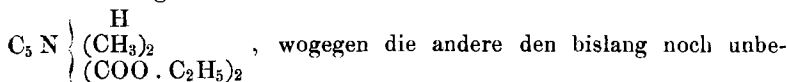


505. P. Griess und G. Harrow: II. Einwirkung von Acetessigäther auf Hexamethylentetramin.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken diese beiden Körper nicht aufeinander ein, wohl aber wenn sie zusammen in einer offenen Flasche auf etwa 170° erhitzt werden. Das Resultat dieser Reaction besteht fast nur aus einer gelben, amorphen Substanz, die in Alkohol und in Salzsäure leicht löslich ist, und selbst aus ihrer sehr verdünnten salzsauren Auflösung durch Alkalien wieder abgeschieden wird. Mit einer genaueren Untersuchung derselben haben wir uns nicht befassen wollen. Ueber eine ihr stets, wenn auch nur spurenweise, beigemengte, zweite Substanz, die in flüchtigen weissen Nadeln krystallisirt und sich als Lutidindicarbonsäureäther herausgestellt hat, soll weiter unten Näheres mitgetheilt werden.

Eine wesentlich verschiedene Reaction findet statt, wenn Acetessigäther in Gegenwart von Chlorzink auf Hexamethylentetramin einwirkt, indem in diesem Falle nur sehr wenig von der vorerwähnten, unerquicklichen gelben Substanz gebildet wird, dagegen aber sehr reichliche Mengen von zwei anderen, schön krystallisirenden Verbindungen, die im Nachstehenden etwas näher besprochen werden sollen. Wir bemerken sofort, dass eine davon bereits bekannt ist. Dieselbe hat sich nämlich als identisch erwiesen mit dem vor einigen Jahren von F. Engelmann beschriebenen<sup>1)</sup> Lutidindicarbonsäureäther



kannt gebliebenen Hydrolutidindicarbonsäureäther  $\text{C}_5\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ (\text{CH}_3)_2, \text{H}_2 \\ (\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$

repräsentirt. Zur Gewinnung dieser Aether wird zweckmässig in folgender Weise verfahren. Man bringt in eine an einem Ende geschlossene Glasröhre etwa 20 g Chlorzink, dann ein gleiches Gewicht Acetessigäther und 4 g Hexamethylentetramin, schliesst die Röhre und erhitzt sie etwa zwei Stunden im Wasserbade, welche Zeit zur Vollendung der Reaction genügend ist. Da in der Röhre selbst nach dem Erkalten, ein beträchtlicher Druck vorhanden ist, so erscheint es gerathen, sie durch Erhitzen ihrer Spitze in einer Flamme zu öffnen. Der gesammte Röhreninhalt, welcher neben Chlorzink aus einer gelblich gefärbten, zähen mit Krystallen durchsetzten Masse besteht, wird nun in Wasser eingetragen, das Ganze erwärmt und nach

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 231, 50.

dem Erkalten filtrirt, wobei die beiden Aether auf dem Filter verbleiben. Zu ihrer Trennung werden dieselben zunächst mit soviel kochendem Wasser behandelt als nöthig ist, sie vollständig in Lösung zu bringen. Man filtrirt nun rasch durch einen heissen Trichter von einer unlöslich gebliebenen Zinkverbindung ab, und lässt erkalten, wobei der Hydrolutidindicarbonsäureäther zum grossen Theile auskrystallisirt, während der Rest beim weitem Verdampfen des Alkohols gewonnen werden kann. In der von ihm abfiltrirten Mutterlauge befindet sich der Lutidindicarbonsäureäther, der nach vollständiger Entfernung des Alkohols, als eine gelbbraun gefärbte, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse hinterbleibt.



Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, wird er sofort vollständig rein erhalten. Je nachdem er sich aus seinen Lösungen rasch oder langsam abscheidet, bildet er entweder krystallwasserfreie Nadeln oder, in der Regel vierseitige Blättchen von matter, schwach grünlich-gelber Farbe. Von Wasser wird er selbst in der Siedhitze fast gar nicht aufgenommen und auch nur schwer von kaltem Alkohol und Aether, aber leicht von Chloroform. Er zeigt nur sehr wenig Geschmack. In einem Haarröhrchen erhitzt, erweicht er bereits bei  $165^\circ$ , schmilzt aber vollständig erst bei  $170^\circ$ . Unterwirft man ihn in einer Retorte der Destillation, so wird ein beträchtlicher Theil dasselbe zersetzt, während der Rest ohne eine Veränderung zu erleiden übergeht. Er ist vollkommen neutral und verbindet sich desshalb weder mit Säuren noch Basen. Allerdings ist derselbe in gewöhnlicher starker Salzsäure schon in der Kälte leicht löslich, allein er erlidet bei dieser Auflösung eine sofortige, nachher näher zu erwähnende Umsetzung. Seine Analyse lieferte die folgenden Resultate.

I. 0.3435 g bei  $100^\circ$  getrocknet gaben 0.7745 g Kohlensäure und 0.2315 g Wasser.

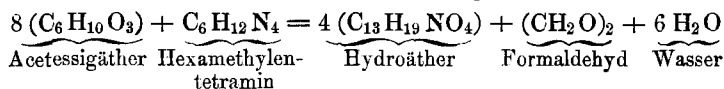
II. 0.3012 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.6795 g Kohlensäure und 0.2075 g Wasser.

III. 0.3125 g gaben 15.8 ccm trocknen Stickstoff von  $0^\circ$  und bei 760 mm Druck.

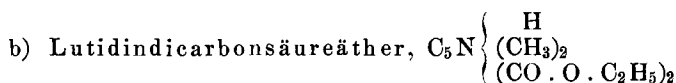
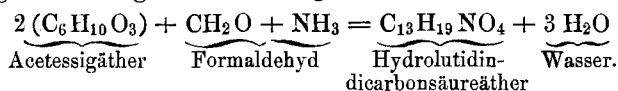
IV. 0.413 g gaben 20.1 ccm trocknen Stickstoff von  $0^\circ$  und bei 760 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden	
	nach obiger Formel		I.	II.
$C_{13}$	156	61.66	61.49	61.52 pCt.
$H_{19}$	19	7.51	7.49	7.65 »
N	14	5.53	6.35	6.08 »

Obgleich sich die Bildung des Hydrolutidindicarbonsäureäthers im Ganzen und Grossen durch die Gleichung



ausdrücken lässt, so sind wir doch der Ansicht, dass dieselbe in mehreren, aufeinander folgenden Phasen verläuft. Wir halten es nämlich für wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Chlorzink zunächst eine gewisse Quantität Acetessigäther unter Wasserabspaltung zersetzt wird, dass das frei gewordene Wasser dann das Hexamethylen-tetramin in Formaldehyd und Ammoniak überführt, und dass sich endlich die beiden letzteren Körper, mit einer weiteren Menge von Acetessigäther, im Sinne der Hantzsch'schen Synthese des Collidindicarbonsäureäther vereinigen nach folgender Gleichung:



Wir haben es zweckmässig gefunden, den wie oben erwähnt erhaltenen, rohen Aether durch Destillation im Wasserdampfströme zu reinigen. Obwohl auch dieser Process, da der Aether nicht durch eine sehr grosse Flüchtigkeit ausgezeichnet ist, einigermaassen langsam verläuft, so liefert er doch sofort ein vollkommen farbloses Product, das in allen Beziehungen mit dem von Engelhorn durch Oxydation des Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäthers erhaltenen Lutidindicarbonsäureäthers erhaltenen Lutidindicarbonsäureäthers aufs Vollkommenste übereinstimmt. Wie der letztere wurde auch der von uns dargestellte Aether beim Umkrystallisiren aus Alkohol in sehr schönen langen glänzend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $72^\circ$  liegend gefunden wurde. Bei der Verbrennung desselben wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.3715 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0.8477 g Kohlensäure und 0.2275 g Wasser.

II. 0.2780 g gaben 0.633 g Kohlensäure und 0.1735 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	nach obiger Formel		I.	II.
$\text{C}_{13}$	156	62.15	62.23	62.09 pCt.
$\text{H}_{17}$	17	6.77	6.80	6.93 »

Wir haben auch noch das Golddoppelsalz dieses Aethers bereitet und dieses der Analyse unterworfen. Dasselbe fällt auf Zusatz einer Lösung des Aethers in kalter verdünnter Salzsäure zunächst als ein

schweres Oel nieder, das aber nach und nach krystallinisch erstarrt. Aus kaltem Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, kann es umkrystallisirt werden.

0.299 g bei 100° getrocknet gaben 0.995 g Gold.

Ber. für $C_{13}H_{17}NO_4$ , $HCl$ , $AuCl_3$	Gefunden
Au 33.11	33.2 pCt.

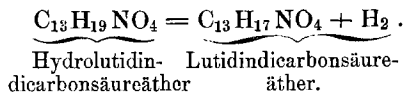
Bekanntlich hat Hantzsch gezeigt<sup>1)</sup>, dass sein Hydrocollidindicarbonsäureäther, wenn man ihn mit Alkohol überschichtet, mit salpetriger Säure behandelt, zu Collidindicarbonsäureäther oxydirt wird. Genau ebenso verhält sich auch der Hydrolutidindicarbonsäureäther, indem er sich unter denselben Bedingungen geradeauf in Lutidindicarbonsäureäther verwandelt.

Letzterer Aether entsteht ferner auch durch einfaches Auflösen des Hydrolutidindicarbonsäureäthers in verdünnter heisser Salzsäure. Man verdampft die Salzsäure auf dem Wasserbade und versetzt den hinterbleibenden Rückstand mit Kalilauge, wodurch er zunächst als Oel abgeschieden wird, das jedoch sofort zu Krystallen erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten diese den Schmelzpunkt von 72°. In der Regel entstehen bei dieser Umsetzung gleichzeitig auch eine mehr oder minder grosse Menge der von L. Weiss<sup>2)</sup>

beschriebenen Lutidindicarbonäthersäure,  $C_5N$   $\left\{ \begin{array}{l} H \\ (CH_3)_2 \\ CO \cdot OH \\ COO \cdot C_2H_5 \end{array} \right.$ , welche

in der Kalilauge gelöst bleibt und daraus durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt werden kann. Uebereinstimmend mit den Beobachtungen ihres Entdeckers konnten wir uns überzeugen, dass diese Säure aus heissem Wasser, in welcher sie schwer löslich ist, in feinen weissen Nadeln krystallisirt, die bei 131° schmelzen.

Man könnte geneigt sein, diese letzte Entstehungsweise des Lutidindicarbonsäureäthers durch folgende einfache Gleichung zu erklären:



Da jedoch bei der Reaction das Auftreten von Wasserstoff nicht bemerkt wird, so bleiben die dabei stattfindenden Vorgänge vorläufig noch räthselhaft.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 115, 21.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1307.