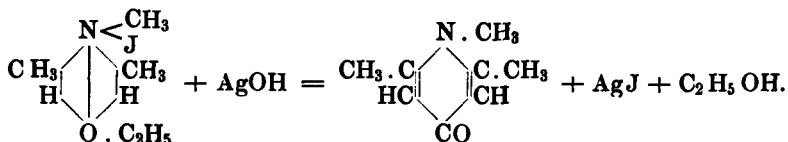


Die lufttrockene aus Wasser erhaltene Substanz schmilzt bei 110° und enthält drei Moleküle Krystallwasser.

0.6677 g Substanz verloren bei 100° 0.1894 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{11}NO + 3H_2O$	Gefunden
H_2O 28.27	28.36 pCt.

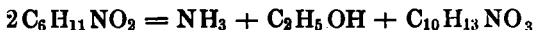
Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Präparates liegt bei 244°. Es liegt also auch hier Methyllutidon vor. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



18. M. Conrad und Fr. Eckhardt: Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylamidocrotonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Collie¹⁾ auf Veranlassung von Wislicenus eingehendere Studien über das Verhalten des Amidoacetessigesters anstellte, fand er, dass dieser Körper durch Destillation bei gewöhnlichem Druck eine theilweise Condensation erleidet und dass hierbei nach der Gleichung:



unter Abspaltung von Ammoniak und Alkohol der Aethylester einer Oxylutidincarbonsäure entsteht. Collie konnte ferner constatiren, dass bei Einwirkung von Jodäthyl auf Amidoacetessigester neben Ammoniumjodid und Aethylacetessigester sich ein hochsiedendes, pyridinartig riechendes Oel bildet, das er als Aethoxylutidin anzusehen geneigt ist.

Nachdem es Limpach und Conrad²⁾ gelungen ist, nachzuweisen, dass der Anilacetessigester (Phenylamidocrotonsäureester) beim Erhitzen nach zwei verschiedenen Richtungen hin condensirt wird, d. h. dass neben dem γ -Oxychinaldin auch noch der Phenyllutidoncarbon-

1) Ann. Chem. Pharm. 226, 294.

2) Diese Berichte XX, 944.

säureester auftritt, der aller Wahrscheinlichkeit nach dem eben erwähnten Oxylutidincarbonsäureester entspricht, so war es von Interesse, auch das Verhalten des Phenylamidocrotonsäureesters gegen Jodalkyle zu prüfen.

Zu diesem Zwecke erhitzen wir 50 g Phenylamidocrotonsäureester mit 35 g Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 7 Stunden lang auf 130—140°. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein starker Druck von entweichender Kohlensäure. Das aus einem Krystallbrei bestehende Reactionsproduct ging auf Zusatz von verdünnter Ammoniakflüssigkeit grösstentheils in Lösung. Ein sich nebenbei bildendes Oel wurde durch Abheben und mehrmaliges Ausschütteln mit Aether vollständig entfernt. Es bestand aus Essigäther, Anilin und einer bei 208° siedenden Flüssigkeit, die ein schwer lösliches Ferrocyanwasserstoffsalz lieferte. Ob hier etwa Dimethyltoluidin vorlag, konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

Aus der wässerigen Schicht schied sich auf Zusatz von Salzsäure ein weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag ab, der von kochendem Wasser fast gar nicht, von siedendem Weingeist nur wenig aufgenommen wurde. Die Ausbeute hiervon betrug 9 g.

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

- I. 0.1241 g Substanz gaben 0.0579 g Wasser und 0.3171 g Kohlensäure.
- II. 0.1212 g Substanz gaben 0.0567 g Wasser und 0.308 g Kohlensäure.
- III. 0.2137 g Substanz gaben 11.5 ccm Stickstoff bei 22° und 746 mm Druck.
- IV. 0.1212 g Substanz gaben 6.4 ccm Stickstoff bei 24° und 759.5 mm Druck.

Hieraus berechnet sich die Formel der Phenyllutidonmonocarbonsäure.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
H 5.35	5.18	5.19	—	—	
C 69.14	69.69	69.30	—	—	›
N 5.76	—	—	5.98	5.92	›

Die aus Weingeist umkrystallisirte Phenyllutidonmonocarbonsäure schmilzt unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Phenyllutidon bei 265—267°. Wie wir uns überzeugen konnten, schmilzt auch die aus Dimethylpyrondicarbonsäureester erhaltene Phenyllutidonmonocarbonsäure bei derselben Temperatur. Durch die Art des Erhitzens wird der Schmelzpunkt wesentlich beeinflusst. Bei einem allmählichen Steigen der Temperatur liegt derselbe entsprechend unseren früheren Angaben bei 257⁰¹⁾.

1) Diese Berichte XX, 161; 947.

Die Phenyllutidonmonocarbonsäure giebt beim Neutralisiren mit Barytwasser ein leicht lösliches Baryumsalz, das beim Verdunsten der Lösung in Form feiner, weisser Nadelchen erhalten wird.

I. 0.3353 g exsiccatorrockenes Salz gaben bei 120° 0.034 g Wasser.

II. 0.4798 g exsiccatorrockenes Salz gaben bei 120° 0.0482 g Wasser.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$			
H_2O	10.39	I. 10.14	II. 10.05 pCt.

I. 0.2915 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0.0901 g BaCO_3 .

II. 0.4319 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0.133 g BaCO_3 .

Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_3)_2$		Gefunden	
I. II.			
Ba	22.09	21.50	21.41 pCt.

Erhitzt man die Phenyllutidonmonocarbonsäure so lange auf 270° als noch Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar ist, löst dann den Rückstand in heissem Wasser, reinigt mit Thierkohle und krystallisirt mehrmals um, so erhält man weisse Nadeln oder Prismen, die nach dem Trocknen bei 197—198° schmelzen und mit dem früher beschriebenen Phenyllutidon¹⁾ identisch sind. Die lufttrockenen Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser.

0.4937 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0.0407 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
H_2O	8.28	8.26 pCt.

I. 0.1448 g Substanz getrocknet bei 100° gaben 0.0829 g Wasser und 0.4143 g Kohlensäure.

II. 0.126 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.0739 g Wasser und 0.3601 g Kohlensäure.

III. 0.1592 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 9.8 ccm Stickstoff bei 22° und 755 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NO}$		Gefunden		
I. II. III.				
H	6.54	6.36	6.52	— pCt.
C	78.39	78.03	77.94	— »
N	7.03	—	—	6.93 »

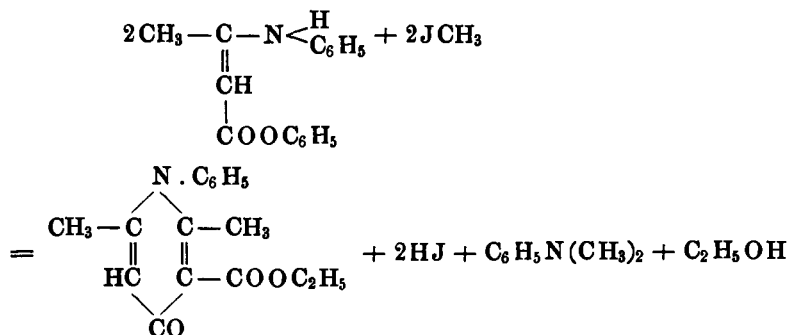
Um dieses Phenyllutidon mit dem aus Dimethylpyrondicarbonsäureester gewonnenen zu identificiren, wurde ausser der Bestimmung des Schmelzpunktes der freien Base und ihres Pikrates (Sdp. 196°)²⁾ auch noch der Krystallwassergehalt von dem früher beschriebenen Präparate ermittelt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 161.

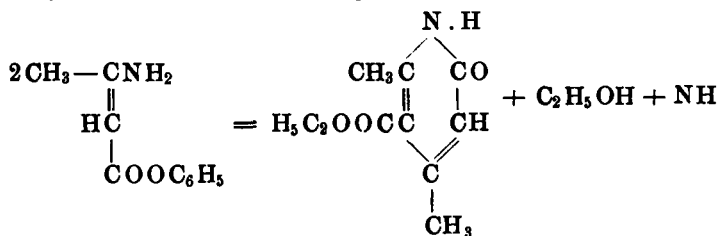
²⁾ In Folge eines Druckfehlers findet sich früher die Angabe 95° statt 195°.

0.2555 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0215 g Wasser = 8.41 pCt. gefunden (8.28 pCt. berechnet).

Die Entstehung der Phenyllutidonmonocarbonsäure aus Phenylamidocrotonsäureester und Jodmethyl ist nach den eben ausgeführten Thatsachen wohl im Sinne folgender Gleichung:



zu deuten. Der frei gewordene Jodwasserstoff wirkt im weiteren Verlauf der Reaction verseifend auf den gebildeten Ester ein und ebenso ist es denkbar, dass das Dimethylanilin bei Gegenwart von überschüssigem Jodmethyl eine Umwandlung in Dimethyltoluidin u. s. w. erleidet. Diese Condensation des Phenylamidocrotonsäureesters steht im Gegensatz zu der von Collie¹⁾ beschriebenen Bildung von Pseudolutidostyryl, die nach der Gleichung:



erfolgt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 447.