

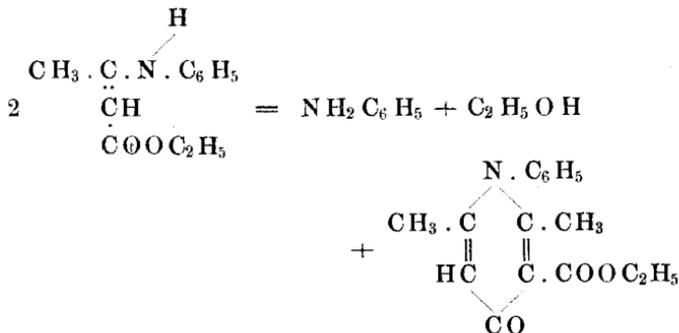
296. M. Conrad und L. Limpach: Ueber die Condensation der Tetramethylphenylamidocrotonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bisher von uns dargestellten Phenylamidocrotonsäureester werden ausnahmslos durch rasches Erhitzen auf 230—260° in γ -Oxychinolinderivate übergeführt. Nach einer ganz allgemeinen Reaction tritt hierbei die Oxyalkylgruppe gleichzeitig mit einem in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffatom des Phenyls unter Bildung von Alkohol aus und vermittelt dadurch eine Ringschliessung durch innere Condensation. Es werden demnach alle diejenigen Phenylamidocrotonsäureester, bei denen die Orthostellungen bereits durch Alkylgruppen besetzt sind, sich nicht zu einer derartigen Umwandlung eignen, sondern eine Condensation in anderer Weise erleiden.

In einer früheren Abhandlung haben wir bereits den Nachweis geliefert, dass aus dem Phenylamidocrotonsäureester neben γ -Oxychinaldin gleichzeitig noch ein anderes Product, der Phenyllutidonmonocarbonsäureester im Sinne folgender Gleichung:



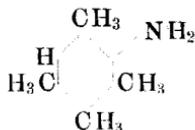
entsteht. Ohne Zweifel ist dieser Verlauf der Condensation nach zwei verschiedenen Richtungen bei allen bisher beschriebenen aromatischen Amidocrotonsäureestern der nämliche. Dagegen werden solche Ester, bei denen wegen Ermangelung von Wasserstoffatomen in der Orthostellung die Bildung von Oxychinolinkörpern nicht möglich ist, voraussichtlich nur zu Lutidonmonocarbonsäuren führen.

Zur experimentellen Entscheidung dieses Problems diene uns das bei 24° schmelzende Tetramethylamidobenzol. Dasselbe erhält man leicht durch Erhitzen des salzsauren Pseudocumidins mit Methylalkohol auf 230—240°. Es ist diese Base bereits früher von A. W. Hofmann¹⁾, sowie von Nölting und Baumann²⁾ dargestellt

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1912.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1149.

und genauer untersucht worden. Nach den von Limpach¹⁾ für die Kernmethylierung aufgestellten Gesetzen besitzt dieselbe die Formel:



Das Tetramethylamidobenzol wirkt ganz in derselben Weise auf Acetessigeste ein wie die übrigen aromatischen Amine; wendet man äquivalente Mengen der Agentien an, so scheidet sich aus dem Gemenge nach ein- bis zweitägigem Stehen die erforderliche Quantität Wasser ab. Die hiervon getrennte ölige Schicht erstarrt alsbald zu einer festen weissen Masse, die behufs weiterer Reinigung aus Aether und Alkohol umkrystallisirt wird. Das so erhaltene Präparat bildet weisse grosse Prismen, die bei 101° schmelzen. — Die Analyse gab die für die Formel des erwarteten Tetramethylphenylamidocrotonsäureesters berechneten Zahlen.

I. 0.1852 g Substanz gaben 0.145 g Wasser und 0.497 g Kohlensäure.

II. 0.200 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff bei 16° und 733 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₂₃ NO ₂	Gefunden
H	8.81	8.70 pCt.
C	73.56	73.19 »
N	5.36	5.77 »

Erhitzt man den Tetramethylphenylamidocrotonsäureester einige Minuten auf 280—285°, so bekommt man ein Destillat, welches ausser Aethylalkohol noch Tetramethylamidobenzol, aber keinen Harstoff desselben enthält. Aus dem Rückstand, der eine zähflüssige, allmählich erstarrende Masse darstellt, kann kein basischer Körper isolirt werden. Dagegen verseift sich derselbe mit alkoholischer Kalilauge beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach dem Verdunsten des Alkohols und der Extraction des wahrscheinlich durch Zersetzung von noch unverändertem Ester entstandenen Tetramethylamidobenzols mittelst Aether scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes beim Ansäuern eine krystallinische Säure ab. Dieselbe wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Sie zersetzt lebhaft kohlen-saure Salze. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 145°.

Die Analyse führte zu der Formel C₁₈H₂₁NO₃.

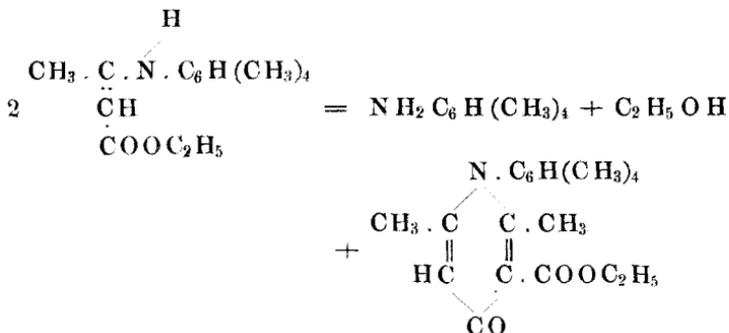
I. 0.1462 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.093 g Wasser und 0.387 g Kohlensäure.

II. 0.272 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	Gefunden
H	7.02	7.06 pCt.
C	72.24	72.19 »
N	4.68	4.94 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 640.

Die Entstehung dieser Säure, welche wir als Tetramethylphenyllutidonmonocarbonsäure bezeichnen wollen, deutet darauf hin, dass der Tetramethylphenylamidocrotonsäureester sich beim Erhitzen im Sinne folgender Gleichung condensirt:



297. Emil Fischer und Julius Tafel: Ueber Isodulcit.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Der Isodulcit, welcher zuerst von Rigand¹⁾ beobachtet, aber erst von Hwlasiwetz und Pflaundler²⁾ im reinen Zustande erhalten wurde, ist, wie wir vor einiger Zeit³⁾ gezeigt haben, kein sechswerthiger Alkohol, sondern ein Aldehyd- oder Ketonalkohol der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, welcher sich mit Wasser in derselben Weise verbindet, wie das Chloral oder die Glyoxylsäure. Den Beweis dafür fanden wir in der Zusammensetzung des Osazons $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Bildung des letzteren wurde gleichzeitig mit uns von Hrn. Will⁴⁾ und von Hrn. Rayman⁵⁾ beobachtet. Der erstere machte keine Angabe über die Zusammensetzung, der letztere gab eine falsche Formel.

Wir haben unsere Beobachtungen später⁶⁾ noch ergänzt durch die Beschreibung des Isodulcit-Phenylhydrazons, welches die normale Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 295.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 362.

³⁾ Diese Berichte XX, 1091.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1186.

⁵⁾ Bull. soc. chim. (II) 47, 672.

⁶⁾ Diese Berichte XX, 2574.