

175. W. A. Plotnikow: Über die Verbindungen von Dimethylpyron mit Tribrom-essigsäure.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Polytechnikums Kijew.]

(Eingegangen am 18. März 1909.)

I.

Dimethylpyron ist schwer löslich in Äther; in Gegenwart von Tribromessigsäure aber, die sich in demselben Lösungsmittel sehr leicht löst, nimmt die Löslichkeit von Dimethylpyron bedeutend zu; dagegen löst sich in Chloroform Dimethylpyron leicht, Tribromessigsäure schwer, in Gegenwart von Dimethylpyron aber wird auch Tribromessigsäure leicht löslich; in beiden Fällen erklärt sich die Löslichkeitsveränderung durch die Bildung von Dimethylpyronaten der Tribromessigsäure. Beim Verdunsten der Chloroform- oder Ätherlösungen im Vakuumexsiccator scheiden sich Krystalle ab, deren Zusammensetzung sich mit dem Verhältnis der Konzentrationen von Dimethylpyron und Tribromessigsäure ändert. Die Titration der verschiedenen Krystallfraktionen ergab folgende Resultate:

Baryttiter: 0.009349 g BaO.

1. Aus einer Ätherlösung, die mehr als 2 Mol. Dimethylpyron auf 1 Mol. Säure enthielt, krystallisierte als erste Fraktion reines Dimethylpyron.

2. Ätherlösung mit 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Dimethylpyron. In der ersten Fraktion wurden 72.97 % Säure, in der mittleren 84.42 % gefunden.

Für die folgenden Versuche wurden Chloroformlösungen benutzt.

3. Ein wenig mehr als 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Dimethylpyron. In den drei Krystallfraktionen wurden 83.23, 83.15, 82.64 % Säure gefunden. 0.4668 g von Krystallen der dritten (der letzten) Fraktion brauchten 10.65 cem Barytlösung.

4. 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Dimethylpyron; 1.3470 g der ersten Fraktion brauchten 26.2 cem.

5. 1 Mol. Säure auf 2 Mol. Dimethylpyron; 0.4960 g Krystalle der ersten Fraktion brauchten 7.4 cem Baryt.

6. Aus einer Chloroformlösung, die 3 Mol. Dimethylpyron auf 1 Mol. Säure enthielt, fällt Äther reines Dimethylpyron; die Mutterlauge, im Vakuumexsiccator verdunstet, schied Krystalle aus; 0.5449 g dieser Krystalle brauchten 8.15 cem Baryt.

Prozentgehalt von $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Für $2\text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. 82.72. Gef. 82.64.

» $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$. » 70.53. » 70.45.

» $\text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$. » 54.47. » 54.04, 54.18.

Aus den obigen Versuchen ist zu schließen, daß Dimethylpyron und Tribromessigsäure drei krystallinische Verbindungen bilden: ein-

säurige und zweisäurige, die ihrer Zusammensetzung nach den früher von mir beschriebenen Dimethylpyronaten der Trichloressigsäure entsprechen¹⁾, und ein »basisches Salz«, $2C_7H_8O_2, CBr_3.CO_2H$, das dem von Werner²⁾ dargestellten Chloroplatinat des Pyrons, $4C_5H_4O_2, H_2PtCl_6$, analog ist. Zur Darstellung dieser Verbindungen verdunstet man im Vakuumexsiccator Chloroformlösungen, die die beiden Bestandteile in den nach ihren Formeln berechneten Verhältnissen enthalten. Die Lösungen sind schwach gelblich gefärbt; die Krystalle sind farblos und besitzen in trockenem Zustande einen aromatischen Geruch; beim Aufbewahren an feuchter Luft färben sie sich gelblich und nehmen den durchdringenden Geruch des Bromwasserstoffs an; die Lösungen sind auch leicht zersetzlich. In zugeschmolzener Capillare wurden die Krystalle bei ungefähr 60^0 unter Gasentwicklung zerlegt. Dieselbe leichte Zersetzlichkeit beobachtet man nach Schäffer³⁾ auch bei den Salzen der Tribromessigsäure, dagegen schmilzt die reine Tribromessigsäure ohne Zersetzung; also werden die Eigenschaften der Säure durch die Bildung von Dimethylpyronaten in derselben Richtung wie durch die Bildung von Salzen verändert. Die salzartige Natur der oben beschriebenen Komplexe wird auch durch ihre Leitfähigkeit bestätigt: nach Walden⁴⁾ ist das Dimethylpyron in Acetonitrillösung ein überaus schwacher Elektrolyt; auch die Tribromessigsäure ist nur sehr wenig elektrolytisch gespalten, während das Gemisch beider einen erheblich besseren Leiter darstellt; dasselbe Resultat gaben die Leitfähigkeitsmessungen in Äthylbromid als Lösungsmittel.

Sind die oben beschriebenen Formen von Dimethylpyronaten durch die chemische Natur des »Brückensauerstoffs« verursacht, so müssen auch die anderen Säurekomplexe von Dimethylpyron und analogen Pyronverbindungen denselben Formen entsprechen. Gruppiert man die bis jetzt untersuchten Pyronate und Dimethylpyronate nach den drei obigen Typen, so findet man in der I. Gruppe (»saure Pyronate«): $C_7H_8O_2, 2CCl_3.CO_2H$; $C_7H_8O_2, 2CBr_3.CO_2H$; $C_7H_8O_2, H_2SO_4$; in der II. Gruppe (»normale Pyronate«): die von Collie und Tickle beschriebenen Verbindungen, auch $C_7H_8O_2, CCl_3.CO_2H$; $C_7H_8O_2, CBr_3.CO_2H$; in der III. Gruppe (»basische Pyronate«): $4C_5H_4O_2, H_2PtCl_6$ und $2C_7H_8O_2, CBr_3.CO_2H$. Nur das von Willstätter und Pummerer⁵⁾ dargestellte Pyronoxalat, $3C_5H_4O_2, H_2C_2O_4$, scheint sich in die angenommenen Schemata nicht einordnen zu lassen; aber auch die letzte Formel läßt sich aus denselben Typen ableiten, wenn man in Betracht zieht, daß eine zweibasische Säure gemischte Pyro-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1794 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **322**, 296 [1902].

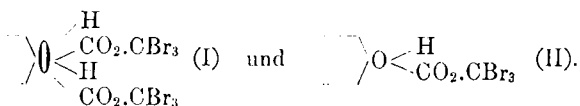
³⁾ Diese Berichte **4**, 366 [1871].

⁴⁾ Diese Berichte **34**, 4194 [1901].

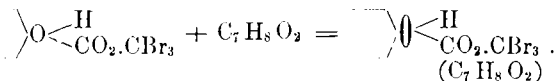
⁵⁾ Diese Berichte **37**, 3740 [1904].

nate von zwei und drei Typen bilden kann; so z. B. sind folgende Oxalate zu erwarten: I. D²⁾, H₂C₂O₄; II. D₂, H₂C₂O₄; III. D₄, H₂C₂O₄; IV., von II und III gemischtes, $\begin{matrix} \text{D}-\text{H} \\ \text{D}_2-\text{H} \end{matrix} > \text{C}_2\text{O}_4$, d. h. das von Willstätter und Pummer beschriebene Oxalat.

Da das Verhalten der Dimethylpyronate von Tribromessigsäure nicht nur mit den früher mitgeteilten Tatsachen, sondern auch mit einigen anderen Voraussetzungen²⁾ in vollem Einklange ist, so gelten auch hier die früher abgeleiteten Konstitutionsformeln:



Die Verbindung II wird durch Addition einer Molekel CBr₃.CO₂H in die Verbindung des I. Typus, durch Addition einer Molekel C₇H₈O₂ in die des III. Typus verwandelt. Der Übergang von II in I wird auf Kosten von zwei Hauptvalenzen vermittelt; bei Verwandlung von I in III werden zwei Nebenvalezen verbraucht, ähnlich wie bei der Addition von einem Diaminmolekel³⁾ in der Metallammoniakreihe:



Eine weitere Addition von Dimethylpyron zu dem Komplex III oder von Säure zum Komplex I ist vom Standpunkt der gemachten Annahmen nur dann möglich, wenn die neuen Additionsprodukte ganz andere chemische Eigenschaften besitzen.

II.

Das elektrische Leitungsvermögen in Äthylbromid als Lösungsmittel.

Die Untersuchungsmethode war die Kohlrausch-Ostwaldsche. Alle Bestimmungen sind bei 18° ausgeführt⁴⁾. Die Leitfähigkeit ändert sich mit der Zeit infolge der leichten Zersetzlichkeit der Lösungen, die beim Aufbewahren sich braun-grünlich färben; aber die Zersetzung geht so langsam vor sich, daß man bei schnellem Arbeiten ganz befriedigende Resultate erhalten kann.

¹⁾ D bedeutet Molekel von Pyron oder Dimethylpyron.

²⁾ So weisen z. B. die Leitfähigkeitsbestimmungen auf die Existenz der »basischen« Verbindung (diese Berichte **39**, 1801 [1906]) hin.

³⁾ Werner, Neuere Anschauungen . . ., S. 57.

⁴⁾ Über weitere Einzelheiten verweise ich auf meine Abhandlungen im Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesellsch.

Tabelle I.

1 Mol. Dimethylpyron + 1 Mol. Tribromessigsäure.

Versuchsreihe I.

$\%$	33.7	30.6	26.3	21.6	20
$\kappa \cdot 10^6$	233	185	137	94.4	79.8.

Versuchsreihe II.

$\%$	31.6	29.3	25.3	21.6	18.5
$\kappa \cdot 10^6$	202	172	130	95.7	70.8.

Versuchsreihe III.

$\%$	32.6	30.1	24.6	19.4	16.2
$\kappa \cdot 10^6$	212	177	120	75.9	53.5.

Tabelle II.

1 Mol. Dimethylpyron + 2 Mol. Tribromessigsäure.

In dieser Tabelle sind die Resultate der fünf Versuchsreihen nach abnehmender Konzentration der Lösung geordnet.

$\%$	27.1	23.3	21.6	20.8	20.2	17.5	17.4	15.3
$\kappa \cdot 10^6$	314	237	204	190	179	136	134	104
$\%$	15.3	15.2	14.8	14.7	14.3	14.2	13.3	12.7
$\kappa \cdot 10^6$	103	102	97.5	96.0	91.6	89.7	78.6	71.7
$\%$	11.6	11.0	10.6	10.5	9.05	8.5.		
$\kappa \cdot 10^6$	59.8	54.7	50.8	50.1	37.6	33.8.		

Tabelle III.

2 Mol. Dimethylpyron + 1 Mol. Tribromessigsäure.

Versuchsreihe I.

$\%$	8.47	7.33	5.85	5.15
$\kappa \cdot 10^6$	10.6	7.93	5.77	4.52

Versuchsreihe II.

$\%$	8.9	7.79	5.19	3.58
$\kappa \cdot 10^6$	11.8	8.97	4.80	2.78

Versuchsreihe III.

$\%$	10.1	7.3	5.4	4
$\kappa \cdot 10^6$	1.40	7.93	4.87	3.27.

Tabelle IV.

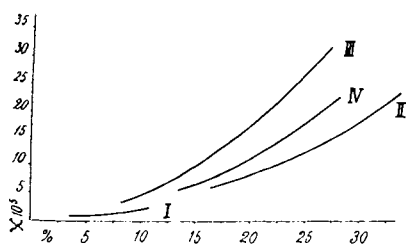
1 Mol. Dimethylpyron + 3 Mol. Tribromessigsäure.

Versuchsreihe I.

$\%$	28	24.1	19.8	15.9	13.1
$\kappa \cdot 10^6$	221	168	116	74.2	53.4.

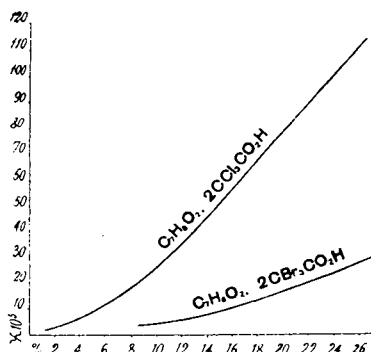
Versuchsreihe II.

$\%$	27.9	25.9	23.8	19.4	15.
$\kappa \cdot 10^6$	227	199	170	116	71.5.



- I. $2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, \text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.
 II. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, \text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.
 III. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, 2\text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.
 IV. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, 3\text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Figur 1.



Figur 2.

Ganz analog den entsprechenden Verbindungen der Trichloressigsäure leitet das zweisäurige Dimethylpyronat der Tribromessigsäure den Strom am besten; die geringste Leitfähigkeit zeigt die Verbindung $2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, \text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, was im vollen Einklange mit der früher von mir ausgesprochenen Voraussetzung ist. Die Zeichnung Fig. 1 illustriert den ganz verschiedenen Einfluß des Überschusses der Säure auf die Leitfähigkeit des einsäurigen und zweisäurigen Dimethylpyronats bei allen untersuchten Konzentrationen. Alle Verhältnisse, die für die analogen Komplexe der Trichloressigsäure untersucht wurden, wurden auch für die Verbindungen der Tribromessigsäure beobachtet; der absoluten Größe nach steht aber die Leitfähigkeit von Tribromessigsäure-dimethylpyronaten der von Trichloressigsäure-dimethylpyronaten sehr bedeutend nach, was die Zeichnung Fig. 2 anschaulich zeigt.

Zusammenfassung.

1. Dimethylpyron bildet mit Tribromessigsäure drei gut krystallisierbare Additionsprodukte; das eine hat die Zusammensetzung des »normalen« ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, \text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$), das andere diejenige eines »sauren« ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, 2\text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$) und das dritte die eines »basischen« Salzes ($2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, \text{CBr}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$).

2. Im guten Einklange mit dem Verhalten der oben angeführten Komplexverbindungen stehen die Koordinationsformeln.

3. Alle drei Verbindungen leiten den elektrischen Strom in Äthylbromid als Lösungsmittel.

4. Das Verhalten der Dimethylpyronate der Tribromessigsäure ist in völligem Einklange mit den Schlüssen, die früher aus dem Verhalten der Dimethylpyronate der Trichloressigsäure vom Verfasser gezogen worden sind.

Kijew, 1907—1908.