

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 $103-105^{\circ}$, 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.

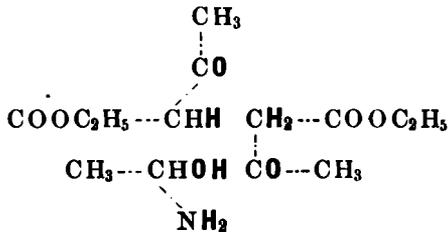
Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

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

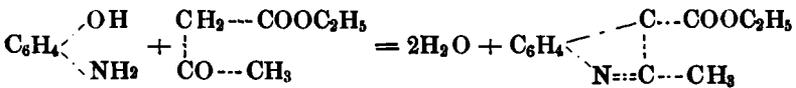
(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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

und das Amid desselben als wesentlich für die Möglichkeit einer derartigen Reaktion erscheinen. Man erkennt dies durch einen Blick auf beifolgendes Symbol, welches die Bildung des Hydrocollidindicarbonsäureäthers versinnlicht, und in welchem die als Wasser austretenden Atome durch fetten Druck bezeichnet sind:



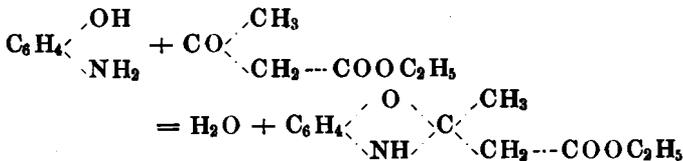
Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob an Stelle des Aldehydammoniaks nicht auch andere Körper, welche aber Hydroxyl und Amid an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten, einer analogen Reaktion fähig seien. Diesen Bedingungen schienen das Orthoamidophenol am besten zu genügen; es konnte möglicherweise, mit Acetessigäther im Sinne folgender Gleichung reagierend:



zur Bildung eines Carbonsäureäthers des Skatols oder eines Isomeren desselben führen.

Es hat sich indessen gezeigt, dass beide Körper zwar unter Wasserbildung mit einander reagieren; bei der Bildung dieses Condensationsproduktes tritt indess nur 1 Molekül Wasser aus, indem der Sauerstoff des Carbonyls mit dem einen Wasserstoff des Amids und dem des Hydroxyls sich vereinigt. Der so entstandene Körper sei in Ermangelung einer besseren Nomenklatur bezeichnet als

Anhydroorthoamidophenolacetessigäther; seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



und zwar einfach durch etwa viertelstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen beider Componenten in einem unbedeckten Becherglase, ohne äusserlich wahrnehmbare Reaktion. Die meist sehr schwierig erstarrende zähe Masse wird nach dem Erkalten in dem gleichen Volumen Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die sich

langsam abscheidende krystallinische Substanz wird von der schmierigen dunkelschwarzen Mutterlauge scharf abgepresst und wiederholt aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Die so erhaltenen dicken flächenreichen Prismen des Condensationsproduktes sind von den stets dabei zugleich auftretenden flachen Tafeln von unverändertem Amidophenol leicht durch mechanisches Auslesen zu trennen. Sie schmelzen bei 107—108° und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich.

	Gefunden			Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N
C	64.5	64.6	—	65.2 pCt.
H	6.9	7.2	—	6.8 »
N	—	—	6.4	6.3 »
O	—	—	—	21.7 »
				100.0 pCt.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher der Körper in seine Componenten zerfällt. Schon beim Kochen mit Wasser entweicht Acetessigäther und Orthoamidophenol bleibt zurück, welches an seiner charakteristischen Art zu sublimiren, seinem Schmelzpunkte und durch die Analyse als solches erkannt wurde.

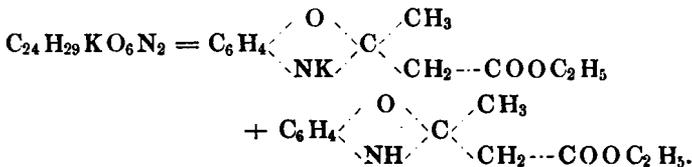
	Gefunden		Ber. für C ₆ H ₇ ON
C	65.5	—	66.0 pCt.
H	6.5	—	6.4 »
N	—	12.8	12.8 »

Noch leichter erfolgt die Zersetzung durch verdünnte Salzsäure; das zurückbleibende Chlorhydrat des Amidophenols ist sofort rein.

	Ber. f. C ₆ H ₇ ON, HCl	Gefunden
Cl	24.4	24.3 pCt.

Auch Alkalien wirken in ähnlicher Weise spaltend.

Das einzige Derivat des Condensationsproduktes, welches leicht erhalten werden kann, ist eine Kaliumverbindung, welche durch vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Kalilösung zu einer ebensolchen Lösung des hier behandelten Körpers als gelbweisser Niederschlag ausfällt. Derselbe reagirt, mit Wasser übergossen, stark alkalisch, und ist luftbeständig, wird aber schon bei 100° zersetzt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zu der Formel:



	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{20}K O_6 N_2$
C	59.0	—	60.0 pCt.
H	6.1	—	6.1 »
K	—	8.1	8.1 »

Dass diese Kaliumverbindung, obiger Formel entsprechend, das Metall an Stickstoff gebunden enthält, beweist ihr Verhalten gegenüber Jodmethyl. Mischt man äquivalente Mengen des Condensationsproduktes und Kalihydrat, beide in alkoholischer Lösung, und giebt dann sofort Jodmethyl im Ueberschuss hinzu, so tritt nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur neutrale Reaktion ein. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen und durch Zusatz von wenig Aether vollkommen ausgefallten Jodkalium ab, dampft auf dem Wasserbade ein, und nimmt mit heissem Wasser auf, wobei wiederum etwas Harz abfiltrirt werden muss. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit krystallisiren allmählich schöne Krystalle, welche aus der Länge nach zusammengewachsenen Prismen bestehen, saure Reaktion besitzen, und ausser durch diese Eigenschaften auch durch die Analyse als das von Griess ¹⁾ dargestellte Orthotrimethylphenolammoniumjodid sich erweisen.

Die lufttrockenen Krystalle verloren das einem Molekül entsprechende Krystallwasser schon über Schwefelsäure

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6.1	6.4 pCt.

und waren alsdann entsprechend der Formel



zusammengesetzt.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_{14}NOJ$
C	38.9	38.7 pCt.
H	verunglückt	5.0 »
T	45.2	45.5 »

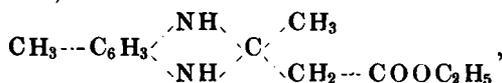
Um die Identität über jeden Zweifel zu erheben, wurde noch das halb-jodwasserstoffsäure Salz dargestellt und analysirt, welches durch Zusatz von Ammoniak zu der wässrigen Lösung des vorigen in schwerlöslichen weissen Nadeln niederfiel.

	Gefunden	Berechnet für
		$2C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ \\ \diagdown N(CH_3)_3 \end{array} + HJ$
J	29.6	29.5 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 246.

Durch die so nachgewiesene Entstehung der Phenolammoniumbase aus dem oben erwähnten Kaliumderivat, welche nach vorausgegangener Spaltung desselben in seine Componenten erfolgt ist, wird der Beweis geliefert, dass das Metall an Stickstoff, und nicht an Sauerstoff gebunden ist, mit anderen Worten, dass der ursprüngliche Körper kein Hydroxyl, sondern Imid enthält, denn in ersterem Falle hätte nicht die Phenol- sondern die Anisolammoniumverbindung entstehen müssen. Dass Hydroxyl in dem Condensationsprodukte nicht enthalten sein kann, weil dessen Wasserstoff für das Eintreten der Condensation nothwendig ist, geht auch schon daraus hervor, dass Acetessigäther mit Anilin bekanntlich keinen analogen Körper zu bilden vermag, sondern wie Oppenheim¹⁾ nachgewiesen hat, damit in Diphenylharnstoff, Alkohol und Aceton zerfällt.

Das hier behandelte Condensationsprodukt steht somit eher in einiger Beziehung zu den sogenannten Anhydrobasen, besitzt sein nächstes Analogon aber in einem von Ladenburg²⁾ aus Acetessigäther und Orthotoluyldiamin dargestellten Körper von der ganz ähnlichen Formel,



welchem er auch bezüglich seiner Bildungsart und leichten Zersetzlichkeit vollkommen gleicht.

Leipzig, physikal. chem. Laboratorium der Universität.

362. A. Hantzsch: Zur Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken.

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

Bezugnehmend auf die im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1607) erschienene Abhandlung der HHrn. R. Schiff und J. Puliti »Ueber die Einführung von Kohlenwasserstoffresten in die Pyridingruppe«, habe ich an dieser Stelle die Erklärung abzugeben, dass ich mir die Untersuchung über die von mir aufgefundene Synthese von Pyridinderivaten noch für einige Zeit reservire. Wenn ich dies am Schlusse meiner ausführlichen Abhandlung (Ann. 215) nicht ausdrücklich hervorhob, so geschah dies, weil ich es bisher für selbstverständlich hielt, dass wenigstens für die nächste Zeit die weitere Bearbeitung eines

¹⁾ Diese Berichte IX, 1098.

²⁾ Diese Berichte XII, 953.