

zwei Erbiumbanden, dagegen kaum eine Andeutung der Bande  $\lambda$  464—461. Die Spectren der anderen Fractionen lagen dazwischen.

Bekanntlich hat Cleve in einer Arbeit über Erbinerden<sup>1)</sup> noch eine dritte Componente des Erbiums beschrieben, welche er »Thulium« benannte und die das Atomgewicht 171 haben soll. Ich habe mit einer grossen Anzahl verschiedener Erbiummaterialien spectral-analytische Vergleiche angestellt und eine lange Reihe von Fractionen untersucht, aber nichts entdecken können, was auf die Anwesenheit einer dritten Componente im alten Erbium schliessen liesse. Ich glaube daher, dass das Thulium Cleve's gleichfalls ein durch wechselnde Mengen von Holmium und Terbium verunreinigtes Gemisch von Ytterbium-Yttrium war, ebenso wie das in die II. Reihe obigen Systems gehörige Decipiumoxyd wohl als ein Gemisch von Gadoliniumoxyd-Yttria, gefärbt durch Praseodym, zu betrachten ist. Dass Philippium und Soret's X mit Holmium, Mosandrium mit Terbium identisch sind, ist bereits von Lecoq de Boisbaudran<sup>2)</sup> erwiesen. Was das neuerdings von Demarçay<sup>3)</sup> angekündigte Europium anlangt, welches derselbe durch sein Kathodoluminescenz-Spectrum characterisirt, so erledigt sich dasselbe durch die kürzlich von uns bekannt gemachten Erfahrungen über Kathodoluminescenz-spectren<sup>4)</sup>.

**390. E. Knoevenagel und W. Cremer:**  
**Synthesen in der Pyridinreihe (V. Mittheilung)<sup>5)</sup>.**  
**Ueber die Einwirkung**  
**von Malonester und Malonamid auf Aminoacetylaceton.**

(Eingegangen am 23. Juni 1902.)

Im April 1898 theilten Knoevenagel und Fries in diesen Berichten (31, 767) Versuche mit über die Einwirkung von Malonester auf  $\beta$ -Aminocrotonester bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol entstand aus einem Molekül Malonsäureester und einem Molekül Aminocrotonsäureester ein Dioxypticolin-carbonsäureester. Es blieb nur fraglich, ob an der Alkoholabspaltung

<sup>1)</sup> Compt. rend. 91, 328, 331.    <sup>2)</sup> Compt. rend. 89, 516.

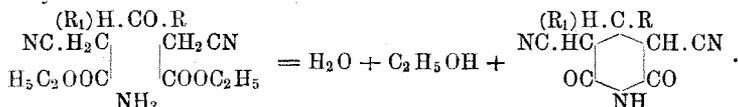
<sup>3)</sup> Compt. rend. 132, 1484.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 2460 [1901].

<sup>5)</sup> Frühere Mittheilungen über den gleichen Gegenstand von E. Knoevenagel mit: I. A. Fries, diese Berichte 31, 761 [1898]; II. A. Fries, ebenda 31, 767; III. W. Ruschhaupt, ebenda 31, 1025; IV. R. Brunswig, ebenda 35, 2172 [1902].

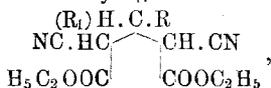


worden zu sein. Guareschi zeigte, dass die erwähnte Pyridinsynthese mit Cyanessigester auch durch Verwendung alkylirter Acetylacetone und monoalkylirter Ammoniake verallgemeinert werden kann<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In gewissem Zusammenhange mit diesen Pyridinsynthesen, bei welchen nur ein Molekül Malonsäureester, Malonamid oder Cyanessigester betheiltigt ist, stehen auch die schon seit 1896 von Guareschi und seinen Schülern studirten Pyridinsynthesen, bei welchen zwei Moleküle Cyanessigester mit Aldehyden oder Ketonen in Reaction treten:



Der Schlüssel zu dieser Pyridinsynthese von Guareschi liegt wahrscheinlich in der condensirenden Wirkung des Ammoniaks und der Amine auf Gemenge von Aldehyden mit Körpern vom Typus des Acetessigesters (vergl. Ann. d. Chem. 281, 25 und 288, 322; diese Berichte 31, 738 und 2585 [1898], wonach auch aus Aldehyden (oder Ketonen) und 2 Mol. Cyanessigester zunächst substituirt Dicyan-glutarsäureester zu erwarten sind:



welche alsdann durch das Ammoniak oder Alkylamin in die zugehörnden Imide verwandelt werden.

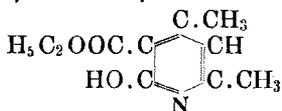
Während nun Malonsäureester nach den bisherigen Untersuchungen mit Aldehyden H.CO.R nur zu gleichen Molekülen zusammentritt (diese Berichte 31, 2591 [1898]) und mit Ketonen R<sub>1</sub>.CO.R bisher überhaupt kaum in Reaction gebracht werden konnte (vergl. A. Meyenberg, diese Berichte 28, 785 [1895]), ist der Cyanessigester nach Versuchen im hiesigen Laboratorium, über die später berichtet werden soll, noch sehr viel leichter als der Malonsäureester mit Aldehyden zu condensiren und geht nach Untersuchungen von Komppa (diese Berichte 33, 3530 [1900]) auch Reactionen mit Ketonen ein, z. B. mit Aceton, wobei neben einander Isopropylidencyanessigester und Isopropylidencyanessigester entstehen.

Gemeinschaftlich mit S. Mottek (vergl. Beiträge zur Kenntniss der condensirenden Wirkung organischer Amine, Inauguraldissertation, Heidelberg 1902) habe ich unabhängig von Komppa ähnliche Condensationsfähigkeit des Cyanessigesters mit cyclischen Ketonen (Methylcyclohexanon und Dimethylcyclohexanon) beobachtet, wovon Hrn. Komppa Mittheilung gemacht wurde mit der Bemerkung, dass wir dieses Arbeitsgebiet, abgesehen von den bereits abgeschlossenen oder schon in Angriff genommenen Untersuchungen über die cyclischen Ketone, vor der Hand nicht weiter betreten würden.

Da es wünschenswerth ist, die Pyridinsynthese von Guareschi in den skizzirten einzelnen Phasen experimentell zu verfolgen, habe ich das Studium der aus Aldehyden und Cyanessigester mit primären und secundären Aminen darstellbaren  $\beta$ -monoalkylirten  $\alpha$ - $\alpha$ -Dicyan-glutarsäureester und Alkylidencyanessigester auf breiterer Grundlage in Angriff genommen. E. Knoevenagel.

*Condensation von Malonsäureester mit Aminoacetylaceton.*

$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidin- $\beta$ -carbonsäureester,



Ein Molekül reiner, im Vacuum über etwas calcinirter Soda destillirter Malonsäureester (8 g) und ein Mol.-Gew. Aminoacetylaceton vom Schmp. 43<sup>o</sup> (5 g) werden mit 1 Atomgewicht Natrium, welches in der zehnfachen Menge abs. Alkohol gelöst war, 4—5 Stunden im Oelbade unter Rückfluss und darauf zur Vertreibung des Alkohols noch einige Zeit ohne Rückflusskühler gekocht. Schon nach einer halben Stunde beginnt die Abscheidung eines festen, gelblich gefärbten Natriumsalzes. Nach Beendigung der Reaction wird das Natriumsalz abgesaugt, auf porösem Thonscherben getrocknet und mit wenig Aether gewaschen. Dann wird es in Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure sorgfältig neutralisirt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieben ungefähr 6 g des Oxylutidincarbonsäureesters (ca. 65 pCt. der Theorie), welcher im rohen Zustande bei 130<sup>o</sup> schmolz.

Versuche, die angegebene Gewinnungsmethode durch Anwendung von mehr Natrium (2 Atomgewichte) zu verbessern, hatten keinen Erfolg.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 136<sup>o</sup>.

0.1703 g Subst.: 0.3853 g CO<sub>2</sub>, 0.1028 g H<sub>2</sub>O. — 0.1502 g Subst.: 0.3386 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O. — 0.1653 g Subst.: 10.2 ccm N (18<sup>o</sup>, 759 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 61.54, H 6.67, N 7.18.

Gef. » 61.65, 61.49, » 6.77, 6.80, » 7.12.

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem löslich, in Aether und Ligroin selbst in der Wärme nur wenig löslich, in Alkohol kalt schwer, heiss leicht löslich, in Eisessig kalt löslich, heiss sehr leicht löslich, in Benzol ziemlich löslich und in Chloroform sehr leicht löslich.

Er krystallisirt aus Wasser in glänzenden Tafeln und aus Alkohol in feinen, langen Nadeln. Der Ester reagirt nicht mit salpetriger Säure und nicht mit Hydroxylamin.

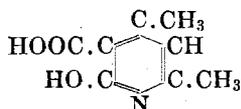
Sein salzsaures Salz entsteht durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung. Es schmilzt bei 95<sup>o</sup>, zerfliesst leicht und dissociirt in Salzsäure und freien Ester.

Ein isomerer Ester, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidin- $\beta'$ -carbonsäureäthylester (Schmp. 138—139<sup>o</sup>), wurde von Collie<sup>1)</sup> durch Erhitzen von salzsaurem  $\beta$ -Aminocrotonsäureester auf 120<sup>o</sup> erhalten.

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1897, I, 652.

Als Nebenproduct entsteht bei der Gewinnung des oben beschriebenen  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidin- $\beta$ -carbonsäureesters immer etwas der zugehörigen Säure, insbesondere dann, wenn das Natriumsalz mit zuviel Salzsäure versetzt wird. Sie bleibt beim Ausziehen des Esters mit Chloroform als ein in Wasser und Chloroform fast unlösliches Pulver zurück, welches im rohen Zustande von 220—230° schmilzt. Der Schmelzpunkt der reinen  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidin- $\beta$ -carbonsäure liegt bei 254°.

Bei Anwendung der oben angegebenen Mengenverhältnisse werden bis zu 1.5 g der Säure (entsprechend 18 pCt. der Theorie) als Nebenproduct erhalten:



Die Säure entsteht aus dem zugehörigen Ester erstens durch vorsichtige Verseifung mit concentrirten Säuren in der Kälte (so wurde sie oben auch als Nebenproduct erhalten) und zweitens durch Verseifen mit concentrirten Alkalien.

1 g des Esters vom Schmp. 136° wurde mit 2 g 50-procentiger Kalilauge unter Rückflusskühlung 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch ein Körper ausfiel, der im rohen Zustande bei ungefähr 230° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 254° schmolz.

0.2430 g Sbst.: 0.5132 g CO<sub>2</sub>, 0.1187 g H<sub>2</sub>O. — 0.1889 g Sbst.: 0.3977 g CO<sub>2</sub>, 0.0951 g H<sub>2</sub>O. — 0.1133 g Sbst.: 8 ccm N (13°, 758 mm).

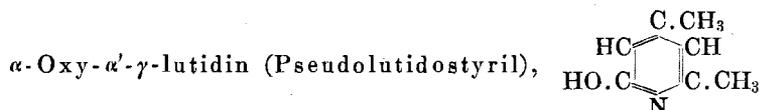
C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 57.49, H 5.39, N 8.38.

Gef. » 57.58, 57.43, » 5.44, 5.63, » 8.36.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol kalt kaum, heiss sehr schwer löslich, in Chloroform, Ligroin und Benzol selbst in der Wärme kaum löslich und in heissem Eisessig löslich.

Von concentrirter Salzsäure wird sie gelöst, fällt aus der Lösung aber auf Zusatz von Wasser wieder aus. In Ammoniak und ebenso in Soda ist sie löslich.

Die isomere  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidin- $\beta'$ -carbonsäure, welche bei 304° unter Kohlensäureabspaltung schmilzt, wurde von Collie aus dem oben schon erwähnten zugehörigen Ester erhalten.



Wird die eben beschriebene Oxylutidincarbonsäure (Schmp. 254°) im Paraffinbade auf 260° erhitzt, so findet lebhaftere Kohlensäureent-

wickelung statt, und es sublimirt ein Körper in feinen, langen Nadeln, welcher sich mit dem bekannten Pseudolutidostyryl identisch erwies.

Die sublimirten Nadeln schmolzen sofort scharf bei 180° und gaben folgende Analysenzahlen:

0.2342 g Sbst.: 0.5866 g CO<sub>2</sub>, 0.1569 g H<sub>2</sub>O. — 0.2321 g Sbst.: 22.6 ccm N (14°, 753 mm).

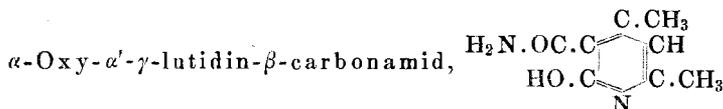
C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.38.  
Gef. » 68.32, » 7.49, » 11.35.

Das Pseudolutidostyryl entsteht auch beim Kochen des  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidin- $\beta$ -carbonsäureesters mit 20-procentiger Salzsäure während 8 Stunden unter Rückflusskühlung. Engt man nach 8-stündigem Kochen die Lösung ein und neutralisirt mit Natronlauge, so erhält man durch Ausziehen mit Chloroform einen Körper, der im Rohzustande bei 176° schmilzt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erwies sich der Körper identisch mit Pseudolutidostyryl in Bezug auf Schmp. (180°), Löslichkeit (schwer löslich in Benzol, Ligroin und Aether, leicht löslich in Alkohol, löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser und ausserordentlich leicht löslich in Chloroform) und Analyse.

0.1192 g Sbst.: 0.2976 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 0.1226 g Sbst.: 12 ccm N (14°, 756 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.38.  
Gef. » 68.08, » 7.42, » 11.46.

*Condensation von Malonamid mit Aminoacetylaceton.*



Gleiche Moleküle Malonamid (3.1 g) und Aminoacetylaceton (3 g) werden in einem Kölbchen mit Steigrohr im Oelbade 4 Stunden auf 160—165° erhitzt. In das Steigrohr sublimirt etwas Ammoniumcarbonat, und das Reaktionsgemisch erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen, gelben Masse (4.8 g), die im unreinen Zustande bei etwa 218° schmilzt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmilzt der Körper bei 224°. Er enthält ein Mol. Krystallwasser, welches bei 110° unter gleichzeitiger theilweiser Sublimation des Körpers entweicht.

Der Körper ist löslich in Salzsäure und in Natronlauge. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist er heiss löslich, kalt schwer löslich, in Benzol, Ligroin und Aether unlöslich, in Eisessig schon in der Kälte leicht löslich, in Aceton und Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz.

0.1463 g Sbst.: 0.3071 g CO<sub>2</sub>, 0.0793 g H<sub>2</sub>O. — 0.1423 g Sbst.: 0.3022 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O. — 0.1100 g Sbst.: 15.8 ccm N (13°, 751 mm). — 0.0821 g Sbst.: 11.9 ccm N (14°, 753 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.82, H 6.02, N 16.86.

Gef. » 57.30, 57.93, » 6.07, 6.19, » 16.75, 16.89.

Analyse der lufttrocknen Substanz.

0.1253 g Sbst.: 0.2402 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — 0.0689 g Sbst.: 9.1 ccm N (13°, 751 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.17, H 6.52, N 15.21.

Gef. » 52.29, » 6.50, » 15.38.

Die schon beschriebene  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidin- $\beta$ -carbonsäure erhält man auch aus dem Amid vom Schmp. 224° und zwar durch Verseifen mit sehr concentrirten Alkalien; verdünnte Kalilauge bildet das Kaliumsalz des Oxylutidincarbonamids, ohne verseifend zu wirken.

Das Oxylutidincarbonamid wurde mit 50-procentiger Kalilauge 6 Stunden im Oelbade (Badtemperatur 170°) unter Rückfluss erhitzt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein Körper aus, der nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 254° zeigte.

0.2314 g Sbst.: 0.4878 g CO<sub>2</sub>, 0.1138 g H<sub>2</sub>O. — 0.1866 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 749 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 57.49, H 5.39, N 8.38.

Gef. » 57.50, » 5.50, » 8.33.

$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidin (Pseudolutidostyryl) entstand aus dem Amid vom Schmp. 224°, als 1 g desselben mit 4 ccm ungefähr 25-procentiger Salzsäure 2—3 Stunden unter Rückfluss gekocht wurde. Nach dem Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade wurde mit Natronlauge genau neutralisirt und mit Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein Rückstand, der bei 175° schmolz und durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt auf 180°, den des  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ - $\gamma$ -lutidins (Pseudolutidostyryls), erhöhte.

0.1352 g Sbst.: 0.3393 g CO<sub>2</sub>, 0.0905 g H<sub>2</sub>O. — 0.1803 g Sbst.: 18 ccm N (17°, 749 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.38.

Gef. » 68.45, » 7.49, » 11.42.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.