass, von *cis-trans*-Isomerie zu sprechen.

Verseifung des Aceton-dioxalesters.

Sein reines Dinatriumsalz löst sich in viel Wasser citronengelb auf und zwar zunächst unverändert; die Lösung reagirt alkalisch und scheidet beim Ansäuern wieder Ester aus. Dagegen entsteht beim Verreiben mit wenig Wasser eine scharf neutral reagirende, aber unbeständige Lösung von tiefer Orangefarbe; darin ist kein Ester mehr enthalten und noch keine Oxalsäure. Die orangefarbene Flüssigkeit enthält vermuthlich das secundäre Salz der Acetondioxalsäure. Sie zeigt eine merkwürdige, schöne Farbenreaction: Beim Versetzen mit starker Alkalilauge tritt eine sehr intensive, blautichigrothe Farbe auf, vielleicht bedingt durch eine stark enolisirte Form der Acetondioxalsäure¹⁾. Die Färbung vergeht beim Stehen sehr langsam, sofort beim Ansäuern, und sie kehrt bei erneutem Zusatz von Alkali nicht wieder. Diese verschiedenen gefärbten Lösungen gaben uns bisher als fassbares saures Product nur Oxalsäure.

Unter den Producten alkalischer Hydrolyse des Acetondioxalesters sind wir der Chelidonsäure nie begegnet. Die als Acetondioxalsäure betrachtete Xanthochelidonsäure von A. Lieben und L. Haitinger²⁾, sowie von J. U. Lerch³⁾ geht aber nach diesen Autoren beim Ansäuern sehr leicht in Chelidonsäure über; in der That konnten wir uns an einem nach Lerch's⁴⁾ Vorschrift dargestellten Baryumxanthochelidonat von controllirter Zusammensetzung überzeugen, dass beim Zersetzen mit heisser Schwefelsäure Chelidonsäure auftritt. Dieser Widerspruch

¹⁾ Mit tief blutrother Farbe löst sich auch Acetondioxalester in wässrigem Trimethylamin und in einigen anderen Basen auf.

²⁾ Monatsh. für Chem. 5, 348 [1884].

³⁾ Monatsh. für Chem. 5, 376 [1884]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 57, 293 [1846].

scheint geeignet, Bedenken zu erwecken, ob Xanthochelidonsäure nicht vielleicht doch noch den intacten Pyronkern enthält, um so mehr, als zufolge der nachstehenden Mittheilung Alkaliadditionsproducte des Pyrons existenzfähig sind.

Nachschrift. Die voranstehende Mittheilung haben wir Hrn. Geh.-Rath Prof. Claisen vor der Veröffentlichung vorgelegt. Hr. Claisen theilt uns mit, dass er selbst bei der weiteren Untersuchung des Acetondioxalesters auch auf dessen beide Modificationen aufmerksam geworden, und dass ihm auch das Färbevermögen aufgefallen sei. Da Hr. Claisen sich die weitere Bearbeitung des Acetondioxalesters zu reserviren wünscht, beabsichtigen wir, die hier mitgetheilten, noch unvollständigen Versuche zunächst nicht weiter auszudehnen.

589. Richard Willstätter und Rudolf Pummerer:
Zur Kenntniss des Pyrons.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissensch. z. München.]
(Eingegangen am 10. October 1904.)

In ihrer wichtigen Arbeit über die Salzbildung des Dimethylpyrons haben J. N. Collie und Th. Tickle¹⁾ die Auffassung von der Vierwerthigkeit des ätherartig gebundenen Sauerstoffs begründet. A. v. Baeyer und V. Villiger²⁾ hielten es in ihrer Untersuchung über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs für zweifelhaft, ob in den Salzen des Dimethylpyrons die Säure mittels des Brücken- oder des Carbonyl-Sauerstoffs gebunden ist, neigen aber in Anbetracht der grossen Basicität des Cineols mehr zu der Anschauung von Collie und Tickle. Diese Frage lässt A. Werner's Theorie der Oxoniumsalze³⁾, welche auf Grund der Analogie mit den Ammoniumsalzen aufgestellt ist, unberührt; Werner nimmt an, dass der zweiwerthige Sauerstoff noch eine ungesättigte Nebenvaleanz besitze, deren Absättigung in mannigfaltiger Art erfolgen könne.

Die Kenntniss der Function des Pyronsauerstoffs verdankt man fast ausschliesslich dem Studium des von L. Feist⁴⁾ entdeckten Dimethylpyrons; die Muttersubstanz Pyron ist zwar schon im Jahre 1884 von H. Ost⁵⁾ aus Komansäure, sowie von L. Haitinger und A. Lie-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 75, 710 [1899].

²⁾ Diese Berichte 34, 2679, 2698 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. 322, 296 [1902]. ⁴⁾ Ibid. 257, 273 [1890].

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 29, 63 [1884].