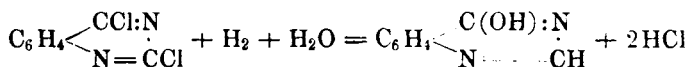


Die Reduction wurde auf verschiedenen Wegen versucht:

1. *Rauchende Jodwasserstoffsäure* (5 ccm) und 1 g Dichlorbase nebst 0.5 g *Jodphosphonium* erhitzt man, da bei 0° keine wesentliche Einwirkung zu beobachten ist, auf 50—60°, wobei sich der braune Brei hellviolett färbt: nach Zusatz von 5 ccm Wasser werden die Krystalle abfiltrirt; sie erwiesen sich als das Jodhydrat des 4-Oxychinazolins, da aus ihnen durch Eindampfen mit Ammoniak die genannte Base vom Schmp. 214—214.5° resultirte. Die Identität wurde durch eine Mischprobe mit einer nach Niementowski bereiteten Probe sichergestellt.

Die Reaction ist also nach der Gleichung



verlaufen, d. h. analog den am 4- resp. am 2-Chlorchinazolin unter gleichen Bedingungen beobachteten Reactionen, insofern auch in diesen Basen das Halogen bei 4 durch OH, das bei 2 durch H ersetzt wird.

2. *Jodwasserstoff-Eisessig* (12 ccm) wurde mit 0.6 g Dichlorbase bis zur Lösung erst gelinde, dann stärker erwärmt, die tiefbraune Färbung nach Zusatz einiger Tropfen Wasser mit *Jodphosphonium* weggenommen, das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig Wasser übergossen, vom Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Kali ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Verdunsten etwa 0.15 g Dihydrochinazolin. Bei einem ähnlichen Versuche betrug die Ausbeute ca. 0.1 g aus 0.3 g Dichlorbase, d. h. im Mittel nur 43 pCt. der Theorie.

#### 610. Franz Feist und Erich Baum: Ueber Bromderivate der $\gamma$ -Pyrone und die Haftfestigkeit der Halogene an $\alpha$ - und $\gamma$ -Pyronringen.

(Eingegangen am 21. October 1905.)

Die directe Substitution der Kernwasserstoffatome durch Halogene (speciell Brom) ist bei den  $\alpha$ -Pyronen (Cumalinderivaten) ausserordentlich viel leichter durchführbar als bei den  $\gamma$ -Pyronen. Jene sind, als ungesättigte  $\delta$ -Lactone, rein alicyclische Verbindungen; sie lassen sich schon durch verdünntes Brom glatt in ihre Monobromderivate überführen und unterscheiden sich von ungesättigten aliphatischen Verbindungen nur insofern, als sie das Brom nicht auch addiren. So sind

Bromcumalinsäureester<sup>1)</sup>, Bromdimethylcumalinsäureester<sup>2)</sup> (Bromisodehydracetsäureester) u. a. m. längst derart gewonnen worden.

Die Ketopyrone (Pyronone), wie z. B. Dehydracetsäure<sup>3)</sup>, schliessen sich in diesem Verhalten den einfachen  $\alpha$ -Pyronen vollkommen an. — Bei der Behandlung mit Brom und Wasser ist der Verlauf etwas abweichend, da neben der Bromirung, wohl durch die Wirkung des Wassers, die hier der Alkaliwirkung an die Seite zu stellen ist, intermediäre Oeffnung des Lactonringes und Neubildung anderer heterocyclischer Ringsysteme einherläuft. Aus Dimethylcumalinsäure<sup>4)</sup> entsteht so mit Brom und Wasser neben Bromdimethylcumalinsäure eine 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure.

Die  $\gamma$ -Pyrone, auf der anderen Seite, erweisen sich dem Brom gegenüber als echte aromatische, heterocyclische Sechsring-Complexe und zwar nehmen sie etwa eine Mittelstellung zwischen den Benzol- und den Pyridin-Derivaten ein. Trotz der Doppelbindungen im Ring ist Bromaddition an diese — die beim Benzol noch realisirbar ist — hier ebenso wenig durchführbar wie bei den Pyridinen. Directe Kernhalogensubstitutionsproducte einfacher  $\gamma$ -Pyronderivate waren bisher nur in beschränkter Zahl bekannt. Collie und Steele<sup>5)</sup> beschrieben sehr zersetzliche Perjodide des Dimethyl- und des Tetramethyl-Pyrons,  $(C_7H_8O_2)_2.HJ.J_2$  resp.  $(C_9H_{12}O_2)_2.HJ.J_2$ , gewonnen durch Jod-Jodwasserstoffwirkung auf die resp. Pyrone in Eisessig. — Komansäure und Chelidonsäure lassen sich nicht direct halogeniren. Die von Ersterer bekannten Monochlor- und Dichlor-Derivate müssen vielmehr aus Komensäure (Oxypyroncarbonsäure) mittels Phosphor-pentachlorid und Zersetzen der Chloride mit Wasser gewonnen werden<sup>6)</sup>. Chelidonsäure, mit Bromwasser erwärmt, zerfällt total in Pentabrom-aceton, Bromoform und Oxalsäure<sup>7)</sup>.

Wir können hinzufügen, dass auch die üblichen Bromirungsmethoden, selbst die Volhard'sche Methode, dieser Säure und ihrem Ester gegenüber vergeblich sind.

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 17, 2396 [1884]; Ann. d. Chem. 264, 275 [1891].

<sup>2)</sup> Hantzsch, Ann. d. Chem. 222, 1; Feist, diese Berichte 26, 754 [1893].

<sup>3)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. 51, 490; Feist, diese Berichte 25, 320 [1892].

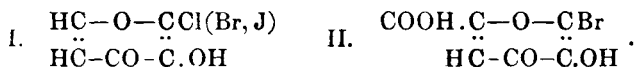
<sup>4)</sup> Feist, diese Berichte 26, 748 [1893]; Feist und Molz, diese Berichte 32, 1766 [1899].

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. 77, 1114 [1900].

<sup>6)</sup> Ost, Journ. für prakt. Chem. [2] 29, 62 [1884].

<sup>7)</sup> Weppen, Jahresb. 1873, 856.

Sehr glatt und leicht sind dagegen die Oxypyrrone der directen Halogensubstitution zugänglich, wie ja auch die Phenole leichter als die Kohlenwasserstoffe ihre Kernwasserstoffe gegen Halogen tauschen. Untersucht sind hier nur 3-Oxypyrrone, und nur Monohalogenderivate entstehen, in welchen alle Mal das Halogen die Orthostellung (2) zur Hydroxylgruppe einnimmt, so in der Chlor- (Brom- und Jod-)Pyrroneconsäure (I)<sup>1)</sup> und in der Chlor- (und Brom-)Komensäure (II)<sup>2)</sup>



Ist diese Orthostellung besetzt, wie im Maltol (III)<sup>3)</sup> (3-Oxy-2-methylpyron) und dessen Benzoylderivat, dann wirken Brom, Sulfurylchlorid und Jodwasserstoff nicht ein.

Auch die Meconsäure (IV) ist deshalb nicht bromirbar<sup>4)</sup>,



sondern liefert mit Brom (resp. Chlor) unter Abspaltung des in 2 stehenden Carboxyls die Brom(chlor)komensäure<sup>5)</sup>.

Wir können nun zeigen, dass die directe Bromirung bei einfachen  $\gamma$ -Pyronen durchführbar ist, in einigermaassen grösserem Betrage aber nur durch unverdünntes Brom in der Wärme, am besten in Gegenwart von etwas Jod, und dass sie höchstens zu Dibromderivaten führt<sup>6)</sup>. So haben wir vom  $\gamma$ -Pyron, wie auch vom 2,6-Dimethylpyron eine Monobrom- und eine Dibrom-Verbindung gewonnen. Dabei entsteht primär jeweils ein gelbes, leicht Brom abgebendes Perbromid, das bei der Behandlung mit kochendem Wasser in die Bromsubstitutionsproducte zerfällt. Als Derivat der Chelidonsäure bezw. ihres Diäthylesters, die, wie gesagt, beide nicht bromirbar sind, gelang es uns, Dibrom-chelidonsäureester darzustellen, indem wir Aceton-

<sup>1)</sup> Ost, Journ. für prakt. Chem. [2] 19, 181; Brown, Ann. d. Chem. 54, 81: 92, 321; Peratoner und Leone, Gazz. chim. 24, II, 83; Peratoner und Leonardi, Gazz. chim. 28, II, 299.

<sup>2)</sup> How, Ann. d. Chem. 80, 81; Peratoner und Castellana, Giorn. di Science 25, 260, 262.

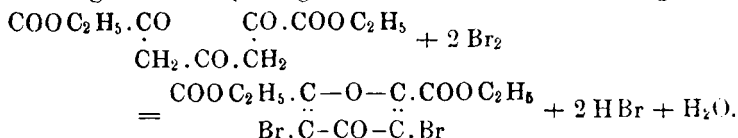
<sup>3)</sup> Peratoner und Tamburello, Giorn. di Science Nat. et. Econ. 25, 279, 298 [1905]; Kiliani und Bazlen, diese Berichte 27, 3116 [1894].

<sup>4)</sup> Peratoner und Leonardi, Gazz. chim. 30, I, 539.

<sup>5)</sup> How, Ann. d. Chem. 83, 356; Mennel, Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 465; Peratoner und Castellana, loc. cit.

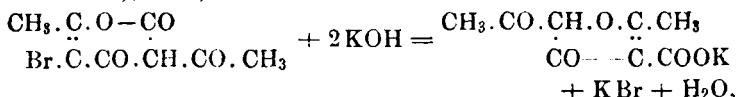
<sup>6)</sup> Noch schwerer wird Pyridin — erst bei 200° unter Druck — bromirt und dabei ebenfalls höchstens zwei Wasserstoffatome gegen Brom ausgetauscht (3,3'-Dibrompyridin).

dioxalester in Brom eintragen. Neben der Bromsubstitution geht gleichzeitig Wasserabspaltung einher im Sinne der Gleichung:

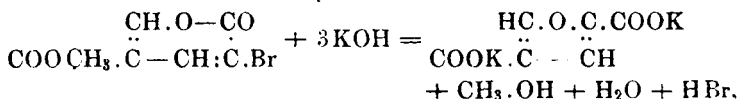


Wir brauchten dies vermehrte Material aus der  $\gamma$ -Pyron-Gruppe zu einer, theilweise noch im Gange befindlichen, vergleichenden Untersuchung über die Haftfestigkeit der Halogenatome am Kern der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrone.

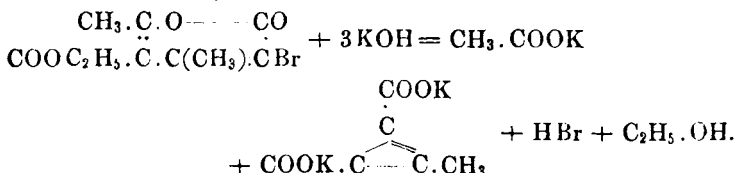
Im Vergleich mit analogen Versuchen in der Benzol- und Pyridin-Reihe ist in den Pyron-Gruppen die Zahl der Mittel zum Halogenaustausch beschränkter. Bekanntermaassen ist der Ring der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyrone gegenüber alkalischen Reagentien sehr instabil und zerfällt meist in mehrere Spaltstücke, oder er öffnet sich, und es finden dann andersartige Ringschlüsse statt. Ersteres ist der Fall bei den halogenfreien  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyronderivaten beim Behandeln mit Alkali, Letzteres bei den Halogensubstitutionsproducten der  $\alpha$ -Pyrone, die bisher allein daraufhin untersucht sind, wobei meist (bromfreie) Furfuranderivate entstehen. Wie früher gezeigt, geht z. B. Bromdehydracetsäure mit Alkali in Oxydehydracetsäure, d. i. Methyl-aceto-ketofurfurancarbonsäure<sup>1)</sup>, über,



ebenso Bromcumalinsäuremethylester in Furfuran-2.4-dicarbonsäure<sup>2)</sup>,



und Bromisodehydracetsäure (Bromdimethylcumalinsäure) analog in 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure<sup>3)</sup> (+ CO<sub>2</sub>), während ihr Ester unter gleichen Bedingungen neben Essigsäure die Methyltrimethenyl-dicarbonsäure liefert<sup>3)</sup>:

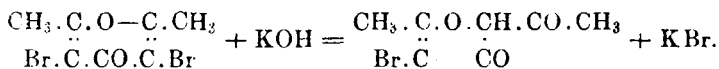


<sup>1)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. 51, 493; Feist, diese Berichte 25, 315 [1892].

<sup>2)</sup> Feist, diese Berichte 34, 1992 [1901].

<sup>3)</sup> Feist, diese Berichte 26, 749 [1893].

Auch Ammoniak lässt die Pyronringe nicht unverändert, sondern verwandelt sie in  $\alpha$ - resp.  $\gamma$ -Pyridoncomplexe. Dabei bleiben anwesende Halogenatome theils unberührt, theils werden sie durch Hydroxyl ersetzt, wie z. B. im Bromisodehydracetsäureester, der mit concentrirtem Ammoniak neben Bromdimethylpyridoncarbonsäureester den resp. Oxydimethylpyridoncarbonsäureester giebt<sup>1)</sup>. Von den in dieser Hinsicht noch nicht untersuchten Halogen- $\gamma$ -pyronen constatirten wir, dass auch die Monobrom- und Dibrom-Derivate des  $\gamma$ -Pyrons und 2,6-Dimethylpyrons, sowie der Dibromchelidonsäureester durch Alkali fast total gespalten werden. Bei den Dibromverbindungen scheint indessen das eine Bromatom fester als das andere gebunden zu sein, denn aus Dibromdimethylpyron,  $C_7H_6Br_2O_2$ , entsteht mit Kali in geringer Ausbeute eine schön krystallisirte Verbindung  $C_7H_7BrO_3$  — also durch Ersatz von einem Brom durch Hydroxyl —, die einstweilen deshalb Brom-oxy-dimethylpyron genannt werden möge. Natürlich ist auch hier die Möglichkeit zu bedenken, dass in diesem Körper der Pyronring nicht mehr vorhanden, sondern vielleicht ein Keto-furfuran entstanden ist, etwa in folgendem Sinn:



Anderen Mitteln gegenüber, welche den Ring intact lassen, erweisen sich die Halogenderivate der  $\alpha$ - und der  $\gamma$ -Pyrone gleichmässig indifferent, d. h. das Halogen haftet dann mit ähnlicher Energie am Kerne, wie an dem des Benzols und Pyridins. Ueber bromirte  $\alpha$ -Pyronderivate liegen Notizen dieser Art schon länger vor<sup>2)</sup>. Wir fügen neu hinzu, dass das Brom des Dibromdimethylpyrons nicht durch Wasser, Säuren, Cyankalium, Cyanquecksilber, Kaliumacetat, Silbernitrit, Silberoxyd herausgenommen werden kann. Auch durch den Rest des Malonsäureesters liess es sich bisher nicht ersetzen.

#### Bromirung des $\gamma$ -Pyrons.

Das nach den verbesserten Vorschriften von Willstätter und Pummerer<sup>3)</sup> jetzt leichter zugängliche  $\gamma$ -Pyron wurde ohne Kühlung in einen grossen Ueberschuss (16 Mol.) unverdünnten Broms eingetragen, dem eine geringe Menge eines Ueberträgers (Jod, Eisenchlorid oder auch Phosphor) zugefügt war. Das Gemenge erhitzt sich, Bromwasserstoff entweicht in Strömen; man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, verjagt den Bromüberschuss und erhält einen beim Abkühlen erstarrenden Rückstand, der nach Verreiben und Waschen mit Aether ein gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver darstellt.

<sup>1)</sup> Feist, diese Berichte **26**, 749 [1893].

<sup>2)</sup> Feist, diese Berichte **25**, 321 [1892].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 3740 [1904].

Es ist dies ein leicht Brom abgebendes Perbromid, dessen vom Dimethylpyron sich ableitendes Analogon eingehender studirt wurde (s. S. 3569). Auf Wasserzusatz zersetzt es sich sofort, indem es sich in ein rothes Oel verwandelt. Mit kochendem Wasser (gewöhnlich im Dampfstrom) bemerkt man deutlich die Entbindung von Brom, das Oel verschwindet, die Lösung wird farblos und scheidet beim Erkalten lange, rhombische Nadeln von Dibrompyron ab. Mit den Wasserdämpfen geht ein äusserst beissend riechender Körper in's Destillat über, bis zu dessen Schwinden die Destillation fortgesetzt wird.

Das wässrige Filtrat des im Destillationskolben abgeschiedenen Dibrompyrons wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft und erschöpfend mit Chloroform extrahirt. Aus diesem erhält man einen festen Rückstand, dessen Gewicht etwa die Hälfte von dem des abgeschiedenen Dibrompyrons beträgt. Es ist ein Gemenge von Dibrom- und Monobrom-Pyron. Im Soxhlet-Apparat entzieht man diesem zunächst durch Petroläther unreines Dibrompyron, das aus Wasser gereinigt wird, dann mittels höher siedendem Ligoïn das Monobrompyron.

Dibrom-pyron,  $C_5H_2O_2Br_2$ , ist leicht löslich in Aether, aus dem es in einseitigen Prismen mit Pinakoïd krystallisirt, ferner in Chloroform, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Alkohol, besonders schwer in Ligoïn, am schwersten in Wasser. Aus Ligoïn oder Wasser (ca. 1 : 35) umkrystallisirt (Nadeln), schmilzt es bei  $157.5^\circ$ . Es ist ein wenig flüchtig mit Wasserdampf.

0.1276 g Subst.: 0.1116 g  $CO_2$ , 0.0118 g  $H_2O$ . — 0.1431 g Subst.: 0.2124 g AgBr.

$C_5H_2O_2Br_2$ . Ber. C 23.62, H 0.79, Br 62.99.

Gef. » 23.85, » 1.03, » 63.17.

Die Gesamtausbeute an Dibrompyron beträgt, je nach dem Ueberträger, 20—45 pCt. der Theorie; am besten wirkt krystallisirtes Eisenchlorid (20 pCt. der Pyronmenge), dann Jod (10 pCt.).

Monobrom-pyron,  $C_5H_3O_2Br$ , dessen Ausbeute etwa ein Drittel von der der Dibromverbindung beträgt, schmilzt bei  $114^\circ$ , erweicht aber schon bei etwa  $109^\circ$  und krystallisirt aus Ligoïn in vierkantigen Prismen.

0.1162 g Subst.: 0.1461 g  $CO_2$ , 0.0226 g  $H_2O$ . — 0.0959 g Subst.: 0.1038 g AgBr.

$C_5H_3O_2Br$ . Ber. C 34.30, H 1.71, Br 45.72.

Gef. » 34.30, » 2.18, » 46.06.

Das bei der Zersetzung des primären Perbromids erhaltene Wasserdampfdestillat ist durch ein Oel schwach getrübt und setzt beim Stehen farblose, vierkantige Nadeln (ca. 0.8 g aus 5 g Pyron) einer in Wasser unlöslichen Verbindung ab, die nochmals mit Wasserdampf überdestillirt bei  $73-74^\circ$  schmilzt und als Pentabrom-aceton<sup>1)</sup> erkannt wurde.

<sup>1)</sup> Schmp.  $76^\circ$  (Lederer), Chem. Centralbl. 1898, II, 742;  $72.8^\circ$  (Keller, Maas. Chem. Centralbl. 1898, I, 24).

0.1030 g Sbst.: 0.2149 g AgBr.

$C_5HOBr_5$ . Ber. Br 83.30. Gef. Br 88.80.

Aus dem Filtrat dieser Substanz, welches durch Alkali gebräunt wurde, Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reducirt und mit *p*-Nitrophenylhydrazin einen rothen Niederschlag gab, liess sich durch Aether — event. neben Jod — eine kleine Menge Dibrompyron isoliren und ein scharf riechendes Oel, das beim Behandeln mit Phenylhydrazin Bromwasserstoff an dieses abgab.

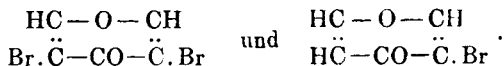
0.1639 g Sbst.: 0.2332 g  $CO_2$ , 0.0741 g  $H_2O$ . — 0.1510 g Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 767.7 mm). — 0.1057 g Sbst.: 0.1056 g AgBr.

$C_6H_5 \cdot N_3H_3$ , HBr. Ber. C 38.05, H 4.76, N 14.81, Br 42.32.

Gef. » 38.82, » 5.06, » 14.93, » 42.52.

Ausserdem konnten noch 0.8 g (von angewandten 5 g) unverändertes Pyron daraus zurückgewonnen werden.

Das reichliche Auftreten von Pentabromaceton zeigt, dass die Bromirung an den  $\beta$ -Stellen des Pyronringes einsetzt und befürwortet von den vier möglichen Constitutionsformeln des Dibrompyrons und den zwei möglichen für Monobrompyron die folgenden mit  $\beta$ -ständigen Bromatomen.



### 3.5-Dibrom-pyridon.

Im Gegensatz zu den halogenfreien Pyronen selbst lassen sich ihre Bromderivate nicht glatt in die entsprechenden Pyridone umwandeln; vermuthlich findet partielle Spaltung durch das alkalische Reagens statt. Die gebromten Pyridone zeichnen sich durch sehr hohe Schmelzpunkte und sehr geringe Löslichkeit in absolutem Alkohol aus, der indessen als Krystallisationsmittel unumgänglich ist, sie einigermassen rein zu erhalten.

1 g Dibrompyron, in absolutem Alkohol gelöst, wird mit Ammoniakgas gesättigt. Die Lösung färbt sich braun. Nach Vertreibung des Ammoniaküberschusses auf dem Wasserbade scheiden sich 0.4 g silberglänzender Flitter ab, die gegen  $300^\circ$  sich zersetzen. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, ebenso in Wasser (woraus aber schlecht krystallisirbar): aus Eisessiglösung durch Ligroin fällbar.

0.1099 g Sbst.: 0.1618 g AgBr.

$C_5H_3ONBr_2$ . Ber. Br 63.24. Gef. Br 62.63.

### Bromirung des Dimethyl-pyrons.

Nach anfänglichen Versuchen, Dimethylpyron mit 2 oder 4 Atomen Brom in Chloroformlösung zu bromiren, wobei Bromwasserstoffentwicklung nur allmählich in der Wärme zu beobachten ist und ein

beträchtlicher Antheil des Ausgangsmaterials unverändert wiedergewonnen wird, wurde folgende Methode am brauchbarsten befunden.

In 240 g Brom (entsprechend 12 Atomen), dem ca. 1 g Jod zugesetzt ist, wurden 30 g Dimethylpyron ziemlich rasch portionsweise unter Umschwenken eingetragen, wobei jedesmal eine ziemlich heftige Reaction unter Bromwasserstoffabgabe eintritt. Man erwärmt noch ca 1 Stunde auf dem Wasserbade bis die Hauptentwicklung vorüber ist, und dampft dann in einer Schale ein. Der Rückstand erstarrt, wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Das Aetherfiltrat wird mit Bisulfit entfärbt, concentrirt und erstarrt dann wieder. Man saugt wieder ab, wäscht mit Aether, der nun bloß einen öligen, heftig riechenden, die Augen stark angreifenden Rückstand hinterläßt.

Die gewonnenen festen Producte stellen ein schwefelgelbes Pulver dar im Gewicht von ca. 72 g. Dies Product ist zu betrachten als bromwasserstoffsäures Salz eines Bromadditionsproductes des gebromten Pyrons, denn es zeigt folgendes Verhalten:

1. es färbt Schwefelkohlenstoff nicht, sofort aber beim Schütteln mit kaltem Wasser.

2. in überschüssiges Jodkalium eingetragen, macht es Jod frei,

3. kaltes Wasser zersetzt es unter Oelabscheidung; beim Kochen mit Wasser wird plötzlich Brom entwickelt, und aus dem Wasser scheidet sich das noch zu beschreibende Dibrompyron krystallisirt ab.

Die genaue Zusammensetzung des Products ist nicht scharf bestimmbar, da es wohl die Perbromide des Monobrom- und des Dibrom-Dimethylpyrons enthält und an sich nicht stabil ist<sup>1)</sup>.

1.5367 g ganz frisch bereitete Substanz wurden in überschüssige Jodkaliumlösung eingetragen und das frei gemachte Jod bei schwacher Wärme mit Thio-sulfat und Stärke titirt. Verbrauch 50.30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , entsprechend 26.18 pCt. lose gebundenes Brom. Die Lösung reagirt dann sauer und verbraucht 22.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zur Neutralisation, entspr. 12.07 pCt. Bromwasserstoff; ferner wurde der Gesamtbromgehalt nach Carius zu 33.87 pCt. Brom bestimmt. Die Werthe stimmen annähernd auf

$(\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}_2)_2 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$	Ber. Gesamtbrom	61.82.	Gef. 63.87.
	» lose gebundenes Brom ( $\text{Br}_2$ )	24.72.	» 26.81.
	» Bromwasserstoff	12.51.	» 12.07.

Zur Darstellung der bromirten Dimethylpyrone wird das gelbe Bromid. nach dem Waschen mit Aether, sofort in kochendem Wasser mit Dampf behandelt, so lange bis kein Brom und kein scharf riechendes Oel mehr übergeht, was 1—2 Stunden erfordert. Im Destillationsgefäß verwandelt sich schon während des Kochens das anfänglich entstandene Oel in ein Krystallpulver, und beim Erkalten scheiden sich weitere Mengen desselben Dibromdimethylpyrons in wolligen

<sup>1)</sup> Vergl. die gleichen Beobachtungen von Collie und Steele (loc. cit.) betreffs des Perjodids  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ .

Nädelchen ab. — Auch der ölige Rückstand des Waschäthers liefert bei gleicher Wasserdampfbehandlung im Rückstand ebenfalls eine nicht unbeträchtliche Quantität des Dibromproducts. Gesamtausbeute ca. 70 pCt. der Theorie.

Das bei der Destillation übergegangene, heftig riechende Oel besteht wohl aus mehrfach gebromtem Aceton und wurde vorerst nicht weiter untersucht. Das Destillat reducirt Fehling'sche Lösung.

Das wässrige Filtrat des abgesaugten Dibromdimethylpyrons enthält, neben etwas unverändertem Dimethylpyron, dessen Monobromderivat, beide theilweise in Form ihrer Bromhydrate. Man schüttelt, nach starkem Alkalizusatz, 10—12 Mal mit Chloroform aus, welches das »Monobromgemisch« als in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirende Masse hinterlässt (ca. 6 g). Die ersten Auszüge enthalten fast nur Dimethylpyron. Man trennt das Gemenge durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol (und Thierkohle) und reinigt schliesslich das Monobromderivat aus Petroläther.

Monobrom-dimethylpyron bildet weisse, verfilzte Nadelbüschel, schmilzt bei 75—76°, ist leicht löslich in Wasser, Aether, Chloroform und Alkohol.

0.1425 g Sbst.: 0.2171 g CO<sub>2</sub>, 0.0474 g H<sub>2</sub>O. — 0.1276 g Sbst.: 0.1189 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub>. Ber. C 41.38, H 3.44, Br 39.41.

Gef. » 41.55, » 3.70, » 39.65.

Es reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, da es durch das anwesende Alkali als unsymmetrisch substituirtes Gebilde leichter gespalten wird, als das gegen Fehling'sche Lösung beständige Dimethylpyron und Dibromdimethylpyron. Es ist schwächer basisch als Dimethylpyron, bildet aber noch ein Bromhydrat, aus dessen Lösung es durch Chloroform aber theilweise extrahirbar ist.

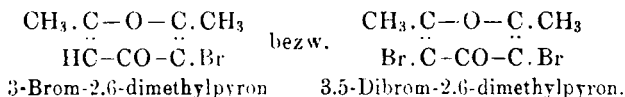
Dibrom-dimethylpyron wird am besten aus viel siedendem Wasser oder hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt und so in feinen Nadeln erhalten. Es löst sich mässig in Aether, leichter in Alkohol. Es schmilzt bei 163—164°, lässt sich z. Th. sublimiren, ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, die Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid und reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Mit Barytwasser gekocht, färbt es sich etwas gelb, scheidet aber kein gelbes Xanthobaryumsalz ab (Unterschied von Dimethylpyron). Wie aus der Darstellung ersichtlich, bildet es kein wasserbeständiges, bromwasserstoffsaurer Salz: durch den Eintritt der zwei Bromatome ist die Basicität des Dimethylpyrons also annullirt worden.

0.2090 g Sbst.: 0.2275 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O. — 0.1931 g Sbst.: 0.2584 g AgBr.

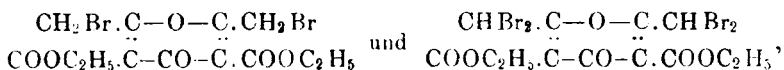
C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 29.78, H 2.13, Br 56.73.

Gef. » 29.69, » 2.24, » 56.94.

Das völlig gleichartige Verhalten des Dimethylpyrons und des Pyrons gegen Brom lässt in Bezug auf Ersteres a priori schon den Schluss zu, dass auch bei diesem die Bromsubstitution im Kern stattgefunden hat, und dafür stehen bei dieser Verbindung nur die beiden  $\beta$ -Stellungen (3 und 5) zur Verfügung. Die Bromderivate hätten demnach die Formeln:



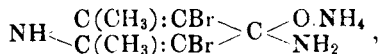
Dass das Brom in die Methylgruppen eintritt, ist nach den Versuchen von Palazzo<sup>1)</sup>, welcher aus Dimethylpyrondicarbonsäureester ein Dibrom- und ein Tetrabrom-Substitutionsproduct gewinnen konnte,



nicht von vornherein von der Hand zu weisen. Indessen müssten solche Bromatome aliphatischer Gruppen sehr leicht austauschbar sein, während das zunächst zu schildernde Verhalten unserer gebromten Dimethylpyrone zeigt, dass ihr Halogen nicht leicht eliminirbar ist.

#### Verhalten gegen Ammoniak.

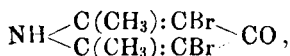
Dibromdimethylpyron lässt sich nur mit geringer Ausbeute in das entsprechende Dibromdimethylpyridon verwandeln, ein grosser Theil wird völlig zersetzt. Die Umwandlung vollzieht sich durch wiederholtes Eindampfen mit wässrigem Ammoniak, besser durch Lösen des Dibromdimethylpyrons in bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak oder Lösen in absolutem Alkohol und Einleiten von Ammoniakgas. Man erhält eine klare, braune Lösung, aus der sich selbst bei mehrstündigem Stehen nichts abscheidet. Treibt man aber das überschüssige Ammoniak durch gelinde Wärme aus, so sondert sich das Pyridon in weissen, glitzernden Flittern ab. Aus dem Filtrat ist, selbst bei erneuter Ammoniakbehandlung, kaum noch etwas mehr davon zu gewinnen. Vermuthlich ist das Pyridon in der klaren Lösung als (lösliche) Ammoniakverbindung, etwa entsprechend der Formel



enthalten, die beim Erwärmen in Ammoniak und das Pyridon zerfällt. Das mit Wasser und Alkohol gewaschene Pyridon ist fast unlöslich in Aether, Wasser, Methylalkohol, Benzol und Ligroin; in siedendem, absolutem Aethylalkohol löst es sich äusserst schwer und krystallisirt

<sup>1)</sup> Giorn. di Science Nat. ed Econ. 25, 207 [1905].

daraus in atlasglänzenden Blättchen, die bei 291° unter Zersetzung schmelzen. Aus 2 g Dibromdimethylpyron waren nur 0.7 g erhältlich. Trotz der Schwerlöslichkeit ist die Verbindung kaum analysenrein zu erhalten, die Werthe stimmen nur angenähert auf die Formel



doch ist ersichtlich, dass durch das Ammoniak kein Brom ausgetauscht worden ist.

0.1285 g Sbst.: 0.1518 g CO<sub>2</sub>, 0.0264 g H<sub>2</sub>O. — 0.3125 g Sbst.: 14 ccm N (15°, 759.5 mm). — 0.1139 g Sbst.: 0.1496 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NBr<sub>2</sub>O. Ber. C 29.89, H 2.49, N 4.98, Br 56.94.

Gef. » 32.21, » 2.19, » 5.24, » 55.89.

Monobrom-dimethylpyron lässt sich ähnlich und ebenso unvorteilhaft in sein Pyridon überführen, welches in Wasser und Methylalkohol etwas leichter löslich ist, als die Dibromverbindung. Es zersetzt sich bei 292°.

#### Verhalten gegen Kalihydrat.

Sind die für die vorstehend beschriebenen Bromderivate des Pyrons und Dimethylpyrons verfochtenen Formeln richtig, so müssten durch Austausch der Bromatome gegen Hydroxylgruppen Oxy-(bezw. Dioxy-) Pyrone entstehen, deren Hydroxyle die 3(β)-Stellung einnehmen. Solche 3-Oxypyrene geben — wie eine Literaturdurchsicht über die bekannten Glieder dieser Gruppe ausnahmslos zeigt — mit Eisenchlorid Rothfärbung, wenn die benachbarte 2(α)-Stellung unbesetzt ist<sup>1)</sup>, oder von einer negativen Gruppe (COOH, Halogen)<sup>2)</sup> eingenommen wird, dagegen färben sie sich intensiv blau oder violett, wenn sich positive Gruppen (CH<sub>3</sub>, OH) in der 2-Stellung befinden<sup>3)</sup>. Diese charakteristische Farbreaction konnte daher als Merkmal dienen, wenn die erwarteten Oxypyrene sich bei einer Umwandlung der Halogenpyrene gebildet hatten, auch wenn sie etwa in Substanz nicht isolirbar waren.

Monobrom-dimethylpyron sollte das von Collie und Tickle<sup>4)</sup> aus Dimethylpyron mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellte<sup>5)</sup> Oxydimethylpyron (mit blaurother Eisenchloridreaction) liefern.

Mit zehnfacher Menge 3-procentiger Natronlauge (entsprechend 4 Mol.) übergossen, löste sich die Monobromverbindung (2 g) in der Kälte innerhalb 24 Stunden unter gelinder Braunfärbung auf; in der Lösung war Brom als

<sup>1)</sup> Beispiele: 3-Oxypyron, Komensäure.

<sup>2)</sup> Beispiele: Chlorkomensäure, Meconensäure.

<sup>3)</sup> Beispiele: Maltol, Oxydimethylpyron, Oxykomensäure.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. 81, 1004 [1902].

Ion nachweisbar. Durch Ansäuern und Ausäthern erhielt man ein nach Essigsäure riechendes Oel, das mit Wasserdampf behandelt ein essigsäurehaltiges Destillat lieferte, worin sehr geringe Mengen kleiner Kryställchen schwammen, die sich aber mit Eisenchlorid roth färbten. Der Destillationsrückstand gab an Aether ein braunrothes, nicht fest werdendes Oel ab, das noch bromhaltig war und Eisenchlorid braunroth färbte.

Glatte Austausch des Broms lag also nicht vor.

Auch aus Dibrom-dimethylpyron war die bromfreie Dioxyverbindung nicht erhältlich, weder durch Kali oder Natron, noch beim Kochen mit Calciumcarbonat, Magnesia, Natriumäthylat (in Aether). Dagegen resultirte, wenn auch in kleiner Menge, ein Brom-oxydimethylpyron<sup>1)</sup>,  $C_7H_6Br(OH)O_2$ .

Dibromdimethylpyron, mit überschüssiger Kalilauge von 20 pCt. oder selbst 40 pCt. übergossen, färbt diese zwar alsbald braun, löst sich aber selbst bei mehrwöchigem Stehen nicht völlig auf. Dazu ist gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade bei 50–60° nöthig, wodurch dem Totalzerfall eines grossen Theiles der Substanz Vorschub geleistet wird. Bei vorsichtigem Ansäuern mit der berechneten Menge Salzsäure unter Kühlung fällt ein flockiger Niederschlag aus. (Das Filtrat desselben giebt an Aether ein Oel ab, das sich beim öfteren Eindampfen mit Wasser in ein braunes, bromhaltiges Harz verwandelt.) Der flockige Niederschlag wird durch Wasserdampf ausserordentlich leicht in Form schöner, weisser Krystallblättchen übergetrieben, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 106° schmelzen.

0.1733 g Sbst.: 0.2436 g  $CO_2$ , 0.0518 g  $H_2O$ . — 0.1996 g Sbst.: 0.1714 g AgBr.

$C_7H_7BrO_3$ . Ber. C 38.35, H 3.19, Br 36.53.

Gef. » 38.34, » 3.32, » 36.54.

Die Substanz ist in den üblichen organischen Solventien leicht löslich, schwer in Wasser und färbt sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tief blauroth; auf Wasserzusatz fallen rothe Flocken aus.

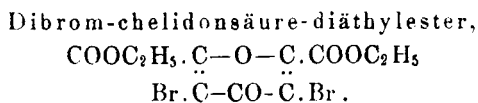
Dasselbe Bromoxydimethylpyron wurde, ebenfalls in geringer Menge, beim Kochen der Dibromverbindung mit Calciumcarbonat und Wasser, sowie mit alkoholischem Natriumäthylat erhalten.

Das übrige, wässrige Destillat giebt starke Jodoformreaction, färbt sich mit Lakmus weinroth, giebt mit Eisenchlorid röthliche Flockenfällung, die sich in Alkohol roth auflöst, mit *p*-Nitrophenylhydrazin gelinde erwärmt einen rothen Niederschlag, der bei 190° schmilzt und sich in Natronlauge mit violetter Farbe löst. Näher untersucht wurde das Destillat nicht.

Ganz indifferent verhält sich Dibromdimethylpyron beim Kochen mit Pyridin, beim Kochen mit Quecksilbercyanid in alkoholischer Lösung, beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Alkohol, desgleichen gegenüber feuchtem Silberoxyd (in Aether) und Silbernitrit (selbst bei

<sup>1)</sup> Vergl. die Bemerkungen über die Constitution auf S. 3566.

170°). — Mit Cyankalium in alkoholischer oder wässriger Lösung verschmiert die Substanz völlig. Die Bromatome sind also sehr fest gebunden.



Nach mancherlei vergeblichen Versuchen, die Chelidonsäure oder ihren Diäthylester direct zu bromiren, wurde Acetondioxalester<sup>1)</sup> (19 g) in Brom (100 g) eingetragen und, nach Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung, auf dem Wasserbade abgedampft. Der braune, ölige Rückstand wurde in Aether gelöst und durch Schütteln mit Thiosulfat entfärbt. Alsbald scheidet sich ein Theil des gebildeten Dibromchelidonesters, der in Aether nicht sehr leicht löslich ist, aus; der Rest wird durch Eindunsten gewonnen. Aus viel Aether umgelöst, krystallisirt die Verbindung in glänzenden, flächenreichen Krystallen vom Schmp. 126–127°. Ausbeute ca. 15 g (50 pCt. der Theorie).

0.1483 g Sbst.: 0.1806 g CO<sub>2</sub>, 0.0364 g H<sub>2</sub>O. — 0.1399 g Sbst.: 0.1723 g CO<sub>2</sub>, 0.0382 g H<sub>2</sub>O. — 0.1778 g Sbst.: 0.1677 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 33.16, H 2.51, Br 40.20.  
Gef. » 33.21, 33.59, » 2.72, 3.03, » 40.13.

Der Ester löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, sehr wenig in Chloroform, Benzol und Ligroin. Er färbt sich nicht mit Eisenchlorid und entfärbt Permanganat nicht. Mit Barytlösung gelinde erwärmt, entsteht eine flockige, gelbbraune Fällung eines Baryumsalzes. Der Ester ist nicht zur Säure verseifbar: mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt ihn grösstentheils unverändert; mit concentrirter Salzsäure erhitzt, zerfällt er unter Oxalsäurebildung; Natriumacetatlösung lässt ihn bei Wasserbadwärme theils unverändert, theils wird Essigsäure gebildet.

Der Ester soll eingehend untersucht werden.

Kiel, Chem. Inst. d. Univ.

<sup>1)</sup> Claisen, diese Berichte 24, 111 [1891]; Willstätter u. Pummerer, diese Berichte 37, 3733 [1904].