## 136. W. H. Perkin (junior): Notiz über die Einwirkung von Anilin auf den Methyläther der Dehydracetsäure.

[III. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. März.)

Vor kurzer Zeit 1) habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass die wahrscheinlichste Constitutionsformel für die Dehydracetsäure die folgende sei:

Um einen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung beizubringen, wurde zunächst das Verhalten der Säure und ihres Methyläthers gegen Ammoniak und Amine studirt, da es wahrscheinlich war, dass in einem Körper von einer solchen Constitution der zwischen zwei Kohlenstoffatomen sitzende Sauerstoff durch NH u.s. w. ersetzt werden würde, unter Bildung von dem Pyridin verwandten Körpern. Das Experiment hat bewiesen, dass dies in der That auch der Fall ist.

Uebergiesst man den Methyläther der Dehydracetsäure mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak, so löst er sich zuerst auf und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei feiner Nadeln, die vollständig verschieden von dem Dehydracetamid sind.

Ganz analog verhält sich der Aether gegen Anilin. Die bei dieser letzten Reaktion entstehenden Körper habe ich zuerst genauer untersucht.

Giebt man zu einer Lösung des Dehydracetsäuremethyläthers in wenig Methylalkohol einige Tropfen Anilin hinzu und erwärmt gelinde, etwa <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Minute, so vereinigen sich die beiden Körper quantitativ zu Pyridinderivaten.

Um diese zu isoliren, wird das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und etwa 12 Stunden stehen gelassen, wobei eine kleine Quantität eines in schönen, langen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers sich ausscheidet, welcher, von der Flüssigkeit getrennt und einmal umkrystallisirt, sofort rein ist.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 218.

Ber.	für C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N O <sub>3</sub>	Gefunden		
$\mathbf{C}$	70.04	69.66 pCt.		
H	5.83	5.69 »		

Dieser Körper entsteht also wahrscheinlich nach der folgenden Gleichung:

$$\begin{array}{c} CO \\ COOCH_3\cdots C_{11} & CH \\ CH_3\cdots C_{12} & CC \\ \hline \\ O & & \\$$

Er schmilzt bei 1520. Er ist unlöslich in Wasser und Natriumcarbonatlösung, leicht löslich aber in Benzol und Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird er leicht verseift.

Dieser Körper wird nach dem obigen Verfahren in nur kleinen Quantitäten erhalten, das Hauptprodukt der Reaktion befindet sich in den Mutterlaugen desselben. Versucht man nun diese einzudampfen, so bildet sich scheinbar quantitativ ein intensiv orangegelber Farbstoff, welcher in trockenem Zustande einen starken grünen Glanz besitzt und wahrscheinlich ein Condensationsprodukt ist. Um das einfache Reaktionsprodukt zu isoliren, säuert man die Mutterlaugen des Körpers C<sub>15</sub> H<sub>15</sub> NO<sub>3</sub> mit Salzsäure an und verdampft auf dem Wasserbade, wobei eine syrupartige Substanz zurückbleibt, welche mit einem Ueberschuss von wässrigem Kali versetzt und stehen gelassen wird. Nach etwa 6 Stunden hat sich eine bedeutende Quantität eines in Nadeln krystallisirenden Körpers ausgeschieden, welcher, von der Flüssigkeit durch Filtriren getrennt und einmal aus Wasser umkrystallisirt, leicht ganz rein erhalten werden kann.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO		Gefunden		
C	78.39	78.82 pCt.		
H	6.54	6.65 >		

Dieser Körper entsteht ohne Zweifel aus dem Körper C<sub>15</sub> H<sub>15</sub> N O<sub>3</sub> durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure nach der Gleichung:

Er schmilzt bei 1970. In warmem Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, schwerer dagegen in Benzol. Aus der heissen Lösung in Wasser oder Benzol krystallisirt er beim Abkühlen in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen destillirt er fast unzersetzt.

Das Platindoppelsalz erhält man leicht durch Versetzen einer ziemlich concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid als ein gelbes Pulver, welches aus Wasser in schönen Nadeln auskrystallisirt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Berechnet für		Gefunden		
$(C_{13}H$	113 NOHCl)2 PtCl4	I.	Π.	
$\mathbf{C}$	38.5 <b>2</b>	38.68	_	pCt.
H	3.46	3.97	_	>>
Pt	24.32	24.09	24.13	>>

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Körper beschäftigt. Das mir soeben zugehende Heft 4 der diesjährigen Berichte enthält eine Notiz von Hrn. Ludwig Haitinger über die Dehydracetsäure, worin der Verfasser die Einwirkung von Ammoniak auf die freie Säure beschreibt.

Da die von ihm beschriebenen stickstoffhaltigen Körper sehr wahrscheinlich mit den von mir durch die Einwirkung von Ammoniak auf den Dehydracetsäuremethyläther erhaltenen, aber noch nicht analysirten Körpern identisch sind, werde ich, um jede Collision zu vermeiden, dieselben nicht weiter untersuchen.