

	Hauptstreifen	Nebestreifen	Bemerkungen
Dioxyfluoresceïn der Phtalsäure	525 $\mu\mu$ (breit und stark)	487 $\mu\mu$	
» » »	520 $\mu\mu$	486 $\mu\mu$	Mutterlauge-subst. d. Vorigen
» » Naphtalindisäure	530 $\mu\mu$	—	
» » Chinolinsäure	535 $\mu\mu$	484 $\mu\mu$	
» » Diphenyltetrensäure	527 $\mu\mu$	488 $\mu\mu$	sehr schwach
» » Hemipinsäure	515 $\mu\mu$	486 $\mu\mu$	sehr schwach, Hauptstreifen verwaschen, Sbst. noch nicht rein
» » Dibromphtalsäure	538 $\mu\mu$	495 $\mu\mu$	schwach
» » Tetrachlorphtalsäure	541 $\mu\mu$	501 $\mu\mu$	schwach
Dioxyeosin der Naphtalindisäure	532 $\mu\mu$	490 $\mu\mu$	ganz verwaschen, bei 512 $\mu\mu$ schwach, Nebenstreif

Dioxyeosine

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

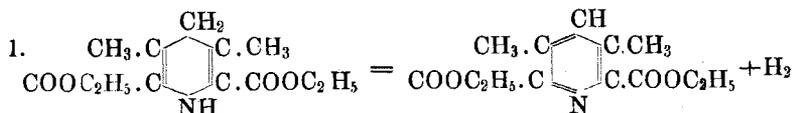
292. E. Knoevenagel und J. Fuchs:
Ueber die isomeren Dihydrolutidindicarbonsäureester
von R. Schiff und P. Prosio¹⁾.

(Eingegangen am 5. Mai 1902.)

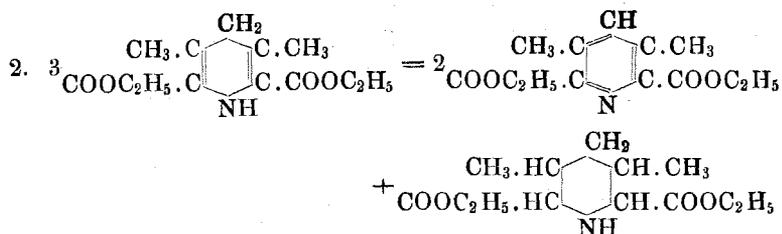
Eine Untersuchung über den Dihydrolutidindicarbonsäureester, deren experimentelle Daten später im Zusammenhange mit Anderem mitgeteilt werden sollen, ergab, dass der Ester in Gegenwart ganz geringer Mengen Palladiummohr bei höheren Temperaturen sehr leicht verändert wird. Schon bei 120° (also schon unterhalb seines Schmp. 183—185°) spaltet er unter dem Einfluss von Palladiummohr mit deutlich erkennbarer Geschwindigkeit die beiden Hydrowasserstoffatome ab. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs erreicht bei der angegebenen Temperatur indessen die auf zwei Wasserstoffatome berechnete bei weitem nicht, und trotzdem ist nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung der gesammte Dihydroester (welcher in verdünnter Salzsäure unlöslich ist) verändert (nämlich in verdünnter Salzsäure löslich geworden): Er besteht dann aus einem Gemenge von dehydrirtem Ester (Lutidindicarbonsäureester) und hexahydrirtem Ester (Hexahydrolutidindicarbonsäureester), welche beide stark basische Eigenschaften haben.

¹⁾ Gaz. chim. 25 [2], 65 [1895].

Bei diesem Versuche verlaufen zwei Prozesse neben einander: einmal findet Dehydrirung statt unter Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:

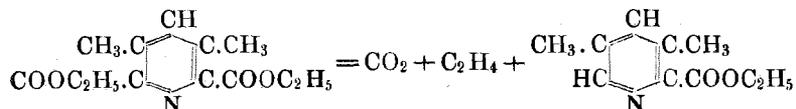


und daneben findet Dehydrirung statt unter Bildung von Hexahydro-lutidindicarbonsäureester,



Wählt man höhere Zersetzungstemperaturen, so treten die hexahydrirten Producte gegenüber den dehydrirten immer mehr zurück, und die entwickelte Menge Wasserstoffgas kommt bei Temperaturen von 200° bis hinauf zu ungefähr 265° der theoretischen Menge nahezu gleich. Die Reaction verläuft zwischen 200—265° in solchem Maasse ausschliesslich nach der oben angegebenen Gleichung 1, dass sie sich als monomolekular erwies.

Bei den Zersetzungstemperaturen von 120—265° besteht das entwickelte Gas aus fast reinem Wasserstoff. Bei Temperaturen von nahe 300° ab und darüber mengen sich dem Wasserstoff aber mit zunehmender Temperatur immer grösser werdende Mengen Aethylen (und auch etwas Aethan) bei, welches daher stammt, dass eine Carboxäthylgruppe im Lutidindicarbonsäureester durch Wasserstoff ersetzt wird unter Entwicklung von Kohlensäure und Aethylen und unter Bildung von Lutidinmonocarbonsäureester:

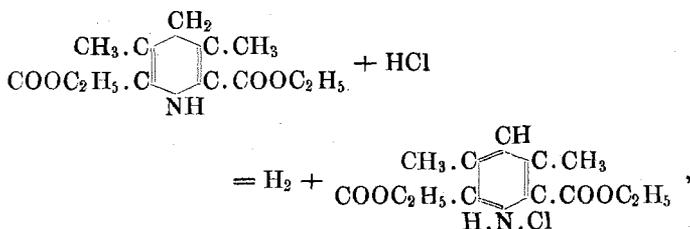


Durch die Resultate dieser Untersuchungen wurde unsere Aufmerksamkeit auf das Verhalten der Dihydropyridindicarbonsäureester gegen Salzsäure gelenkt. Hantzsch¹⁾ giebt an, dass beim Einleiten von Salzsäure in eine ätherische Lösung von Dihydrocollidindicarbonsäureester der zugehörige dehydrirte Ester entsteht, ohne dass er über

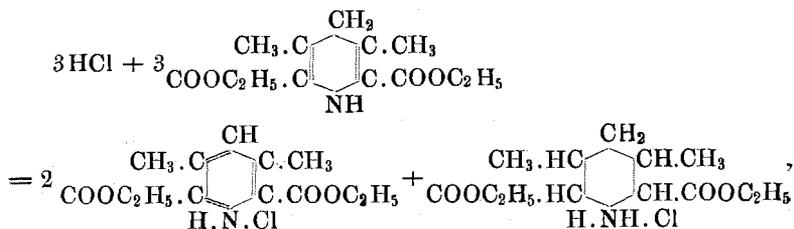
¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 37 [1882].

den Verbleib des Wasserstoffs sichere Angaben machen konnte. Mit 25-procentiger, wässriger Salzsäure findet nach Hantzsch in der Wärme neben der Dehydrirung auch Eliminirung einer Carboxäthylgruppe unter Kohlensäure- und Chloräthyl-Entwicklung statt.¹⁾

Nach Griess und Harrow²⁾ wird auch der oben besprochene Dihydrolutidindicarbonsäureester schon beim Auflösen in verdünnter heisser Salzsäure in Lutidindicarbonsäureester verwandelt; eine Wasserstoffentwicklung haben auch diese Forscher dabei nicht beobachtet. Die erwähnten Angaben lassen auf manche Analogie mit dem oben beschriebenen Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäureesters in der Wärme unter dem Einfluss von Palladiummoor schliessen. Es schien uns danach möglich, dass der Dihydrolutidindicarbonsäureester auch unter dem Einfluss von Salzsäure, neben dem dehydrirten Producte, entweder Wasserstoff:



oder höher hydrirte Ester (Hexahydrolutidindicarbonsäureester):



lieferte.

Den erwähnten Angaben von Griess und Harrow — und damit auch den eben gezogenen Analogieschlüssen — stand aber eine ausführliche Untersuchung von R. Schiff und P. Prosió³⁾ über die Einwirkung von Salzsäure auf den Dihydrolutidindicarbonsäureester gegenüber, nach welcher dieser Dihydrodicarbonsäureester unter dem Einfluss von Salzsäure überhaupt nicht dehydrirt, sondern isomerisirt wird zu einem Isodihydroester, welcher seinerseits durch Oxydationswirkung leicht zum Lutidindicarbonsäureester dehydrirt werden sollte.

¹⁾ Ebenda S. 40.

²⁾ Diese Berichte 21, 2743 [1888].

³⁾ Gaz. chim. 25 [2], 65 [1895].

Diese Widersprüche zwischen den allerdings nur beiläufig gemachten älteren Angaben von Griess und Harrow und den ausführlichen Mittheilungen von Schiff und Pro시오, sowie manche beim näheren Studium der Arbeit von Schiff und Pro시오 auffallende Einzelheiten veranlassten uns zur Wiederholung der Untersuchung dieser Forscher über die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf den Dihydrolutidindicarbonsäureester. Es drängte sich uns die Vermuthung auf, dass der sogenannte Isodihydrolutidindicarbonsäureester von Schiff und Pro시오 (Schmp. 58—62^o) kein einheitliches Product, sondern ein Gemisch von Lutidindicarbonsäureester mit Hexahydrolutidindicarbonsäureester sei. Die folgende Untersuchung hat dieser Auffassung Recht gegeben.

Dihydrolutidindicarbonsäureester.

Der Dihydrolutidindicarbonsäureester wird am besten nach der von Schiff und Pro시오 angegebenen Methode erhalten. Wir vermischten Acetessigester (180 g) mit 40-procentiger wässriger Formaldehydlösung (60 g) und 10-procentigem alkoholischem Ammoniak (180 g). Die Ausbeute an rohem Dihydrodicarbonsäureester betrug 155 g (90 pCt. der Theorie). Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Productes lag in Uebereinstimmung mit den Angaben von Schiff und Pro시오 bei 183—185^o, während früher der Schmelzpunkt meist zu niedrig (zu 174—176^o) angegeben wurde¹⁾.

Nach Schiff und Pro시오 besitzt der Dihydrolutidindicarbonsäureester (Schmp. 183—185^o) keine basischen Eigenschaften, da er sich in verdünnter, kalter Salzsäure nicht auflöst. Von kalter, concentrirter Salzsäure wird er allerdings gelöst, nach Schiff und Pro시오 ist er aber aus dieser Lösung durch Wasser nicht wieder fällbar. Durch Soda fällt aus dieser Lösung ein weisser Niederschlag, der, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, den Schmp. 58—62^o zeigt.

Nach unseren Beobachtungen besitzt der Dihydrolutidindicarbonsäureester allerdings nur sehr schwach basische Eigenschaften. Er kann aber durch kurzes Behandeln mit concentrirter Salzsäure, insbesondere wenn man dabei stark kühlt, grossentheils unverändert in Lösung gebracht werden: er fällt alsdann bei sofortigem Zusatz von Wasser mit unverändertem Schmelzpunkt wieder aus.

Lässt man die Lösung in concentrirter Salzsäure aber auch nur einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen, so tritt, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Schiff und Pro시오, durch Wasser keine Fällung mehr ein. Es vollzieht sich also in starker Salzsäure mit ziemlich grosser Geschwindigkeit ein Process, der eine durch Wasser nicht mehr fällbare Salzlösung entstehen lässt, aus

¹⁾ Vergl. Knoevenagel und Klages, Ann. d. Chem. 281, 96 [1894].

welcher durch Sodalösung ein Product mit stark basischen Eigenschaften gefällt wird, das nach Schiff bei 58—62° schmilzt.

Zur Darstellung dieses Isoesters (wie der vermeintliche Isodihydrolutidindicarbonsäureester von Schiff und Pro시오 im Nachfolgenden der Kürze halber genannt sein möge) wurden jedes Mal 25 g Dihydrolutidindicarbonsäureester mit 100 g concentrirter Salzsäure bei Zimmertemperatur behandelt, bis die entstehende Lösung durch Wasser nicht mehr fällbar war. Durch Soda fiel dann ein weisser Körper aus, der, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, etwas niedriger und, wie uns schien, etwas unschärfer als Schiff und Pro시오 angeben, schmolz, nämlich bei 52—60°.

Nach der Bemerkung von Schiff und Pro시오 über die Fähigkeit dieses Isoesters, sich an der Luft und beim Kochen mit Alkohol in Lutidindicarbonsäureester vom Schmp. 73° zu verwandeln, sollte man annehmen, dass der Isoester unter dem Einfluss hoher Temperatur noch leichter elementaren Wasserstoff abspalten müsse als der Dihydrolutidindicarbonsäureester vom Schmp. 183—185°.

Bei einem Versuch, bei welchem der Isoester unter Zusatz von wenig Palladiummohr im Kohlensäurestrom eine halbe Stunde auf 170° erhitzt wurde, konnte indessen keine Wasserstoffabspaltung beobachtet werden. Der Rückstand schien unveränderter Ausgangskörper zu sein.

Nachdem dieser Versuch die Vermuthung bestärkt hatte, dass in dem Isoester nicht eine isomere Modification des Dihydrolutidindicarbonsäureesters mit leichter beweglichen Hydrowasserstoffatomen vorlag, wurden Beweise für das Vorliegen eines Gemisches und Wege zur Trennung desselben in seine Bestandtheile gesucht.

Schiff und Pro시오 analysirten den vermeintlichen Isoester und erhielten Zahlen, welche auf die unveränderte Zusammensetzung des Ausgangskörpers schliessen liessen. Dies Resultat ist auch mit unserer Auffassung im Einklang.

Schiff und Pro시오 hielten den Isoester für einheitlich, da er durch die meisten Lösungsmittel im frischen Zustande kaum in seine beiden Bestandtheile zerlegt werden kann. Ausserdem ist der eine Theil darin, die Hexahydroverbindung, sehr wenig luftbeständig, und das verleitet Schiff und Pro시오 zu der Annahme, dass der nach dem Umkrystallisiren des vermeintlichen Isoesters unter Luftzutritt von ihnen daraus erhaltene Lutidindicarbonsäureester erst durch Oxydation entstanden sei. Eine Trennung des frischen Isoesters durch Lösungsmittel (niedrig siedendes Ligroin) ist uns später erst gelungen, nachdem wir die Eigenschaften der Hexahydroverbindung auf einem Umwege (über die Nitrosoverbindung) kennen gelernt hatten. Zunächst gelang es uns auf anderen, weniger directen Wegen, die Natur des vermeintlichen

Isoesters zu beleuchten. Die eingeschlagenen Wege bestanden in einer Einwirkung von Pikrinsäure einerseits und von salpetriger Säure andererseits auf den Isoester (Schmp. 52—60°).

Einwirkung von Pikrinsäure auf den Körper vom
Schmp. 52—60°.

Nach den Angaben von Schiff und Proso giebt der Dihydrolutidindicarbonsäureester (Schmp. 183—185°) in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure eine blutrothe Färbung, aber keine Fällung. Der Lutidindicarbonsäureester giebt unter den gleichen Bedingungen keine Färbung, aber Fällung eines fast unlöslichen Pikrats vom Schmp. 118—119°, und der vermeintliche Isoester giebt nach ihnen weder Färbung noch Fällung.

Die auf den Isoester bezüglichen Angaben sind nach unseren Beobachtungen nicht richtig. Es liess sich bei Anwendung von concentrirten alkoholischen Lösungen mit Leichtigkeit ein Pikrat erhalten, welches sich mit dem Pikrat des Lutidindicarbonsäureesters identisch erwies. Um der Möglichkeit einer Oxydationswirkung der Pikrinsäure auf den leicht oxydirbaren vermeintlichen Isoester vorzubeugen, wurden kalt gesättigte Lösungen angewendet.

25 g frisch dargestellter, im Vacuum getrockneter Isoester (1 Mol.) und 23 g Pikrinsäure (1 Mol.), beide in concentrirter, kalter, alkoholischer Lösung, wurden zusammengebracht. Das Gemisch erstarrte zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt wurde. Das getrocknete Pikrat hatte den Schmp. 119—120°. Ausbeute 20 g. Der daraus durch Behandlung mit Salzsäure und Soda abgeschiedene Lutidinerester hatte den Schmp. 71—73°. Ausbeute 7 g. Danach schon enthält also der vermeintliche Isoester sehr wahrscheinlich von vorn herein Lutidindicarbonsäureester als einen Bestandtheil.

Den anderen darin vermutheten Bestandtheil — den Hexahydroester — konnten wir aus der alkoholischen Mutterlauge wegen der gleichzeitig vorhandenen, grossen Mengen Pikrinsäure auf diesem Wege nicht isoliren.

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Körper vom
Schmp. 52—60°.

Auch durch Einwirkung von salpetriger Säure konnte der vermeintliche Isoester in seine beiden Bestandtheile, den Dehydro- und Hexahydro-Ester, zerlegt werden, und hier gelang auch die Charakterisirung des Hexahydroesters.

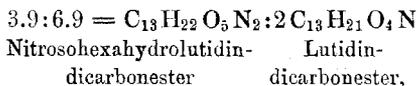
Nach Schiff und Proso giebt der Dihydrolutidindicarbonsäureester mit salpetriger Säure kein Nitrosoderivat; es findet nur Dehydrirung zum Lutidindicarbonsäureester statt. Aus dem Isoester vom Schmp. 52—60° erhielten Schiff und Proso in salzsaurer Lösung

dagegen durch Natriumnitrit einen gelben Niederschlag, der den Analysen zufolge die Zusammensetzung eines Nitrosodihydrolutidindicarbonsäureesters mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser besitzen sollte. Im Filtrat der Nitrosoverbindung fanden Schiff und Prozio eine reichliche Menge Lutidindicarbonsäureester vor, dessen Auftreten sie auf eine nebenher stattfindende Oxydationswirkung der salpetrigen Säure zurückführen.

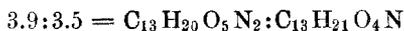
12.5 g (1 Mol.) Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester (Schmp. 183—185°) wurden in 50 g kalter, concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 100 g Wasser und einer Lösung von 4 g (1 Mol.) Natriumnitrit in 50 g Wasser versetzt. Ein gelber Niederschlag fiel aus, der in rohem Zustande bei 45—51°, aus Alkohol umkrystallisirt bei 54° schmolz (nach Schiff 52°). Aus dem sauren Filtrat wurde durch Soda Lutidindicarbonsäurediäthylester, Schmp. 73°, gefällt. Im Mittel aus 5 Versuchen betrug die Ausbeute an Nitrosoverbindung (Schmp. 45—51°) 3.9 g, an Lutidindicarbonsäureester (Schmp. 73°) 5.9 g.

Um sicher zu stellen, dass eine Oxydation durch salpetrige Säure die Bildung des Lutidinesters nicht veranlasst hatte, wurde — unter sonst gleichen Bedingungen — in besonderen Versuchen nur die Hälfte des oben angegebenen Natriumnitrits (2 g) zur Nitrosirung verwendet. Es zeigte sich, dass dadurch die Ausbeuteverhältnisse keine Aenderung erfuhren: 3.8 g Nitrosoproduct und 6.9 g Lutidindicarbonester entstanden. Danach ist es unmöglich, dass der Lutidindicarbonester durch eine oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure gebildet wurde; denn die erhaltenen 3.8 g Nitrosoproduct brauchten zu ihrer Bildung aus Hexahydroester 1.1 g Natriumnitrit, und zur Entstehung von 6.9 g Lutidindicarbonester aus der entsprechenden Menge Dihydroester würden 4.6 g Natriumnitrit erforderlich sein, zusammen also 5.7 g Natriumnitrit, während zu dem Versuche nur 2 g verwandt wurden. Der Lutidindicarbonester muss daher in dem vermeintlichen Isoester bereits vor der Einwirkung der salpetrigen Säure enthalten gewesen sein.

In Anbetracht der Unlöslichkeit der Nitrosoverbindung in verdünnter Salzsäure und der Leichtigkeit, mit welcher auch der Lutidindicarbonester nahezu quantitativ gewonnen werden kann, war es möglich, das Verhältniss der Mengen beider zu einander zur Beurtheilung der Hydrirungsstufe des Nitrosokörpers heranzuziehen, für welchen die Möglichkeit einer Tetrahydro- oder Hexahydro-Verbindung vorlag. Nach den Bildungsgleichungen ist das Mengenverhältniss des Nitrosoproductes zum Lutidindicarbonester, wenn ein Hexahydroproduct gebildet wurde:



und wenn ein Tetrahydroproduct vorlag:



Nitrosotetrahydrolutidin- Lutidin-
dicarbonester dicarbonester.

Gefunden wurde bei den oben angegebenen Versuchen: 3.9:5.9 und 3.8:6.9.

Diese Versuche sprechen also mit grosser Wahrscheinlichkeit für einen Hexahydrokörper.

Die Analysen der aus Alkohol umkrystallisirten Nitrosoverbindung vom Schmp. 54° lassen keinen ganz sicheren Schluss über die Hydrirungsstufe zu.

0.1578 g Sbst.: 0.3159 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.1348 g Sbst.: 0.2697 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.1956 g Sbst.: 0.3865 g CO₂, 0.1285 g H₂O.

C₁₃H₂₂N₂O₅. Ber. C 54.54. H 7.69.

C₁₃H₂₀N₂O₅. » » 54.93. » 7.04.

Gef. » 54.61, 54.58, 53.90, » 7.00, 7.38, 7.35.

Schiff und Pro시오 gaben dem Nitrosokörper die Formel (C₁₃H₁₈O₅N₂)₂H₂O. Als wir nach den Angaben von Schiff und Pro시오 den an der Luft getrockneten Nitrosokörper auf 115° im Trockenkasten erhitzen, bemerkten wir zwar eine Gewichtsabnahme, allein sie kam bei dem berechneten Punkte (C₁₃H₁₈O₅N₂)₂H₂O — H₂O nicht zum Stillstande, und nach einiger Zeit war sie doppelt so gross wie die berechnete Abnahme. Zugleich hatte sich die Substanz unter augenscheinlicher Zersetzung dunkler gefärbt. Ein Versuch, den Körper bei 95° zu entwässern, führte ebensowenig zum Ziele, indem wieder die Abnahme nach einigen Stunden die erwartete um ein Vielfaches überschritt und zu keinem erkennbaren Stillstande kam. Beim Liegen der lufttrocknen Substanz im Vacuum-Exsiccator konnte nach 24 Stunden keine Gewichtsabnahme bemerkt werden. Der Körper enthält also danach kein Krystallwasser.

Verhalten der Nitrosoverbindung vom Schmp. 54° gegen Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.

Nach Schiff und Pro시오 wirkt verdünnte Salzsäure auf die Nitrosoverbindung nicht ein, dagegen wird sie von kalter salzsaurer Zinnchlorürlösung gelöst. Aus dieser Lösung wird durch Kalilauge neben Ammoniak eine weisse, unlösliche Base frei, welche bei 88° schmilzt.

Wir können diese Angaben bestätigen, haben den Schmelzpunkt des ausgefällten Productes nur ein wenig höher (um 90°) liegend gefunden und beobachteten, dass der Körper in niedrig siedendem Petroläther fast ganz unlöslich ist.

Schiff und Prosoio halten die Verbindung vom Schmp. 88° nach den von ihnen ausgeführten Analysen für eine dritte Modification des Dihydrolutidindicarbonsäureesters, welche $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser besitzen soll $(C_{13}H_{19}O_4N)_2H_2O$.

Nach unserer Auffassung des Nitroso-productes vom Schmp. 54° als Nitrosohexahydrolutidindicarbonsäureester wäre anzunehmen, dass der Körper vom Schmp. 88° Hexahydrolutidindicarbonsäureester ist, wenn nämlich durch die reducirende Wirkung der salzsauren Zinnchlorürlösung die Nitrosogruppe in Form von Ammoniak ausgestossen wurde. Der Körper vom Schmp. 88° musste in dem Falle identisch sein mit dem gesuchten zweiten Bestandtheile des vermeintlichen Isoesters (Schmp. 58—62°), aus welchem der Nitrosokörper durch Einwirkung von salpetriger Säure gebildet wurde. Diese Vermuthung wurde auf zweierlei Wegen bestätigt.

Erstens gelang es uns, aus dem Körper vom Schmp. 90° (nach Schiff und Prosoio 88°) durch salpetrige Säure eine Nitrosoverbindung vom Schmp. 54° zu erhalten, die vollkommen identisch war mit dem Nitrosokörper aus dem vermeintlichen Isoester.

Zweitens konnte aus dem vermeintlichen Isoester der Körper vom Schmp. 90° durch fractionirte Lösung in niedrig siedendem Petroläther gewonnen werden.

Trennung des Isoesters (Schmp. 58—62°) durch Petroläther (Sdp. 30—60°) in Lutidin- und Hexahydrolutidin-Dicarbonsäureester.

Beim Vergleich der Löslichkeiten des Lutidindicarbonsäureesters und des soeben beschriebenen Körpers von Schmp. 90° in organischen Lösungsmitteln ergab sich, dass niedrig siedender Petroläther zur Trennung eines Gemisches der beiden am besten geeignet sein müsse. Die Löslichkeit des Lutidindicarbonsäureesters in Petroläther (Sdp. 30—60°) ergab sich bei 17° zu ungefähr 1:18. Der Körper von Schmp. 90° löst sich bei 17° in dem gleichen Petroläther annähernd im Verhältniss 1:1200 und in einer gesättigten Lösung von Lutidindicarbonsäureester in Petroläther ungefähr im Verhältniss 1:200.

In den meisten anderen, organischen Lösungsmitteln ist indessen die Löslichkeit dieser beiden Körper nahezu gleich.

Durch fractionirte Lösung in niedrig siedendem Petroläther konnte der vermeintliche Isoester in seine beiden Bestandtheile auf folgende Weise zerlegt werden.

Frisch dargestellter, im Vacuum getrockneter Isoester wurde unter möglichstem Luftabschluss so oft mit kaltem Petroläther (Sdp. 30—60°) ausgezogen, bis die Lösung beim Verdunsten nur noch Spuren eines festen Rückstandes hinterliess. Der erste Auszug hinterliess farblose lange Nadeln (Schmp. 55—74°), welche mit sal-

petriger Säure keinen Nitrosokörper lieferten. Der nächste Auszug liess beim Verdunsten Nadeln zurück vom Schmp. 55–70°, welche schwache Nitrosoreaction gaben. Dann kamen mikroskopische Rosetten (Schmp. 55–65°), und schliesslich blieb ein körniger Rückstand (Schmp. 58–72°), der in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure einen Nitrosokörper vom Schmp. 54° in guter Ausbeute gab. Trotzdem die Schmelzpunkte des ersten Auszuges und des Rückstandes fast genau übereinstimmen, sind die Körper doch völlig von einander verschieden. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol können beide Körper leicht rein erhalten werden und zeigen alsdann scharfe und abweichende Schmelzpunkte.

Nach dem Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol zeigen die ersten durch Petroläther ausgezogenen Antheile den Schmp. 73° des Lutidindicarbonsäureesters.

Der im Petroläther unlösliche Antheil nimmt beim wiederholten Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol den Schmp. 92–94° an und ist identisch mit der aus dem Nitrosokörper erhaltenen, um 90° schmelzenden Verbindung.

Der Körper stellt kleine weisse Würfel vor, die an der Luft äusserst unbeständig sind. Im Vacuumexsiccator zeigt er nach 48-stündigem Stehen keine Gewichtsabnahme. Beim Trocknen in der Hitze zersetzt er sich, wahrscheinlich unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft.

0.1489 g Sbst.: 0.3167 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 0.3603 g CO₂, 0.1221 g H₂O.

C ₁₃ H ₂₃ O ₄ N.	Ber. C 60.70,	H 8.95.
C ₁₃ H ₂₁ O ₄ N.	» » 61.18,	» 8.24.
	Gef. » 60.03, 60.89,	» 8.20, 8.47.

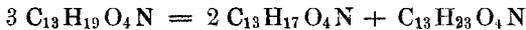
Infolge der ausserordentlich grossen Veränderlichkeit des Körpers an der Luft lassen die Analysen keine Entscheidung über die Hydrirungsstufe zu, dagegen konnte das Mengenverhältniss der beiden Bestandtheile in dem Isoester wegen der grossen Löslichkeitsunterschiede im Petroläther annähernd quantitativ bestimmt und dadurch die Hydrirungsstufe des neuen Körpers auch auf diesem Wege beurtheilt werden.

Bei den wiederholten Trennungen des Isoesters in seine Bestandtheile ergaben sich im Durchschnitt folgende Ausbeuten an Rohproducten: 7.8 g Isoester gaben 4.7 g Lutidindicarbonsäureester und 2.5 g höher hydrirte Ester.

Die Theorie nun fordert für den Fall der Bildung eines Tetrahydroesters neben dem Dehydroester nach der Gleichung:



ungefähr das Verhältniss 6 : 3 : 3 und für den Fall der Bildung eines Hexahydrokörpers neben dem Dehydrokörper nach der Gleichung:



nahezu das Verhältniss 6 : 4 : 2 für die Gewichte der Substanzen der Reihenfolge in der Gleichung entsprechend. Die oben angeführten Gewichtsmengen 7.8 : 4.7 : 2.5 entsprechen nahezu dem Verhältniss 6 : 3.6 : 2, lassen also in Uebereinstimmung mit den früher beim Nitrosoproduct erhaltenen Resultaten auf das Vorhandensein eines Hexahydrolutidindicarbonsäureesters schliessen.

Ueber die Oxydirbarkeit des Hexahydrolutidindicarbonsäureesters durch Sauerstoff giebt der folgende Versuch Aufschluss. Eine gewogene Menge des Körpers vom Schmp. 92—94⁰ wurde in einem Präparatengläschen auf Wasserbadtemperatur erhitzt und durch die geschmolzene Masse Sauerstoff geleitet, der durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet war. Das abgespaltene Wasser wurde im Chlorcalciumrohr bestimmt. Als erkannt wurde, dass sich bei diesem Versuche das Oxydationsproduct theilweise verflüchtigte, wurde der Versuch, weil in dieser Anordnung unzuverlässig, unterbrochen. Das Präparatengläschen zeigte trotz theilweiser Verflüchtigung des Esters eine Gewichtszunahme, die etwa 2 Atomen Sauerstoff entsprach. Gleichzeitig hatte das Gewicht des Chlorcalciumrohrs eine Zunahme erfahren, welche ungefähr 1 Mol. Wasser entsprach. Das Oxydationsproduct war ein honiggelber Syrup, der mit grüner Farbe fluorescirte. Er war in Wasser und in Petroläther unlöslich, in verdünnter Salzsäure sowie in Natronlauge löslich.

Durch Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung wurde der Hexahydrolutidindicarbonsäureester sowohl bei Gegenwart von Soda, als auch für sich, rasch — bei Gegenwart von Schwefelsäure fast momentan — unter Entfärbung oxydirt.

Der Dihydrolutidindicarbonsäureester wird von Permanganat für sich nicht, aber in Gegenwart von Soda oder verdünnter Schwefelsäure langsam oxydirt.

Der Lutidindicarbonsäureester wird in der Kälte durch Permanganatlösung nicht verändert.

Der Hexahydrolutidindicarbonsäurediäthylester, Schmp. 92—94⁰, liess sich, was Schiff und Prosio nicht gelungen war, auch durch sein Platindoppelsalz charakterisiren. Der Ester wurde mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und 10-procentige Platinchloridlösung hinzugegeben. Es schied sich ein gelbes Oel ab, das in einer Kältemischung beim Reiben krystallinisch erstarrte. Nach dem Reinigen mit Aether und Alkohol schmolz das Doppelsalz bei 128⁰ unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht verändert. Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr

leicht, in Methylalkohol ziemlich, in Alkohol mässig löslich, in Aether unlöslich.

Ebenso lieferte auch der Lutidindicarbonsäurediäthylester (Schmp. 73°), ganz wie der Collidindicarbonsäureester nach Hantzsch¹⁾, im Widerspruch mit der Beobachtung von Schiff und Prosio ein Platindoppelsalz. Eine Probe des Esters, in wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und mit 10-procentiger Platinchloridlösung versetzt, lieferte nach mehrstündigem Stehen grosse, goldgelbe Krystalle, die nach dem Reinigen mit Alkohol und Aether den Schmp. 197° besaßen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Vom Lutidindicarbonsäureester, Schmp. 73°, wollen Schiff und Prosio zwei isomere Modificationen beobachtet haben. Wir haben uns vergeblich bemüht, Anhaltspunkte für das Vorhandensein solcher Isomerer zu finden. Die Angabe von Schiff und Prosio, dass aus kochender Lösung eine ölige Modification ausfalle, ist lediglich auf den Umstand zurückzuführen, dass eine kochend bereitete, concentrirte, alkoholische Lösung schon bei Temperaturen eine Ausscheidung giebt, die über dem Schmelzpunkt des Esters liegen. Wird die Lösung genügend verdünnt, so fallen nur Nadeln aus. Aber auch das Oel, welches im obigen Fall ausfällt, liefert beim Erkalten dieselben, wenn auch etwas kleineren Nadeln.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

293 Carl Bülow und Hans Grotowsky: Ueber die aus Phenylacetylacetophenon und dreierwerthigen Phenolen bezw. Orcin entstehenden 1.4-Benzopyranolderivate.

[Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Institutes d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Mai 1902.)

Ganz ähnlich wie Resorcin condensiren sich auch die dreierwerthigen Phenole: Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon mit Phenylacetylacetophenon zu 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-dioxy-[1.4-benzopyranolen], in denen also der Benzolrest an dem zum Sauerstoff des 1.4-Pyranolringes paraständigen Kohlenstoffatom 4 hängt. Die ganzen Reihen der von mir hergestellten Verbindungen sind, soweit sie nicht den durch Reduction gewonnenen Benzopyranen angehören, insofern als Anhydroproducte aufzufassen, als eine Wasserabspaltung zwischen der alkoholischen Hydroxylgruppe des heterocyclischen Pyranolringes.

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 23 [1882].