

0.2356 g lufttrocknes Salz verlieren 0.0872 g H₂O. — 0.2092 g Sbst.: 0.0836 g Na₂SO₄.

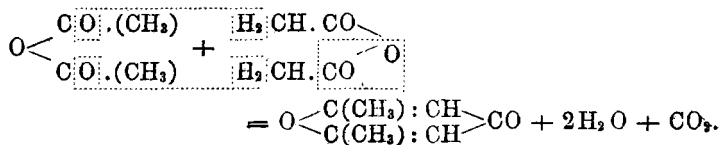
C₆H(NO₂)₃(ONa)₂ + 3H₂O Ber. H₂O 15.7, Na 13.4.
Gef. „ 15.8, „ 12.95,

182. Ernst Philippi und Reinhard Seka: Über den Reaktionsmechanismus der Skraup-Priglinger- schen Dimethyl-pyron-Synthese.

[Aus dem II. Chem. Universitätslaboratorium in Wien.]

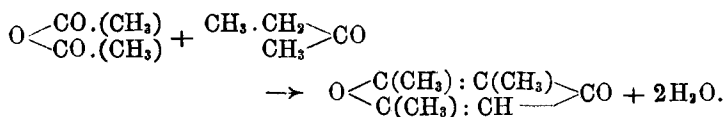
(Eingegangen am 25. Februar 1921.)

Skraup und Priglinger¹⁾ erhielten, als sie Casein mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von konz. Schwefelsäure acetylierten, in nicht ganz unbeträchtlicher Menge Dimethyl-pyron. Wie sie bald feststellen konnten, verdankt das Dimethyl-pyron seine Entstehung nicht dem Casein, sondern es bildet sich auch, und zwar in der ziemlich konstanten Menge von etwa 2 % der Theorie, wenn man Essigsäure-anhydrid mit konz. Schwefelsäure allein einige Stunden am Rückflußkühler kocht. Versuche der genannten Forscher, das Essigsäure-anhydrid durch Anhydride anderer Fettsäuren, oder die Schwefelsäure durch andere wasserentziehende Mittel, z. B. Phosphorpentoxyd, zu ersetzen, verliefen negativ. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Bildung von Dimethyl-pyron stellten Skraup und Priglinger mit allem Vorbehalt folgendes Reaktionsschema auf:



Wir gingen nun daran, diesen immerhin interessanten, weil vereinzelt dastehenden Reaktionsverlauf näher aufzuklären und zu untersuchen, ob sich nicht eine Verbesserung der Ausbeute erzielen ließe. Hierbei ließen wir uns von folgendem Gedankengang leiten: war das Skraup-Priglingersche Reaktionsschema richtig, so mußte ein Zusatz von Aceton die Reaktion wesentlich erleichtern, da ja dann die Kohlensäure-Abspaltung aus 1 Mol. Essigsäure-anhydrid erspart wird. Andererseits müssen bei Verwendung von höheren Ketonen an Stelle von Aceton auch höher methylierte Pyrone, z. B. aus Methyläthyl-keton und Essigsäure-anhydrid Trimethyl-pyron entstehen:

¹⁾ M. 31, 250 [1910].



Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde dadurch bewiesen, daß wir tatsächlich bei Zusatz von Aceton das Doppelte der Ausbeute von Skraup-Priglinger, also etwa 4 % der Ausbeute erhielten. Auch erstarrte unser Reaktionsprodukt augenblicklich vollständig, während die genannten Forscher einen Sirup erhielten, der erst allmählich kristallisierte. Ferner erhielten wir aus Methyl-äthyl-keton und Essigsäure-anhydrid 2.3.6-Trimethyl-pyron. Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute konnten wir aber bisher durch keine Veränderung unserer Versuchsbedingungen erzielen.

Als geringfügige sonstige Änderungen des Skraup-Priglingerschen Verfahrens haben wir folgende als zweckmäßig befunden: Erstens wurde in das durch Eis-Kochsalz gekühlte Gemisch von 5.8 g Aceton und 30.6 g Essigsäure-anhydrid die Schwefelsäure (7 ccm) tropfenweise unter Umschütteln hinzugefügt; beim Stehen wurde das Eintreten einer Reaktion unter Gelbfärbung, Erwärmung und Schwefeldioxyd-Bildung beobachtet. Zweitens wurde die Vakuum-Destillation in dem Augenblick abgebrochen, als die Entwicklung von schweren weißen Dämpfen beobachtet wurde, um die verkohlende Wirkung der konz. Schwefelsäure zu verringern und die Aufarbeitung der kohligen Rückstände, die sich als erfolglos erwies, möglichst zu vermeiden.

Die Vermehrung des Acetons im Reaktionsgemisch führte zu dunklen, öligen, vielleicht mesitylen-artigen Produkten; auch Versuche, die Ausbeute durch vermehrten Schwefelsäure-Zusatz oder durch Verlängerung der Reaktionsdauer, des Kochens am Rückflußkühler, zu erhöhen, verliefen ergebnislos. Die katalytische Unterstützung der Reaktion durch Quecksilber führte zwar zu einer Verbesserung der Ausbeute, die sich aber infolge der gleichzeitig auftretenden, stark vermehrten, öligen Verunreinigung des Dimethylpyrons als nutzlos erwies. Verbesserungsversuche der Aufarbeitung, welche die Vakuum-Destillation ganz vermeiden sollten, erwiesen sich als vergeblich.

Hinsichtlich der Darstellung des 2.3.6-Trimethyl-pyrons möchten wir folgende experimentelle Daten geben: 120 g Essigsäureanhydrid und 29 g Methyl-äthyl-keton werden mit 24 ccm konz. Schwefelsäure unter Kühlung vereinigt, einige Stunden stehen gelassen, 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, dann die entstandene Essigsäure im Vakuum abdestilliert, der dunkle, ölige Reaktionsrückstand mit gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung aufgenommen, filtriert, mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und mit Benzol wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Benzols hinterbleibt ein dunkles Öl, das erst nach einiger

Zeit krystallisiert. Zur Reinigung wurde es im Vakuum destilliert, wobei das 2.3.6-Trimethyl-pyron im Kühler erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther zeigte es den angegebenen Schmp. 78°.

7.08 mg Sbst.: 18.05 mg CO₂, 4.59 mg H₂O (nach Pregl).

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.55, H 7.29.

Gef. » 69.55, » 7.25.

Zur sicheren Identifizierung führten wir unser Trimethyl-pyron in das entsprechende 2.3.6-Trimethyl-pyridon-4 über: 0.9 g Trimethyl-pyron wurden in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak gesättigt und im Einschmelzrohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Bombe öffnete sich fast ohne Druck. Beim Eindampfen hinterblieb eine gelblich-weiße Masse, die auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser noch keinen scharfen Schmelzpunkt aufwies (185—192° unter Verfärbung).

2.544 mg Sbst.: 0.234 ccm N (18°, 757 mm) (nach Pregl).

C₈H₁₁ON. Ber. N 10.22. Gef. N 10.52.

Die eigentliche Identifizierung erfolgte durch das Chloroplatinat, das schöne orange Krystalle (rechtwinklige Platten) vom Schmp. 205° (unkorr.) bildet, in kaltem Wasser und Äther schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

11.32 mg Sbst.: 11.56 mg CO₂, 3.21 mg H₂O, 3.24 mg Pt. — 11.308 mg Sbst.: 0.419 ccm N (18°, 753 mm) (nach Pregl).

[C₈H₁₁ONCl]₂PtCl₄. Ber. C 28.15, H 3.23, N 4.11, Pt 28.56.

Gef. » 27.86, » 3.17, » 4.22, » 28.62.

Die Umwandlung des Pyrons in das entsprechende Pyridon erfolgt also hier ebenso leicht wie beim Dimethyl-pyron, schon beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak. Wie wir dann noch beim Dimethyl-pyron feststellten, verläuft die Reaktion noch schöner und führt sofort zum Lutidon vom richtigen Schmelzpunkt, wenn man an Stelle des Erhitzens mit wäßrigem Ammoniak die Einwirkung von trockenem, verflüssigtem Ammoniak im Einschmelzrohr bei gewöhnlicher Temperatur wählt.