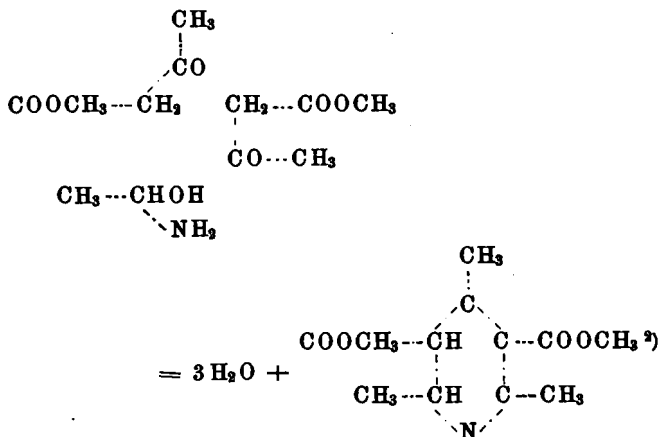


360. A. Hantzsch: Ueber die Condensation von Acetessigsäuremethyläther mit Aldehydammoniak.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ergänzung zu meinen Untersuchungen über das Produkt der Condensation zwischen acetessigsäurem Aethyl und Aldehydammoniak¹⁾, welches entsprechend der Formel $C_5N \cdot \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$, H_2 als Collidindicarbonsäureäthylätherdihydriir aufzufassen ist, und als solches das Ausgangsmaterial für die Darstellung zahlreicher Pyridinverbindungen geliefert hat, habe ich auch das Verhalten des acetessigsäuren Methyls gegen Aldehydammoniak untersucht, und bin hierbei, wie zu erwarten, zu ganz analogen Resultaten gelangt, so dass ich bezüglich der Details auf oben citirte Abhandlung verweisen kann.

Dihydrocollidindicarbonsaures Methyl erhält man durch Erhitzen von 2 Molekülen Acetessigsäuremethyläther mit 1 Molekül Aldehydammoniak im Sinne der Gleichung:



Die bei der Reaktion auftretenden Erscheinungen sind denen ganz ähnlich, welche bei Anwendung des Aethyläthers sich zeigen, jedoch mit dem Unterschiede, dass eine sichtbare Wasserausscheidung hier

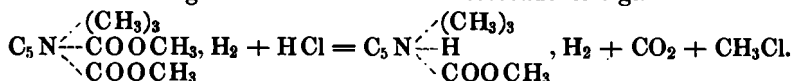
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 1 ff.

²⁾ In dieser Formel sind die Symbole der sogenannten Doppelbindungen zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen, deren Ort sich aus der Entstehungsweise des Körpers leicht ergeben würde, absichtlich weggelassen, weil es mir nach anderen, demnächst zu publicirenden Untersuchungen zweifelhaft geworden ist, ob die Condensation sich wirklich in der von mir früher als wahrscheinlich erachteten einfachsten Weise (Ann. Chem. Pharm. 215, 74) sich vollzieht.

nicht zu beobachten ist. Die Masse bleibt auch nach dem Erhitzen scheinbar homogen; ihre oft schwierig eintretende Erstarrung wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beschleunigt. Der durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte Körper ähnelt der Aethylverbindung bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse, Flüchtigkeit, Farbe und Fluorescenz durchaus, unterscheidet sich aber durch seinen bei 156° liegenden Schmelzpunkt von jener, die schon bei 131° sich verflüssigt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₇ O ₄ N
C	59.7	60.2 pCt.
H	7.1	7.1 »

Die bei dem Aethyläther durch Salzsäure unter geeigneten Bedingungen zu bewirkende Abspaltung eines oder beider alkylierten Carboxyle tritt auch beim Methyläther ein, und zwar beträchtlich leichter; besonders ist die Ausbeute an Dihydrocollidinmonocarbonsäuremethyläther viel bedeutender, dessen Bildung beim Erwärmen des Esters mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade erfolgt.



Auch die Oxydation durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung verläuft ganz analog; man erhält so Collidindicarbonsäuremethyläther,

$\text{C}_5\text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown (\text{COOCH}_3)_2 \end{array}$. Derselbe ist, im Gegensatz zu dem nicht erstarrenden Aethyläther, fest und schmilzt gereinigt erst bei 82°. Auch ist er in heissem Wasser so reichlich löslich, dass die Lösung beim Erkalten durch Abscheidung einer aus weissen Nadelchen bestehenden Krystallmasse fast erstarrt, während beim Aethyläther bei gleicher Behandlung nur eine milchige Trübung auftritt. Bemerkenswerth ist andererseits aber auch, dass die freie Säure selbst nicht wesentlich leichter löslich ist, als ihr Methyläther. Der Siedepunkt liegt bei 285—287°.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₄ N
C	60.4	60.8 pCt.
H	6.3	6.3 »

Die Verbindung besitzt trotz ihrer neutralen Reaktion basische Eigenschaften; die Salze, welche sämmtlich sauer reagieren, krystallisiren meistens gut.

Das salzsaure Salz erhält man nach dem Lösen des Aethers in wenig heisser concentrirter Salzsäure beim Erkalten als seidglänzende Masse, bei langsamem Verdunsten verdünnterer Lösungen in langen, glänzenden, luftbeständigen Prismen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, und bei 99½° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₄ N, HCl + 2H ₂ O
Cl	11.5	11.4 pCt.

Ueber Schwefelsäure verwittert es sehr langsam, aber vollständig, und schmilzt dann erst bei 142°. Ein so behandeltes Salz verlor 11.2 pCt. Wasser und enthielt dann 12.8 pCt. Chlor. Berechnet werden 11.5 pCt. Wasser und 12.9 pCt. Chlor.

Das Platindoppelsalz theilt mit dem des Aethyläthers die Eigenschaft schwierig auszufallen, einmal ausgeschieden aber in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich zu sein. Die lebhaft rothgelben Flitter schmelzen bei 200° unter Zersetzung. (Schmelzpunkt der entsprechenden Aethylverbindung 184°.)

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{30}O_8N_2, H_2PtCl_6$
Pt	21.9	22.1 pCt.

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des Chlorhydrates im ersten Augenblicke ölig, erstarrt aber fast momentan, während das betreffende Salz des Aethyläthers nur als Oel zu existiren scheint. Unter Wasser erhitzt, schmilzt es kurz vor dem Sieden, für sich erst zwischen 103—105°, und zersetzt sich rasch über 180°. Aus heissem Wasser krystallisirt es in hellgelben feinen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{15}O_4N, HAuCl_4$
Au	33.3	33.9 pCt.

Das Nitrat, dem Chlorhydrat sehr ähnlich und luftbeständig, schmilzt bei 104° und zersetzt sich langsam über 120°, indess ohne die stürmische Entwicklung rother Dämpfe, welche bei der entsprechenden Aethylverbindung, vom Schmelzpunkte 98°, bei gleicher Temperatur beobachtet werden. — Das Sulfat ist ebenfalls leicht in Wasser, aber kaum in Alkohol löslich.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte des Methylesters der Collidindicarbonsäure, seines Dihydrurs und seiner Salze mit denen des Aethyl-esters und der entsprechenden Derivate liefert eine Bestätigung der wohl ohne Ausnahme beobachteten Erscheinung, dass die Methylester schwieriger sich verflüssigen, als die entsprechenden Aethylester.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

361. A. Hantzsch: Ueber die Condensation von Acetessigäther mit Orthoamidophenol.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bildung von Pyridinderivaten aus Acetessigäther und Aldehydammoniak beruht nach meinen bisherigen Untersuchungen darauf, dass neben der Vereinigung zweier Moleküle Acetessigäther unter Wasser-austritt zugleich eine Abspaltung von Wasser zwischen diesen und dem Aldehydammoniak $CH_3---CH \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{N}H_2 \end{matrix}$ erfolgt, wobei das Hydroxyl