

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].

ben¹⁾ aus Chelidonsäure durch trockne Destillation dargestellt worden, aber es ist ungeachtet der eleganten Chelidonsäuresynthese von L. Claisen²⁾ und der fast gleichzeitigen Synthese von A. Peratoner und B. Strazzeri³⁾ schwer zugänglich geblieben. Nur das Verhalten des Pyrons gegen Platinchlorwasserstoffsäure hat in jüngster Zeit A. Werner⁴⁾ untersucht, mit dem Ergebniss, dass ein Additionsproduct von der Formel: $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 4\text{Pyron}$ entsteht; Werner bemerkt, im Pyron komme die Eigenschaft der Salzbildung in weniger stark ausgeprägtem Maasse zur Geltung als im Dimethylpyron.

Die voranstehende Mittheilung berichtet über ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von Acetondioxalester; Chelidonsäure ist dadurch leicht zugänglich geworden und Pyron wesentlich leichter als bisher. Dadurch ist es uns ermöglicht worden, das Verhalten des Pyrons, namentlich seine Salzbildung, genauer zu untersuchen.

Mit Säuren bildet Pyron Salze ganz ähnlich wie Dimethylpyron wir beschreiben im Folgenden das Chlorhydrat, Pikrat, ein Oxalat von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, das in ätherischer Lösung, und eines von der Formel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, das in wässriger entsteht, sowie zwei Chloraurate: $\text{AuCl}_4\text{H} + 2$ bzw. $3\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ⁵⁾. Ein augenfälliger Unterschied hinsichtlich der Basicität dem Dimethylpyron gegenüber tritt dabei nicht zu Tage, ausser bei dem salzsauren Salze, das abweichend vom Dimethylpyronchlorhydrat im Exsiccato ein Drittel seines Chlorwasserstoffs verliert. Auch zeigt sich beim Pyron eine starke Neigung zur Bildung complicirterer, gewissermaassen basischer Salze.

Besonders charakteristisch ist die Fähigkeit des Pyrons, Salze zu addiren; analysirt wurden Verbindungen mit Chlorecalcium, Quecksilberchlorid und Silbernitrat. Dieselbe Beobachtung (Verbindungen mit Quecksilberchlorid und einigen anderen Schwermetallsalzen) hat schon Werner beim Dimethylpyron gemacht und als Bestätigung seiner Theorie betrachtet. Die Pyrone gleichen darin den Aminosäuren, deren Fähigkeit, Salze zu addiren, A. Strecker⁶⁾ so interpretirt hat, dass die Carbonylgruppe das Metall, die Aminogruppe die Säure binde. Es ist denkbar, dass im Pyron der vierwerthige Sauerstoff zugleich basische und saure Natur besitzt; das ist eine Annahme, die P. Walden⁷⁾ für das Dimethylpyron ausgesprochen hat auf Grund

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 5, 363 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 24, 111 [1891].

³⁾ Gazz. chim. ital. 21 [I], 300 [1891]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 322, 296 [1902].

⁵⁾ Ausserdem beobachteten wir die Bildung eines träge krystallisirenden Phosphates, während wir das Sulfat aus ätherischer Lösung nur als Syrup ausfallen sahen.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 148, 87 [1886].

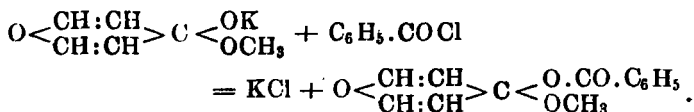
⁷⁾ Diese Berichte 34, 4185 [1901]; 35, 1764 [1902].

seiner Leitfähigkeitsbestimmungen, welche diese Substanz als amphoteren Elektrolyten erkennen lassen.

Die Untersuchung von Walden und die Beobachtung der Salzverbindungen des Pyrons führt zu der neuen Frage, ob die Pyrone auch mit Alkalien Salze bilden. Dimethylpyron wird nach der Vorschrift von Feist mit festem Kali ausgesalzen. Im Gegensatz dazu ist Pyron gegen wässrige Alkalien höchst unbeständig; es färbt sich damit sofort gelb und giebt, wie im experimentellen Theil gezeigt wird, Aufspaltungsproducte. Ammoniak addirt Pyron in ätherischer Lösung nicht; auch wird es unverändert wiedergewonnen, wenn man es mit einem Ueberschuss von wässrigem Trimethylamin in der Kälte eindunstet.

Es gelang aber, eine saure Function im Pyron nachzuweisen durch die Bildung von Verbindungen mit Kaliummethylat und Natriummethylat¹⁾. Während alkoholische Kalilauge eine nicht analysirbare Fällung liefert, gewinnt man mit Hülfe der Alkoholatlösungen einheitliche, schön krystallisirende Additionsproducte von der Formel $C_5H_4O_2 + MeOR$. Gewöhnlich ist ihnen etwas gelb gefärbte Verunreinigung beigemengt, in reinem Zustand sind sie aber schneeweiss; beim Neutralisiren, Eindampfen und Destilliren, ja schon bei trockner Destillation, geben sie wieder Pyron. Deshalb²⁾ betrachten wir es als sehr unwahrscheinlich, dass diese Alkaliverbindungen aufgespalten sind zu Dioxymethylenacetonäthersalzen von der Formel: $R.O.CH:CH.CO.CH:CH.OMe$, und wir halten die Annahme für berechtigt, dass diese Additionsproducte den intacten Pyronkern enthalten.

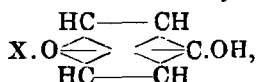
Diese Alkoholatverbindungen bieten die Möglichkeit, in den Ort der Addition Einblick zu gewinnen, was bei den Säuresalzen der Pyrone noch nicht gelingt. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Suspension von Pyronkaliummethylat entsteht prächtig krystallisirendes Pyronmethylbenzoat, dessen Eigenschaften (niedrig schmelzend, in der Kälte mit Alkalien nicht reagirend, in Aether und Petroläther löslich) nicht die eines Oxoniumsalzes sind, sondern viel eher die eines Esters. Das Benzoylderivat ist offenbar ein gemischtes Ketonacetal, entstanden aus einem Aethersalz des Pyrons der Orthoform gemäss der Gleichung:



¹⁾ Cineol addirt, wie wir uns überzeugt haben, Kaliummethylat nicht.

²⁾ Besonders bei Berücksichtigung wiederholter, vergeblicher Versuche, aus den mit wässrigen Alkalien entstehenden Aufspaltungsproducten auf gleiche Weise Pyron zu regeneriren.

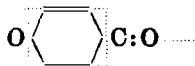
Mit der benzolähnlichen Formel der Pyronderivate:



die Werner¹⁾ vorübergehend in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen, liesse sich diese Reaction immerhin in Einklang bringen. Wir haben nun aber weiterhin bei dem Behandeln von Pyronkaliummethylat mit Halogenalkylen acetalartige Verbindungen erhalten, von deren begonnenem Studium wir eine Entscheidung hinsichtlich dieser Constitutionsfrage erwarten. Salzbildung ist bei Ketonen oft beobachtet und gewöhnlich so erklärt worden, dass Wasserstoff durch Metall ersetzt wird unter Bildung von Enolaten. Bei den Pyronderivaten handelt es sich indessen um eine analoge Addition von Alkoholat an die Carbonylgruppe, wie Claisen sie bei Säureestern beobachtet hat²⁾.

Bei der Bildung der Pyronalkoholate reagirt nicht, wie bei den bisher bekannten Pyronadditionen der Sauerstoff unter Oxoniumsalzbildung, sondern die Doppelbindung (C:O).

Für die Oxoniumsalzbildung spricht dies eher zu Gunsten der Annahme, dass der Carbonylsauerstoff Salz bildet. Betrachten wir das Pyron im Licht der Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen und nehmen wir noch die Hypothese zur Hilfe, dass dem ätherartig gebundenen Sauerstoff Partialvalenz zukommt, so kommen wir zu einem plausiblen Bilde des Pyrons mit einem einzigen³⁾ reaktionsfähigen Punkte, dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe:



Bei den Additionen des Pyrons reagirt hiernach einseitig die Partialvalenz des Carbonylsauerstoffatoms und zwar wahrscheinlich unter Bildung von Additionsproducten der Formel, welche Werner den Oxoniumsalzen giebt. Bei manchen Additionen, namentlich von Salzen an Pyron, bleibt die Reaction wohl bei der von Werner formulirten Phase stehen, in anderen Fällen aber drücken nach unserer Ansicht

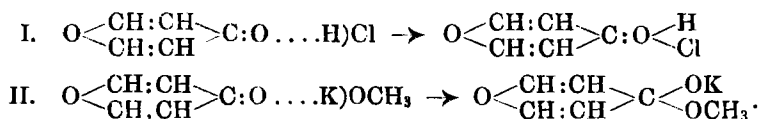
¹⁾ Diese Berichte 34, 3309 [1901].

²⁾ Wir vermuthen, dass die nämliche Addition auch bei Ketonen allgemeiner auftreten, und dass sich auch bei der Salzbildung der Verbindungen vom Typus des Acetessigesters mit Natriumäthylat die Bildung von Additions-

producten der Formel: $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{C} < \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{O Na} \end{array} \\ \text{CH}_2 \\ \text{COOR} \end{array}$ constatiren lassen wird.

³⁾ Ausserdem dürften nach Thiele noch kleine Affinitätsreste an den tertiären Kohlenstoffatomen anzunehmen sein.

die Formeln Werner's nur Zwischenphasen aus, entweder (I) bei der Bildung von Salzen mit vierwerthigem Sauerstoff, oder (II) bei der Bildung acetalartiger Verbindungen. Hinzutretende Säure weckt die Basicität des Sauerstoffes. Hinzutretendes Alkali lässt Hydroxyl entstehen:



Experimenteller Theil.

Darstellung von Pyron.

Die Chelidonsäure gewannen wir nach dem Verfahren von Claisen durch Erhitzen von Acetondioxalester mit Salzsäure. Dabei ist es wichtig, dass der nach den Angaben der voranstehenden Mittheilung dargestellte Ester frei von Kochsalz ist, da sich sonst, trotz des grossen Ueberschusses an concentrirter Mineralsäure, ein übersaures Natriumsalz der Chelidonsäure beimengt, das durch seine ungemein geringe Löslichkeit ausgezeichnet ist. Dieses Salz, für die Analyse durch Versetzen von Chelidonsäurelösung mit Kochsalz in Form leichter, verfilzter Nadeln erhalten, besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6 + \text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{Na}$. Es ist in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem ziemlich leicht, in Salzsäure nur in der Wärme noch leichter löslich und eignet sich gut zum Nachweis von Chelidonsäure. Beim Erhitzen verhält es sich wie Chelidonsäure + Chelidonat.

0.2375 g Sbst.: 0.0421 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_{12}\text{Na}$. Ber. Na 5.91. Gef. Na 5.75.

Chelidonsäure wurde mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht, so lange, bis eine entnommene Probe Krystalle vom Schmp. 262° lieferte¹⁾. Beimengung von Chelidonestersäure erniedrigt, von Natriumsalz erhöht den Schmelzpunkt. Man filtrirt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und dampft das Filtrat unter Rühren bis zur Bildung einer Krystallkruste ein. Nach dem Filtriren von der zweiten Krystallisation wird die Lauge zur

¹⁾ Uebereinstimmend mit Claisen fanden wir stets diesen Schmelzpunkt der Chelidonsäure, der krystallwasserhaltigen und der entwässerten. Die abweichende Beobachtung von Lerch (220°) (Ann. d. Chem. 57, 279 [1846]) können wir ebensowenig bestätigen, wie seine Schmelzpunktsangabe 182 — 184° der Chelidonestersäure (Monatsh. f. Chem. 5, 371 [1884]). Diese schmilzt bei 223° , wie auch Haitinger und Lieben für ein aus natürlicher Chelidonsäure bereitetes Präparat verzeichnen (Monatsh. f. Chem. 5, 343 [1884]).

Trockne gedunstet; lediglich der Antheil aus der Mutterlauge bedarf der Reinigung durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Die Chelidonsäure entwässerten wir bei 160°. Bei der trocknen Destillation fanden wir einen Zusatz von Kupferpulver (ca. der doppelten Menge) für die Ausbeute an Pyron und dessen Reinheit vorthellhaft, Verkohlung wird auch bei grösseren Portionen infolge der guten Wärmeleitung vermieden, und die Bildung von Komansäure bedeutend verringert. Die Rohausbeute an Pyron betrug 75 pCt. der Theorie.

Pyron. Zur Reinigung des etwas sauer reagirenden Destillates schüttelt man es in ätherischer Lösung vorsichtig mit der eben erforderlichen Menge Sodalösung durch. Dann destillirt man das Pyron am besten im Vacuum, wodurch es sich glatt entwässern lässt; es geht unter 13 mm Druck constant über bei 97° (Quecksilber im Dampf) und erstarrt dann rasch zu fächerförmigen Aggregaten langer, farbloser Prismen. Den Schmelzpunkt fanden wir übereinstimmend mit den Angaben der Literatur bei 32.5°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Substanz nicht flüchtig, wohl aber bei 100°; mit Wasserdampf destillirt sie nicht. An der Luft zerfliessen die Krystalle.

In Aether, Chloroform, Eisessig löst sich Pyron spielend, auch in Benzol leicht, in Petroläther in der Kälte schwer, leichter in der Wärme, in Schwefelkohlenstoff kalt sehr schwer, bei Siedetemperatur mässig leicht. Aus den letzteren beiden Solventien lässt es sich umkrystallisiren. Aus wässriger Lösung kann man Pyron mit Ammoniumsulfat, nicht mit Chlorcalcium aussalzen.

Salze von Pyron mit Säuren.

Chlorhydrat. Pyron giebt mit überschüssiger, ätherischer Salzsäure einen aus weissen Prismen bestehenden Niederschlag, der nach zwei Stunden langem Aufbewahren über Schwefelsäure analysirt wurde.

0.6527 g Subst.: 0.7044 g AgCl.

$C_5H_4O_2.HCl$. Ber. Cl 26.76. Gef. Cl 26.68.

Das Salz schmilzt unscharf bei 139°; es ist in Wasser spielend löslich und zerfliesst an der Luft; aus Alkohol, worin es namentlich in der Hitze sehr leicht löslich ist, lässt es sich umkrystallisiren. Im Vacuum über Natronkalk verliert es (im Gegensatz zum Dimethylpyron nach Collie und Tickle) viel Chlorwasserstoff; wir beobachteten eine Abnahme um 8.28 pCt., also fast ein Drittel des Salzsäuregehaltes. Das feste Salz giebt an Aether spurenweise Pyron ab, die wässrige Lösung reichlich.

In concentrirter Lösung giebt das Chlorhydrat mit Goldchlorid und Pikrinsäure reichliche krystallinische Niederschläge, von Platinchlorid wird es nicht gefällt.

Oxalate. In ätherischer Lösung wird beim Versetzen von Pyron mit der für die Bildung des secundären Oxalates berechneten Menge Oxalsäure das primäre Salz gefällt.

0.1858 g Stbst.: 0.0566 g CaO .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. Oxalsäure 48.38. Gef. Oxalsäure 48.86.

Das saure Oxalat bildet luftbeständige, langgestreckte, blättrige Tafeln vom Schmp. 136.5° . Es ist in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol ziemlich, in heissem sehr leicht; beim Erkalten krystallisirt es wieder aus.

Ein anderes Salz entsteht in wässriger Lösung; wir erhielten es beim Auflösen von Oxalsäure sowohl mit 2 Mol. wie mit 3 Mol. Pyron in warmem Wasser. In kurzen, derben, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 139° krystallisirt eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$.

0.1404 g, 0.0384 g, 0.0644 g erforderten zur Neutralisation 7.35, 2.0, 3.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. Oxalsäure 23.81. Gef. Oxalsäure 23.56; 23.44; 22.71.

Chloraurate. Mit ätherischer Goldchlorwasserstoffsäure liefert Pyron Salze von verschiedener Zusammensetzung; sie hinterblieben beim Verdunsten der Aetherlösungen in wohlkrystallisirtem Zustand und wurden für die Analyse mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Bei Anwendung von überschüssigem Pyron (ca. 5 Mol.) entsprach die Verbindung, welche längliche, unscharf endigende Täfelchen vom Schmp. 116.5° bildete, der Formel $\text{AuCl}_4\text{H} \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$.

0.1637 g Stbst.: 0.0519 g Au.

$\text{AuCl}_4\text{H} \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. Au 31.40. Gef. Au 31.70.

Hingegen erhielten wir aus ungefähr äquimolekularen Mengen der Componenten ein Golddoppelsalz von der Zusammensetzung $\text{AuCl}_4\text{H} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Glänzende Krystallschuppen, bei derselben Temperatur wie das erstere Salz schmelzend.

0.0297 g Stbst.: 0.0111 g Au.

$\text{AuCl}_4\text{H} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. Au 37.06. Gef. Au 37.37.

Pikrat, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Pyron wird aus ätherischer Lösung durch Pikrinsäure gefällt. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser wie Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisiren; es ist in beiden Lösungsmitteln in der Wärme sehr leicht, kalt beträchtlich schwerer löslich. Lange Nadeln vom Schmp. 129° .

0.1039 g Stbst.: 12.6 ccm N (18.5° , 723 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_9\text{N}_3$. Ber. N 12.95. Gef. N 13.26.

Additionsproducte von Pyron mit Salzen.

Pyron-Chlorcalcium, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium gibt Pyron einen zum Nachweis be-

sonders geeigneten Niederschlag von langen, oft verästelten Prismen; bei langsamer Krystallisation sind diese gut ausgebildet, domatisch ab-geschrägt. Im Exsiccator ändert das Salz sein Gewicht nicht, an der Luft zieht es Feuchtigkeit an.

0.3313 g Sbst.: 0.1498 g CaSO_4 . — 0.1190 g Sbst.: 0.1732 g CO_2 , 0.0315 g H_2O .

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{CaCl}_2$. Ber. Ca 13.24, C 39.60, H 2.93.

Gef. » 13.32, » 39.70, » 2.94.

Löslich in 9.1 Th. kalten und in 7.5 Th. siedenden Alkohols und ungefähr in 1 Theil Wasser; während das trockne Additionsproduct an Aether nichts abgiebt, lässt sich aus seiner concentrirten, wässrigen Lösung Pyron ausäthern. Es ist aber davon abzurathen, nach den Angaben von A. Peratoner und B. Strazzeri¹⁾ Pyron aus wässriger Lösung dadurch in den Aether zu bringen, dass man sie mit Chlorcalcium in einen Brei verwandelt; derselbe hält nämlich Pyron hartnäckig zurück.

Auch mit Kupfervitriol verbindet sich Pyron, und es ist damit nicht zu trocknen. Einer wasserfreien, ätherischen Lösung entzieht entwässertes Kupfersulfat nur Spuren, einer wasserhaltigen aber beträchtliche Mengen von Pyron.

Pyron-Quecksilberchlorid, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Aetherische oder wässrige Quecksilberchloridlösung erzeugt eine schneeweisse, krystallinische Fällung; auch bei Anwendung von überschüssigem Pyron entspricht die Verbindung der angegebenen Formel, die ätherische Mutterlauge enthält in diesem Falle keine Spur Quecksilber. Dünne, längliche Tafeln, die unscharf bei 190° schmelzen; leicht löslich in Alkohol.

0.5741 g Sbst.: 0.3664 g HgCl_2 .

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Ber. Hg 54.54. Gef. Hg 54.22.

Pyron-Silbernitrat. Mit alkoholischen Lösungen von Silbernitrat erhielten wir unter verschiedenen Bedingungen Krystallisationen, deren Zusammensetzung nach Analysen verschiedener Präparate keinem einfachen Verhältniss der Componenten, sondern am ehesten der Formel: 4 Pyron + 7 Silbernitrat entsprach.

0.1360 g, 0.3386 g, 0.1721^g Sbst.: 0.0869 g, 0.2127 g, 0.1097 g AgCl .

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)_4(\text{AgNO}_3)_7$. Ber. Ag 48.00. Gef. Ag 48.10, 47.39, 47.98.

Das Additionsproduct bildet oblonge Täfelchen, die um 162° unter Zersetzung schmelzen; es ist in Wasser und in heissem Alkohol sehr leicht löslich.

Die beschriebenen Verbindungen mit Salzen geben schon bei 100° Pyron ab.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 21, I, 300 [1891].

Verhalten von Pyron gegen Alkalien.

Pyron giebt mit Aetzalkalien, auch schon mit Soda, intensive Gelbfärbung. Die Lösung der Substanz in zehnpromcentiger Natronlauge giebt an sehr viel Aether keine Spur von Pyron ab. Versetzt man Pyronlösung mit Alkali und dann sofort mit Salzsäure, so giebt sie mit Eisenchlorid Rothfärbung — die Farbreaction der Oxymethylenverbindungen.

Schüttelt man ätherische Pyronlösung etwa eine halbe Minute mit zwanzigpromcentiger Natronlauge durch, so nimmt diese von der Verbindung auf und zwar ungefähr ein Drittel bei Anwendung von 1 Mol.-Gew., über die Hälfte bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Natronlauge. Die alkalische Lösung liefert auch bei schleunigem Neutralisiren gar kein Pyron mehr zurück.

Fügt man zu Pyron 1 Mol.-Gew. Normalnatronlauge und neutralisirt alsbald, so enthält die Lösung nur noch einen kleinen Theil von unverändertem Pyron, der durch Abdampfen und Destillation im Vacuum wiedergewonnen wurde (0.13 g aus 2 g).

Während bei diesen Versuchen Verbindungen von Pyron mit Alkalien nicht nachzuweisen waren, erhielten wir mit alkoholischen Alkalien Fällungen, die Pyron zurücklieferten.

2 g Pyron wurden mit 1 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge, dann mit Aether versetzt: das ausgefällte Oel gab, rasch neutralisirt, beim Eindunsten und Destilliren 0.5 g Pyron. Die Fällung enthielt übrigens kein ungebundenes Pyron, denn sie gab an sehr viel Aether garnichts ab. Bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge unter ähnlichen Bedingungen gewannen wir viel weniger Pyron zurück (0.2 g).

Verbindungen von Pyron mit Alkoholaten.

Pyron-Kaliummethylat. Wir versetzten Pyron mit der wasserfreien Auflösung von 1 Atomgew. Kalium in Methylalkohol; Gelbfärbung, Erwärmung. Auf Zusatz von Aether schied sich eine citronengelbe, ölige Fällung aus, die in wenigen Augenblicken zu durchsichtigen, kurzprismatischen, öfters gut ausgebildeten Krystallen erstarrte. Man erkennt dann, dass die beobachtete Färbung nur einer Verunreinigung durch Feuchtigkeitsanziehung zuzuschreiben ist: die reinen Krystalle und besonders die langsamer herauskommenden Antheile der Fällung sind absolut farblos. Zur Analyse diente das mit Aether wiederholt durch Decantiren gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Product.

0.2110 g Sbst.: 0.1114 g K_2SO_4 .

$C_5H_4O_2 \cdot CH_3OK$. Ber. K 23.56. Gef. K 23.71.

Die Kaliummethylatverbindung liefert Pyron zurück, nicht allein, wenn man sie neutralisirt, eindunstet und erhitzt, sondern auch unmittelbar bei trockner Destillation im Vacuum.

Pyron-Natriumäthylat. Das analog dargestellte Additionsproduct wird durch Aether sofort in krystallinischen Flocken gefällt; exsiccator trocken besteht es aus mikroskopischen Prismen mit einseitig stark ausgebildeten Pyramidenflächen.

0.4608 g Sbst.: 0.1968 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Ber. Na 14.04. Gef. Na 13.85.

Pyron-methylbenzoat, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Fügt man zu einer frischbereiteten, ätherischen Suspension von Pyronkaliummethylat annähernd die molekulare Menge Benzoylchlorid tropfenweise unter Umschütteln, so tritt rasch eine von starker Gelbfärbung begleitete Reaction ein, deren Hauptproduct aus der abfiltrirten Aetherlösung bei starkem Einengen ungefärbt auskrystallisirt.

Die Mutterlauge hält eine geringe Menge von gelbgefärbtem Nebenproduct zurück, das wir noch nicht untersucht haben.

Die Verbindung lässt sich gut aus Aether oder Alkohol umkrystallisiren; sie bildet wasserhelle, vier- und sechs-eckige Platten vom scharfen Schmp. 98.5—99°. Leicht löslich in Alkohol und Aether bei Siedetemperatur, ziemlich leicht in der Kälte, in Petroläther ziemlich schwer, leicht in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

0.2088 g Sbst.: 0.5142 g CO_2 , 0.0968 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 67.21, H 5.33.

Gef. » 67.16, » 5.19.

Bei kurzem Kochen mit Soda bleibt die Substanz anscheinend unverändert; durch heisse Natronlauge wird sie allmählich unter Zersetzung mit rothgelber Farbe gelöst.

A n h a n g.

Ueber Derivate der Chelidonsäure.

Es bot Interesse zu untersuchen, ob die typischen Pyronreactionen auch der Chelidonsäure oder besser ihren Estern zukommen. Wir erhielten — wohl eine Folge der acidificirenden Wirkung der Carboxyle — keine Salze mit Säuren, speciell mit Oxalsäure und Pikrinsäure, hingegen einige Additionsproducte mit Quecksilberchlorid und Chlorcalcium, die übrigens schon von Wasser leicht zerlegt werden und keine Merkmale zeigen, die für ein Pyronderivat charakteristisch sind.

Chelidonester addirt auch Natrium- und Kalium-Alkoholat. Um ein Analogon zu den Pyronalkoholaten zu erhalten, liessen wir nur

ein Mol.-Gew., z. B. von NaOC_2H_5 , einwirken; das Verhalten des Additionsproducts, welches im Gegensatz zum Pyronnatriumäthylat durch Aether nicht gefällt wird, scheint darauf hinzudeuten, dass das Alkoholat sich nicht an das Pyroncarbonyl, sondern an eine Estergruppe anlagert. Es würde sich somit hier um Verbindungen handeln, wie sie Claisen¹⁾ bekanntlich schon vor langer Zeit aus organischen Säureestern dargestellt hat.

Äthylester und Kaliummethylat liefern ein Product, das beim Zersetzen neben Estersäure ein Estergemisch entstehen lässt; das Additionsproduct zerfällt höchst wahrscheinlich zum Theil in Kaliumäthylat und Chelidonsäuremethyläthylester. Die Alkoholat-Additionsproducte gehen auch, da sie hygroskopisch sind, spielend leicht in chelidonestersaure Salze über. Auf die nämliche Ursache — die Anlagerung von Alkali an die Estergruppe — führen wir auch die über-raschende, momentane Verseifbarkeit des Chelidonesters durch wässrige Alkalien zurück. Wir haben beobachtet, dass die Ester schon von verdünnter Sodalösung in der Kälte rasch unter Verseifung gelöst werden.

Die Chelidonester finden wir auch ausgezeichnet durch eine so leichte Amidbildung, wie sie sonst wohl nur bei Oxalester beobachtet worden ist. Die Ester setzen sich mit Ammoniak garnicht in trockener, ätherischer Lösung um, in wässriger oder alkoholischer aber fast momentan. Die von E. Fischer und A. Dilthey²⁾ für die Amidbildung des Malonesters und seiner Monosubstitutionsproducte gegebene Erklärung — sie nimmt, woran kurz erinnert sei, folgendes Zwischen-

product an: COOC_2H_5
 $\text{R}.\dot{\text{C}}:\text{C} < \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{ONH}_4 \end{matrix}$ — lässt sich für das Verhalten des Che-

lidonesters ebensowenig heranziehen, wie für die Bildung von Oxamid. Man wird aber auch in diesen Fällen analog den beobachteten Additionen von Natriumäthylat eine Anlagerung an die Estergruppe annehmen müssen³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 20, 649, Fussnote [1887], vergl. auch L. Claisen und O. Lowmann, diese Berichte 20, 651 [1887].

²⁾ Diese Berichte 35, 844 [1902].

³⁾ Für die merkwürdig leichte Bildung von Oxamid und die Analogie zwischen Oxalester und Chelidonester bietet die Thiele'sche Theorie der conjugirten Doppelbindungen eine sehr gute Erklärung. Es mag genügen, hier die Formel des Oxalesters in der Schreibweise nach Thiele:

..... $\text{O}:\overset{\curvearrowright}{\text{C}}:\overset{\curvearrowright}{\text{C}}:\text{O}$ anzuführen.
 ÖRÖR

Additionsproducte des Chelidonesters mit Salzen und Alkoholaten.

Mit Chlорcalcium. Beim Auflösen des Esters mit Chlорcalcium in warmem Alkohol oder Vereinigung der gelösten Componenten in verschiedenen Verhältnissen erhielten wir Krystallisationen, die keine constante Zusammensetzung aufwiesen. Sie bestanden aus hygroskopischen, verästelten Prismen, die sich in der Hitze erst beim Schmelzpunkt der Chelidonsäure verändern, durch Wasser aber zerlegt werden. Die Bestimmung des Calciumgehalts (Gefunden 8.61, 9.99, 9.28, 7.49) verschiedener Präparate erlaubt uns nicht, die Zusammensetzung der Additionsproducte zu formuliren.

Mit Quecksilberchlorid. Sublimat in Aether giebt mit einem grossen Ueberschuss von Chelidonsäurediäthylester in demselben Lösungsmittel zwar keine Ausscheidung, man kann aber mit Petroläther ein in luftbeständigen, farblosen Prismen krystallisirendes Doppelsalz ausfällen, dessen Quecksilbergehalt der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 + 2 \text{ Ester}$ entspricht.

0.3720 g Sbst.: 0.1178 g HgCl .

$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6)_2\text{HgCl}_2$. Ber. Hg 26.66. Gef. Hg 26.90.

Bei geringerem Ueberschuss an Ester krystallisirte aus der warmen, ätherischen Lösung ein Additionsproduct von anderer Zusammensetzung ($3 \text{ HgCl}_2 + 4 \text{ Ester}$) in langen, dünnen Prismen.

0.2381 g Sbst.: 0.0953 g HgCl .

$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6)_4 \cdot 3 \text{ HgCl}_2$. Ber. Hg 33.87. Gef. Hg 34.00.

Mit Natriumäthylat. Mit der molekularen Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung giebt Chelidonester nur Gelbfärbung und merkwürdiger Weise auch auf Zusatz von Aether keine Ausscheidung. Gasolin scheidet das Additionsproduct, während es den freien Ester nicht fällen würde, in schwachgelben Flocken ab, die für die Analyse durch wiederholtes Waschen mit Gasolin und Decantiren gereinigt wurden.

0.1629 g Sbst.: 0.0395 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Ber. Na 7.48. Gef. Na 7.86.

Die Natriumäthylatverbindung ist sehr hygroskopisch und geht leicht über in chelidonestersaures Natrium. Beim Zersetzen eines frischen Präparates mittels verdünnter Schwefelsäure isolirten wir vorwiegend unveränderten Ester, daneben aber gegen 30 pCt. Estersäure.

Auch Kaliummethylethylat addirt sich an den Ester; die durch Aether fällbaren Producte weisen keine constante Zusammensetzung auf. In den Mutterlaugen fand ich bei Anwendung äquimolekularer Mengen eine alkalifreie, neutrale Verbindung (Schmp. 112°), die weder mit dem bekannten Aethylester noch mit dem zum Vergleich bereiteten Dimethylester der Chelidonsäure identisch war.

Chelidonsäuremethylester bildet weiche und glänzende, lange Prismen vom Schmp. 122.5° . Er ist mässig löslich in Aether und in Holzgeist in der Kälte, leicht in diesem bei Siedetemperatur, spielend löslich in Chloroform.

0.1075 g Sbst.: 0.2011 g CO₂, 0.0375 g H₂O.

C₉H₈O₆. Ber. C 50.93, H 3.80.

Gef. » 51.02, » 3.90.

Chelidonamid, C₅H₂O₂(CO.NH₂)₂.

Chelidonester reagirt mit Ammoniak in ätherischer Lösung bei Ausschluss von Feuchtigkeit nicht, hingegen in alkoholischer oder wässriger Lösung unter sofortiger Abscheidung des Diamids, welches Haitinger und Lieben¹⁾, sowie Lerch²⁾ schon in Händen hatten, ohne es zu analysiren. Es ist ein weisses, nicht schmelzbares Pulver, das in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform äusserst spärlich löslich ist. Aus sehr viel siedendem Wasser krystallisirt es in mikroskopischen Nadelchen. Durch Alkali wird es leicht verseift.

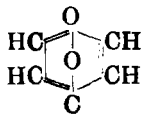
0.1116 g Sbst.: 0.1883 g CO₂, 0.3374 g H₂O. — 0.0620 g Sbst.: 8.9 cem N (18°, 718 mm).

C₇H₆O₄N₂. Ber. C 46.11, H 3.32, N 15.42.

Gef. » 46.02, » 3.38, » 15.65.

Auch Chelidonestersäure reagirt sehr leicht mit methylalkoholischem Ammoniak und giebt einen pulvrigen Niederschlag von Ammoniumsalz des Monoamids der Chelidonsäure.

Nachschrift. Leider haben wir erst nach Vollendung vorliegender Arbeit von J. N. Collie's jüngster Abhandlung (Journ. chem. Soc. 1904, 971) über die Constitution der Pyronverbindungen und von der darin aufgestellten Superoxydformel Kenntnis erhalten. Wenn schon unsere Beobachtungen über die Alkaliverbindungen des Pyrons mit den Ansichten von Collie in Widerspruch stehen, möchten wir doch die begonnenen Versuche über die Acetale erst zu Ende führen, ehe wir einige Punkte erörtern, in denen wir Collie's Auffassung nicht theilen können.



¹⁾ Monatsh. für Chem. 5, 342 [1884].

²⁾ Monatsh. für Chem. 5, 371 [1884].