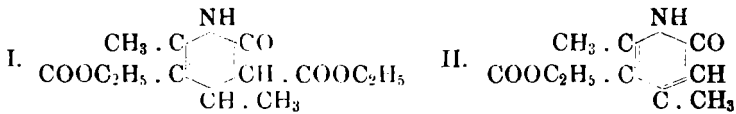


sauren β -Amidocrotonester für sich erhaltenen Verbindung (Formel II):



in näher, aus den Formelbildern zu ersehender Beziehung steht. Im Uebrigen ist aber der durch Collie bewerkstelligte Reactionsvorgang völlig verschieden von dem von uns ausgeführten. Bei Collie's Reaction tritt Condensation unter Alkohol- und Ammoniak-Abspaltung ein. Bei den hier beschriebenen Processen findet ausser einer Condensation unter Alkoholaustritt noch eine Anlagerungsreaction statt, die als besonders charakteristisch für diese Synthese hervorzuheben ist.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

146. E. Knoevenagel und A. Fries:
Synthesen in der Pyridinreihe.

[2. Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Malonester auf β -Amidocrotonester.

(Eingegangen am 7. April.)

In der vorigen Abhandlung wurde gezeigt, dass β -Amidocrotonester und Alkyldenmalonester unter Zusammenlagerung und Alkoholaustritt miteinander reagiren und Oxydihydropyridinderivate liefern.

Es schien uns von Interesse zu versuchen, ob auch der Malonester zu Reactionen mit dem β -Amidocrotonester befähigt ist, wobei freilich keine Anlagerungsreaction stattfinden kann, sondern nur eine Alkoholabspaltung. Diese findet thatsächlich statt, wenn man Malonester und β -Amidocrotonester unter geeigneten Bedingungen zusammenbringt. Dabei bilden sich auch in diesem Falle Ringkörper, die bei näherer Untersuchung gleichfalls als Pyridinderivate erkannt wurden.

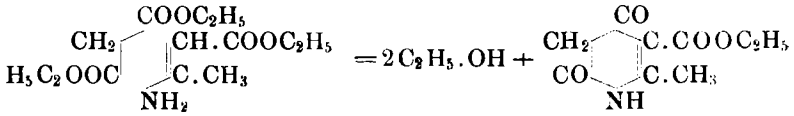
Die Condensation erfolgt in zweierlei Weise:

I. reagiren gleiche Moleküle Malonester und β -Amidocrotonester unter zweimaligem Alkoholaustritt;

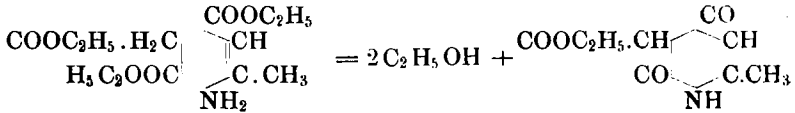
II. reagiren ein Molekül Malonester und zwei Moleküle β -Amidocrotonester unter Abspaltung von drei Molekülen Alkohol und einem Molekül Ammoniak.

I. Condensation gleicher Moleküle Malonester und β -Amidocrotonester.
Dioxypicolincarbonsäureester.

Malonester und β -Amidocrotonester reagiren mit einander unter dem Einfluss von Natriumalkoholat nach der Gleichung:

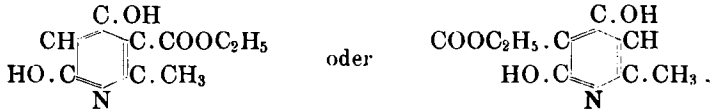


oder nach



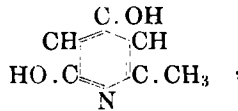
Der so entstehende Körper ist ein Diketotetrahydropyridinderivat, in welchem die Stellung der Carboxäthylgruppe noch in Frage steht.

Ketonderivate der Pyridine pflegen aber auch in der Enolform zu reagiren, sodass man nach der Bildungsweise in ihm auch ein Dioxy-pyridinderivat,



vermuthen durfte.

Thatsächlich reagirt er in beiden Formen. Nach der Stabilität der in ihm in Ringanordnung angenommenen Atome zu urtheilen, ist er ein echtes Pyridinderivat. Durch Alkalien spaltet er kein Ammoniak ab, sondern liefert unter Verseifung und Kohlensäureverlust (einerlei welche der beiden möglichen Formeln man dabei zu Grunde legt), α_1 - γ -Dioxy- α -picolin,



ein Körper, welcher als ein Phenol der Pyridinreihe, ebenso wie der carboxäthylirte Körper, mit Alkalien Salze zu bilden vermag.

Als Diketon wurde der carboxäthylirte Körper bisher nur dadurch charakterisirt, dass es gelang, ein Dioxim von ihm zu bereiten.

Zur Darstellung des Dioxy-picolincarbonsäureesters (Diketotetrahydropicolincarbonsäureesters) wurde 1 Molekül reiner, im Vacuum über etwas calcinirter Soda destillirter Malonester (5 g) und 1 Molekül β -Amidocrotonester (4 g) mit einer Auflösung von 0.7 g Natrium (1 Atom) in 9 g absolutem Alkohol 7—9 Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt. Der Bombeninhalt bestand alsdann aus einer festen Masse und wenig

darüber stehender, leicht beweglicher Flüssigkeit. Die feste Masse bestand im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Dioxypyridinderivats. Nach dem Abpressen wurde es mit geringen Mengen Aether ausgewaschen (Rückstand 6.1 g), in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, unter Vermeidung eines Ueberschusses (da der Körper in überschüssiger Salzsäure freilich schwer, aber doch löslich ist) gefällt. Die Ausbeute an Ester in rohem Zustande betrug 75 pCt. der Theorie.

Erhitzte man bei einem zweiten Versuche in denselben Mengenverhältnissen im offenen Gefäss unter Rückfluss 8—9 Stunden im Wasserbade, so schied sich das Natriumsalz mit etwas harzigen Bestandtheilen ab, welche erst durch Waschen mit Aether entfernt werden mussten. Das zurückbleibende Natriumsalz lieferte dann beim Zersetzen mit Salzsäure 40—45 pCt. freien Ester.

Wurde bei dem nämlichen Versuch im Oelbade von 140—150° erhitzt und ausserdem nach einiger Zeit ein Theil des Alkohols abdestillirt und dann weiter erhitzt, so stieg die Ausbeute an Ester bis zu 65 pCt. Vortheilhaft ist es dabei, den Rückflusskühler oben mit einem Natronkalkrohr zu verschliessen, damit während des Kochens keine Feuchtigkeit eindringen kann.

Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, welche auf einen Dioxypicolincarbonsäureester stimmten¹⁾.



Ber. C 54.82,

H 5.58,

N 7.11,

Gef. » 55.13, 55.11, 55.02. » 5.89, 5.92, 5.84, » 7.19, 6.97, 7.14.

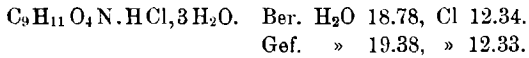
Der Ester ist unlöslich in Aether und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, in kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in heissem Aceton und Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol, kaltem Eisessig und Chloroform, sehr leicht löslich in heissem Eisessig und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt er in verdünnten Lösungen (Wasser und Alkohol) goldgelbe, in concentrirten (Eisessig und Salzsäure) blutrothe Färbung.

Der Körper hat saure und basische Eigenschaften zugleich. Er ist leicht löslich in Aetzkalkalien, entwickelt mit kohlen sauren Alkalien Kohlensäure und ist auch löslich in Ammoniak. Ebenso ist er aber auch leicht löslich in kalter concentrirter Salzsäure; in verdünnter Salzsäure löst er sich schwer bei längerem Stehen und Schütteln.

Salzsaures Salz. Löst man den Dioxypicolincarbonsäureester in wenig concentrirter Salzsäure und engt die Lösung im Vacuum ein.

¹⁾ Ueber das Auftreten des gleichen Körpers als Nebenproduct bei der Einwirkung von Benzalmalonester auf β -Amidocrotonester, vergl. die vorhergehende Mittheilung.

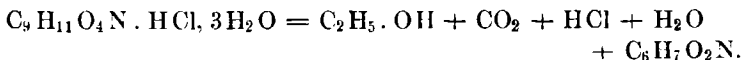
so scheidet sich das salzsaure Salz in Form eines weissen Pulvers aus, das die Zusammensetzung $C_9H_{11}NO_4 \cdot HCl + 3H_2O$ besitzt und bei 152° schmilzt, wenn man rasch erhitzt.



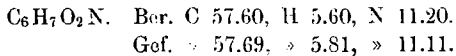
Das Salz dissociirt, schon durch viel Wasser, in Salzsäure und freien Ester. Beim raschen Erhitzen tritt etwas oberhalb seines Schmelzpunktes lebhaftere Zersetzung und Wiedererstarren ein. Die erstarrte Substanz schmilzt dann bedeutend höher, erst gegen 320° unter starker Dunkelfärbung und theilweiser Zersetzung.

Um diese Reaction mit Mengen von etwa 1 g auszuführen, taucht man ein Reagenzröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, am Besten in ein Paraffinbad, das von vornherein eine Temperatur von $190\text{--}200^\circ$ besitzt. Erhitzt man langsam, so verliert das Salz Krystallwasser und Salzsäure und giebt den Ester vom Schmelzpunkt $206\text{--}206.5^\circ$ zurück.

Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass der Körper vom Schmelzpunkt 320° aus dem salzsauren Salz in folgender Weise hervorging.



Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers ergab für diese Annahme stimmende Werthe.

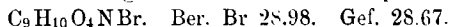


Es war also unter Salzsäureabspaltung Eliminirung der Carboxäthylgruppe eingetreten, und es hatte sich das $\alpha_1\text{-}\gamma$ -Dioxy- α -picolin gebildet. Auch den Eigenschaften nach erwies sich der Körper identisch mit dem Verseifungsproduct des hier behandelten Dioxy- α -picolincarbonsäureesters, welches weiter unten beschrieben wird.

Bromproducte. Aus dem Ester wurden zwei Bromproducte erhalten.

Giebt man zur Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure wenig Bromwasser, so fällt unter Entfärbung der Bromlösung ein weisses Pulver aus, welches nach dem Krystallisiren aus Eisessig bei 245° unter plötzlicher, äusserst lebhafter Zersetzung schmilzt.

Eine Brombestimmung des lufttrocknen Körpers ergab:



Danach liegt ein Monobromsubstitutionsproduct des Esters vor.

Der Körper ist leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Eisessig; sehr schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform; unlöslich in Aether, Ligroin und Wasser.

Erhitzt man dieses Monobromsubstitutionsproduct mit einem Ueberschuss von Bromwasser $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, so geht es vollständig in Lösung. Aus dieser Lösung krystallisirt ein anderes Bromproduct, welches nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Wasser (1:5) bei 189° unter lebhafter Zersetzung schmilzt.

Die Brombestimmung des im Vacuumexsiccator getrockneten Körpers ergab einen Gehalt von 70.50 pCt. Brom. Zur sicheren Aufstellung einer Formel genügt dies Analysenresultat indessen nicht, da nicht ermittelt wurde, in wie weit Addition oder Substitution der Brom, oder gar Addition von Bromwasserstoff bei der Bildung stattfand.

Für eine Formel, $C_9H_{11}O_4NBr_6$, ergibt sich ein Bromgehalt von 70.90 pCt., für $C_9H_9O_4NBr_6$ 71.11 pCt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol und kaltem Aceton, leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether und Eisessig, kaum löslich in heissem Chloroform und Wasser, und unlöslich in Chloroform, Ligroïn, Benzol und Wasser.

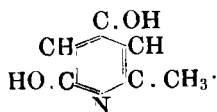
Dioxim. Hydroxylamin gegenüber reagirt der Ester als ein Diketon. Das Dioxim entsteht, wenn man den Ester (1.5 g) in heissem Alkohol löst und eine Mischung von salzsaurem Hydroxylamin (1.5 g) und Kalihydrat (1 g), gelöst in Wasser, hinzufügt. Die Mengenverhältnisse sind so gewählt, dass überschüssiges Hydroxylamin, aber keine freie Kalilauge auf den Ester einwirkt. Das Gemisch wurde 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein Körper ab, der aus dem Dioxim, verunreinigt mit etwas Ausgangskörper bestand. Die beiden liessen sich durch Chloroform von einander trennen, worin der Ausgangskörper leicht löslich, das Dioxim dagegen unlöslich ist. Das zurückbleibende Dioxim wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erhitzen verkohlt es, ohne zu schmelzen, bei 245 — 255° .

Das Dioxim ist unlöslich in Aether, Ligroïn, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Aceton und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol und kaltem Eisessig und löslich in heissem Eisessig.

$C_9H_{13}O_4N_3$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.37.

Verseifung des Dioxypicolincarbonsäureesters durch Kalihydrat.

Durch Kalihydrat wird der Dioxypicolincarbonester verseift und unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung entsteht α_1 - γ -Dioxy- α -picolin:



2 g des Esters vom Schmp. 206—206.5° wurden mit einer Lösung von 3 g Kalihydrat in 25 g Alkohol 2 Stunden unter Rückfluss im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von gebildeter Pottasche abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt nach dem Eindampfen des Alkohols auf dem Wasserbade ein Kaliumsalz, welches in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure fractionirt¹⁾ gefällt wurde. Man erhält das Dioxypicolin in einer Ausbeute von 0.9—1 g, entsprechend 70—80 pCt. der Theorie. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt es unter Dunkelfärbung und starker Zersetzung bei ca. 320°. Ein scharfer Schmelzpunkt kann nicht angegeben werden, da die Dunkelfärbung und Zersetzung desselben schon vor dem Schmelzen, gegen 315°, beginnt.

Später fanden wir, dass das Dioxypicolin in der gleichen Ausbeute auch durch Verseifen mit wässriger Kalilauge erhalten wird. Dabei wurden zur Verseifung 2 g Ester mit 3 g Kalihydrat in 20 g Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

$C_8H_7O_2N$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 57.65, 57.56, » 5.72, 5.86, » 11.50, 11.32.

Das Dioxypicolin hat stark sauren Charakter. Es löst sich sehr leicht in Aetzalkalien, Alkalicarbonaten und in Ammoniak. In sauren Alkalicarbonaten ist es schwer, aber nach einiger Zeit doch merklich löslich.

Sein basischer Charakter ist nur schwach ausgeprägt. In kalter verdünnter Salzsäure löst es sich leicht, in concentrirter Salzsäure sehr leicht; aber schon durch Verdünnen mit viel Wasser tritt theilweise Fällung ein.

In Wasser und in Alkohol ist der Körper in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme schwer löslich; völlig unlöslich ist er in Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol.

Aus Wasser oder Alkohol krystallisirt er in weissen seideglänzenden Nadelchen. Mit Eisenchlorid giebt er in verdünnten Lösungen goldgelbe, in concentrirteren Lösungen orangerothe bis blutrothe Färbungen.

Das beschriebene Dioxypicolin ist identisch mit dem schon früher von Collie²⁾ und seinen Mitarbeitern aus Triacetsäureanhydrid und Ammoniak erhaltenen α_1 - γ -Dioxy- α -picolin, für welches Collie einen Schmelzpunkt von 315° (corr. 330°) angiebt. Als wir den Schmelzpunkt für unsere Substanz corrigirten, kamen wir auf die Zahl 331.

Das Kaliumsalz des Dioxypicolins wird bei der oben beschriebenen Verseifung des Esters durch alkoholische Kalilauge beim

¹⁾ Im Ueberschuss von Salzsäure ist der ausfallende Körper löslich.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 617; 61, 723; 67, 408.

Einengen erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in wenig gefärbten, stark lichtbrechenden Krystallen mit einem Molekül Alkohol.

Das lufttrockne Salz wurde im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der Alkoholverlust betrug:

$C_6H_6O_2NK, C_2H_5.OH.$ Ber. $C_2H_5.OH$ 22.01. Gef. 22.11.

Im Rückstand wurde das Kalium als schwefelsaures Kalium bestimmt.

$C_6H_6O_2NK, C_2H_5.OH.$ Ber. K 18.66. Gef. 18.45.

Das Kaliumsalz ist im Wasser sehr leicht löslich und giebt durch doppelte Umsetzung folgende Salze:

Das Silbersalz mittelst Silbernitrat als flockigen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser in Folge Zersetzung dunkel färbt, ohne sich zu lösen. In Salpetersäure und auch in verdünnter Essigsäure ist er löslich.

Das Quecksilberoxydsalz mittelst Quecksilberchlorid als weissen, flockigen Niederschlag, der in viel heissem Wasser löslich ist und sich daraus beim Erkalten wieder abscheidet; in Mineralsäuren ist er löslich, aber nicht in verdünnter Essigsäure.

Das Kupfersalz mittelst Kupfervitriol als blaugrünen, feinkörnigen Niederschlag, der in heissem Wasser unlöslich, in Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure löslich ist.

Das Eisenoxydsalz mittels Eisenchlorid fällt aus concentrirten Lösungen in kleinen rothbraunen Nadelchen, die mit blutrother Farbe in kaltem Wasser löslich, in heissem leicht löslich sind. Auch in Mineralsäuren ist das Salz löslich, aber nicht in Essigsäure.

Verseifung des Dioxypicolincarbonsäureesters durch Salzsäure.

Auch durch Salzsäure konnte der Ester (Schmp. 206–206.5°) verseift werden.

2 g des Esters wurden mit ungefähr 20 ccm ca. 20-procentiger Salzsäure 10 Stunden auf freier Flamme unter Rückfluss gekocht.

Engt man alsdann nach dem Filtriren die Flüssigkeit stark ein, so scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle des salzsauren Salzes ab, die beim Erhitzen gegen 86° theilweise erweichen, sich zersetzen und wieder völlig erstarren. Der erstarrte Körper schmilzt dann gegen 320°. Das salzsaure Salz dissociirt also beim Erhitzen unter Zurücklassung der freien Base. Auch durch Wasser wird das salzsaure Salz bereits zum Theil zersetzt in Salzsäure und freies Dioxypicolin.

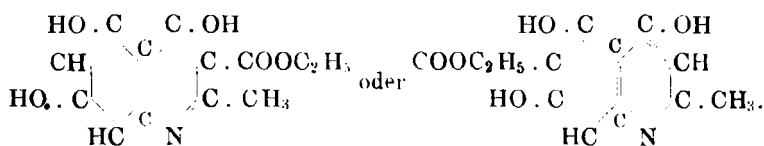
II. Condensation von Malonester (1 Molekül) mit β -Amidocrotonester (2 Molekülen).

Um zu erfahren, ob 1 Molekül Malonester auch mit 2 Molekülen β -Amidocrotonester zusammenzutreten vermag, wurde Malonester

(5 g) mit der zweifach molekularen Menge β -Amidocrotonester (8 g) in Reaction versetzt, unter ähnlichen Bedingungen, wie früher die Condensation zu gleichen Molekülen bewerkstelligt wurde, nämlich durch Erhitzen mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in 18 g absolutem Alkohol, während 9 Stunden im Rohr auf 140—150°. Es zeigte sich jedoch, dass dabei nur der früher schon durch Condensation gleicher Moleküle erhaltene Körper vom Schmp. 206—206.5° erhalten wurde in einer Ausbeute von 2.5 g, entsprechend 40 pCt. (auf den Malonester berechnet).

Ein im Oelbade bei 140—150° in sonst gleicher Weise ausgeführter Versuch ergab denselben Ester in derselben Ausbeute.

Nach diesem Ergebniss versuchten wir die fragliche Condensation bei Abwesenheit von Natriumalkoholat durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Vacuum zu erreichen und erhielten dabei einen Körper, welchen wir — weitere Untersuchung vorbehalten — als einen Carbonsäureester eines Trioxychinaldins auffassen möchten:



Beim ersten Versuch wurde 1 Molekül Malonester (5 g) mit 2 Molekülen β -Amidocrotonester (8 g) unter Rückfluss im Vacuum bei 40 mm Druck im Oelbade erhitzt, dessen Temperatur allmählich von 130 auf 150° gesteigert wurde, so zwar, dass die Flüssigkeit siedete, aber auch durch den Rückflusskühler vollständig wieder condensirt wurde. Nach dem Erkalten krystallisirte ein Körper in der Ausbeute von 2 g, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Dunkelfärbung und ziemlich starker Zersetzung bei 262—263° schmolz.

Ein zweiter Versuch, bei welchem mit denselben Mengenverhältnissen und unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur allmählich auf 170° gesteigert wurde, lieferte denselben Körper in annähernd gleicher Ausbeute.

Ein dritter Versuch, der genau wie der erste, nur mit dem Unterschiede angestellt wurde, dass anstatt im Vacuum bei gewöhnlichem Druck erhitzt wurde, gab denselben Körper in etwas geringerer Menge (1.5 g).

Auch als bei den folgenden Versuchen Malonester und β -Amidocrotonester zu gleichen Molekülen (5 : 4 g) gemengt wurden und im übrigen der Reihe nach wie beim ersten, zweiten und dritten Versuche verfahren wurde, entstand derselbe Körper von 262—263° Schmelzpunkt in einer Ausbeute, welche zwischen 1.5 und 2 g wechselte.

Der auf diesen verschiedenen Wegen erhaltene Körper ist leicht löslich in heisser, löslich in kalter concentrirter Salzsäure, löslich in heissen Alkalien unter Verseifung, unlöslich in kalten Alkalien, in Soda und Ammoniak.

In Aether, Ligroin und Benzol, sowie in kaltem Wasser und Aceton ist er unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem Chloroform und Alkohol, sowie in heissem Wasser und Aceton. In kaltem Eisessig und in heissem Alkohol und Chloroform ist er schwer, in heissem Eisessig leicht löslich.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{13}H_{13}O_3N$ führten.

Ber. C 59.32,	H 4.95,	N 5.33.
Gef. » 59.48, 59.44,	» 5.20, 4.98,	» 5.45, 5.46.

Darnach musste der Körper in folgender Weise entstanden sein.
 $CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2 CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot COOC_2H_5 = 3 C_2H_5 \cdot OH$
 $+ NH_3 + C_{13}H_{13}O_3N.$

Von den bei solcher Entstehungsweise möglichen Constitutionsformeln möchten wir der Beständigkeit der Verbindung halber die oben angegebene Auffassung als einen Trioxychinaldincarbonsäureester bevorzugen.

Verseifung des Esters, $C_{13}H_{13}O_3N$.

1 g des Esters (Schmp. 262 — 263°) wurde mit 2 g Kalihydrat und 20 g Alkohol 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Filtrirt man alsdann von ausgeschiedenem kohlen saurem Kalium ab und säuert die alkoholische Lösung direct mit Salzsäure an, so fällt ein Körper aus, der beim Erhitzen bis 360° unverändert bleibt. Beim Erhitzen auf einem Spatel tritt bei höherer Temperatur, ohne vorheriges Schmelzen, vollständige Verkohlung ein.

Die Verseifung gelingt in gleicher Weise, wenn man anstatt mit alkoholischer, mit 10-procentiger wässriger Kalilauge verseift.

Der Körper ist löslich in kaltem Eisessig und Nitrobenzol; fast unlöslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sowie in Aether, Chloroform, Ligroin, Aceton und Benzol.

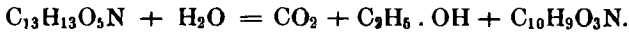
Der Körper hat schwach basische Eigenschaften; er löst sich in kalter concentrirter Salzsäure. Der Körper ist auch eine schwache Säure; er löst sich in Alkali, ist aber unlöslich in Soda und Ammoniak.

Lösungen in Eisessig, Wasser und Alkohol zeigen blauviolette Fluorescenz.

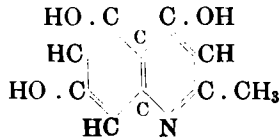
Zur Analyse wurde der Körper aus Eisessig umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

$C_{10}H_9O_3N$.	Ber. C 62.83,	H 4.71,	N 7.33.
	Gef. » 62.95, 62.68,	» 4.91, 4.92,	» 7.23, 7.29.

Die Verseifung ging also unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung vor sich.



In dem Körper liegt wahrscheinlich das Py-3-Bz-2.4-trioxychinaldin vor:



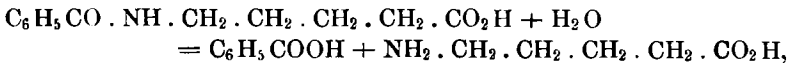
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

147. H. Salkowski: Ueber δ -Amidovaleriansäure.

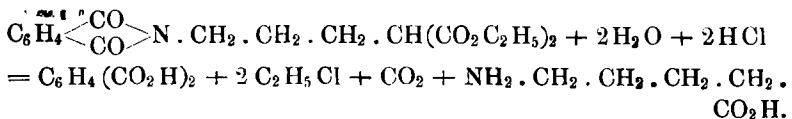
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Akademie zu Münster i/W.]

(Eingegangen am 2. April.)

Vor einer Reihe von Jahren¹⁾ beschrieben mein Bruder und ich eine Amidosäure von der Formel $C_5H_{11}NO_2$, welche aus den Fäulnissproducten von Fibrin und Fleisch isolirt worden war. Diese Verbindung, die besonders durch ein sehr schön krystallisirendes Golddoppelsalz, $C_5H_{11}NO_2, HCl, AuCl_3 + H_2O$, charakterisirt war, erwies sich als verschieden von allen damals bekannten, isomeren Amidovaleriansäuren. Acht Jahre später²⁾ wiesen Gabriel und Aschan nach, dass sie mit der δ -Amidovaleriansäure (Homopiperidinsäure) identisch sei, welche in der Zwischenzeit von Schotten³⁾ synthetisch dargestellt und von diesem⁴⁾, sowie von Gabriel⁵⁾, eingehender untersucht worden war. Schotten gewann die Säure durch Oxydation von Benzoylpiperidin mit Kaliumpermanganat und Zersetzung des so erhaltenen Benzoylderivates mit Salzsäure:



Gabriel durch Erhitzen von Phtalimidopropylmalonsäureester mit Salzsäure:



¹⁾ Diese Berichte 16, 1191 und 1802. ²⁾ Diese Berichte 24, 1364.

³⁾ Diese Berichte 17, 2545.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 2238.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 1767.