

7. C. Böttinger: Condensation zu Pyridinderivaten.

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren habe ich in einer Abhandlung, welche in den Annalen der Chemie und Pharmacie abgedruckt wurde (Bd. 208, 122. Seite), meine Erfahrungen über die Condensationen der Brenztraubensäure mitgetheilt, mich in derselben auch über die Bildungsweise der Uvioninsäure ausgesprochen. Ich zeigte, dass die Bildung dieser Substanz aus Brenztraubensäure nur möglich ist, wenn Wasserstoff austritt, der aber nicht frei, sondern zur Reduktion gewisser Moleküle Brenztraubensäure verwendet wird. Ich wies darauf hin, dass die Ausbeute an Uvioninsäure nicht vermehrt wird, wenn ein Gemisch von Aldehydammoniak und imidobrenztraubensaurem Ammoniak¹⁾, denn wie ich nachgewiesen habe, entsteht bei der Reaktion etwas Aldehyd, so behandelt wird, wie imidobrenztraubensaures Ammoniak behandelt werden muss, wenn daraus Uvioninsäure entstehen soll. Die erwähnte Reaktion, nämlich die gleichzeitige Condensation gemischter Aldehyde und Ketone mittelst Ammoniak zu pyridinartigen Verbindungen, ist später von A. Hantzsch mit grossem Vortheil verwerthet worden (Annalen 215, Bd. 1). Auch in der neuen Abhandlung des Hrn. A. Hantzsch über die Condensation des Acetessigäthers (Annalen 222, Seite 44 und 45) finden sich Ansichten ausgesprochen, welche grosse Aehnlichkeit haben mit meinen in derselben Zeitschrift (Annalen Bd. 208) niedergelegten Vorstellungen. Ich weise auf diesen Gegenstand hin, weil Hr. A. Hantzsch meine Arbeit nicht gelesen zu haben scheint.

Schon lange ist es mein Bemühen gewesen, die Gewinnungsweise der Uvioninsäure zu vereinfachen und die Ausbeute zu verbessern und habe ich eine grössere Anzahl von Versuchen ausgeführt, welche bezweckten, den bei ihrer Bildung austretenden Wasserstoff hinwegzunehmen, damit er Brenztraubensäure nicht reduciren und der gewünschten Reaktion entziehen kann. Ich übergehe diese Versuche, da ich meinen Zweck nicht erreichte, mit einer Ausnahme. Es betrifft diese das Verhalten des Broms.

Behandelt man nämlich die gelbe wässrige Lösung des rohen imidobrenztraubensauren Ammoniaks (Annalen 208, Bd. 136) mit Bromdämpfen, so werden dieselben unter heftiger Reaktion verschluckt. Es entweicht aus der sich stark erhitzenden, deshalb zu kühlenden Flüssigkeit Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird heller, endlich farblos.

¹⁾ Wird ein Gemisch von Acetessigäther und Brenztraubensäure mit alcoholischem Ammoniak versetzt, so reagirt jede dieser Substanzen für sich. Der Acetessigäther liefert einen schön krystallisirenden Körper.

Sobald in derselben überschüssiges Brom vorhanden ist, wird sie gelb und scheidet alsbald ein lichtgelbes Pulver aus, welches nach dem Auswaschen mit Wasser farblos und bromfrei zurückbleibt, beim Erhitzen mit Kalk reichlich Dämpfe vom Geruch des Pyridins entwickelt und wie die Eigenschaften und Analyse des Silbersalzes zeigten, nichts anderes als Uvitoninsäure ist.

Die von der Uvitoninsäure¹⁾ getrennte Flüssigkeit enthält Ameisensäure. Aether entzieht ihr ausserdem ein farbloses, bromhaltiges Oel, welches grösstentheils in Wasser löslich ist. In Lösung geht vielleicht mit etwas Dibromaldehyd verunreinigter Tribromaldehyd, zurück bleibt Bromoform.

Aus der Bildung dieser bromhaltigen Abkömmlinge der Brenztraubensäure geht hervor, dass nur ein Theil derselben in Uvitoninsäure umgewandelt wird, weshalb auch schwer entschieden werden kann, ob das Brom in der gewünschten Weise eingewirkt hat.

Worms a/Rh., den 4. Januar 1884.

8. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit²⁾ veröffentlichte ich eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther und erwähnte am Schluss derselben, dass ich unter anderem mit ähnlichen Versuchen über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther beschäftigt wäre. Ich werde jetzt kurz die Resultate angeben, die ich bei diesen Versuchen bekommen habe.

Trimethylen dicarbonsäureäther.

9 g Natrium wurden in 90—100 g absolutem Alkohol gelöst und dann unter Abkühlung mit einem Gemisch von 30 g Malonsäure-

¹⁾ Versetzt man die Uvitaminsäure enthaltende Flüssigkeit, aus welcher die Uvitoninsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden worden ist, mit Brom, so entsteht ein gelber, zusammengebackener, Brom und Stickstoff enthaltender Niederschlag in geringer Menge, welcher beim Erhitzen mit Kalk den Geruch nach Pyridin entwickelt und sich in Ammoniak mit brauner Farbe auflöst. Dem Ameisensäure enthaltenden Filtrat entzieht Aether ein gelbes Oel, welches beim Versuch, es zu destilliren, zunächst Bromoform und Bromal übergehen lässt, sich dann unter Wasser- und nach Dibromaldehyd riechendem Oel-Abspaltung zersetzt.

²⁾ Diese Berichte XVI, 3136.