

krystallinischer Niederschlag. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

| Ber. für $C_{10}H_3BaSNO_3$ | Gefunden |
|-----------------------------|---------------------|
| C 27.6 | 27.5 pCt. |
| H 0.7 | 2.3 » (verunglückt) |
| Ba 31.5 | 30.8 » |

Abwesenheit von Chlor und Anwesenheit von Stickstoff wurde in allen in Betracht kommenden Präparaten vorläufig qualitativ nachgewiesen.

Die ausführliche Mittheilung der im Vorigen nur kurz skizzirten Resultate, sowie die weitere Anwendung der Reaction auf andere halogensubstituirte Chinone, wird einstweilen vorbehalten.

Freiburg i./Br., im Mai 1888. Universitäts-Laboratorium.

321. A. Jeaurenaud: Ueber die Condensation von Phenylessigaldehyd mit Ammoniak und Acetessigäther.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch die Einwirkung der drei oben genannten Substanzen sollten Benzyl-Pyridinderivate, mit der γ -Stellung dieses vom Phenylessigaldehyd herrührenden Radicales $C_6H_5 \cdot CH_2$ erhalten werden und hätten dieselben bei der Oxydation Ketone und diese wieder bei der Reduction Alkohole der Pyridinreihe liefern können. Indessen nahmen die betreffenden Reactionen sehr bald einen unerwarteten Verlauf, welcher ihrem weiteren Studium ein Ziel setzen musste.

8 g (1 Molekül) Phenylessigaldehyd, nach den Angaben von Erlenmeyer und Glaser¹⁾ dargestellt, 17 g (2 Molekül) Acetessigäther und 20 g 8 procentiges alkoholisches Ammoniak (reichlich 1 Molekül) reagiren beim Vermischen nur unvollständig, glatter beim Erwärmen im Wasserbad und am besten, wenn man zur Erhöhung des Druckes auf dem Rückflusskühler einen Quecksilberschluss von etwa 20 ccm Höhe anbringt. Nach dem Erkalten verwandelt sich die dunkelgelbe, dickgewordene Flüssigkeit langsam in einen Krystallbrei, aus welchem nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol eine Substanz vom constanten Schmelzpunkt 115° gewonnen wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 140; 147, 83 u. 98. — Diese Berichte XIII, 303.

Dieselbe ist nach der Analyse der erwartete Benzylutidinhydrodicarbonsäureäther, $C_5N < \begin{matrix} (CH_3)_2 [\alpha] \\ CH_2 \cdot C_6H_5 [\gamma] \end{matrix} > (COOC_2H_5)_2 H_2$.

| Ber. für $C_{20}H_{25}O_4N$ | | Gefunden |
|-----------------------------|-------|------------|
| C | 69.97 | 69.71 pCt. |
| H | 7.29 | 7.71 » |

Dieser Hydroäther bildet gelbliche, zu Drusen vereinigte Nadeln und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Derselbe sollte nun durch Verlust zweier Wasserstoffatome zu Benzylutidindicarbonsäureäther oxydirt werden; er wurde zu diesem Zwecke mit Alkohol übergossen und mit Stickstofftrioxyd so lange behandelt, bis sich der grösste Theil einer herausgenommenen Probe in Salzsäure auflöste. Nach dem Verjagen des Alkohols und Zusatz von Salzsäure und Ausschütteln mit Aether fiel aus der Salzsäurelösung eine feste Masse, die aus Alkohol in weissen Blättchen und aus Aether in dünnen Nadeln krystallisirte, der Analyse zufolge indess nicht das erwartete Benzylderivat, sondern den symmetrischen Lutidindicarbonsäureäther darstellte, was auch durch den bei 69° liegenden Schmelzpunkt bestätigt wurde.

| Berechnet für | | | | Gefunden |
|------------------------------|--|-------|--|------------|
| $C_5N(CH_3)_2H(COOC_2H_5)_2$ | $C_5N < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix} > (COOC_2H_5)_2$ | | | |
| C | 62.15 | 70.38 | | 62.22 pCt. |
| H | 6.77 | 6.74 | | 7.04 » |
| N | 5.57 | 4.10 | | 6.07 » |

Es musste also bei der Oxydation dieses Hydroäthers das ganze Benzylradical in ähnlicher Weise entfernt worden sein, wie bekanntlich aus dem Isopropylutidinhydrodicarbonsäureäther unter Verlust des Isopropyls derselbe Lutidindicarbonsäureäther entsteht. Wenn indess im letzteren Falle das betreffende Radical vollständig zerstört wird, so wird hier das Benzyl in Form von Benzoësäure abgespalten, denn der ätherische Extract der mit Salzsäure versetzten Oxydationsflüssigkeit hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand von allen typischen Eigenschaften dieser so leicht zu erkennenden Säure. Hiernach wird also jedesfalls das Benzylhydroderivat zuerst zu Benzoylutidindicarbonsäureäther oxydirt und letzterer zerfällt alsdann so leicht in Benzoësäure und Lutidindicarbonsäureäther, dass von weiteren Versuchen in oben angedeuteter Richtung abgesehen wurde.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Hantzsch.