

689. Fr. Fichter und Hans P. Labhardt:
Spaltung der Crotonsäure durch Erhitzen mit Ammoniak.

(Eingegangen am 25. November 1909.)

Engel¹⁾ hat gezeigt, daß beim Erhitzen von Crotonsäure mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 100–105° β -Aminobuttersäure entsteht. Geht man aber mit der Temperatur höher, etwa bis 230° (wobei an Stelle von wäßrigem Ammoniak vorteilhaft festes Calciumchlorid-Ammoniak angewandt wird), so erhält man als bequem zu isolierendes Reaktionsprodukt das sog. Aldehydcollidin oder 2-Methyl-5-äthyl-pyridin. Die Bildung der Base kann am besten so gedeutet werden, daß an der Stelle der ursprünglichen Doppelbindung eine Spaltung in Acetaldehyd und Essigsäure eintritt, und daß der Aldehyd seinerseits die bekannte Kondensation zum Aldehydcollidin erfährt. Die Richtigkeit dieser Auffassung geht aus einem analogen, von Hrn. Albert Kiefer angestellten Versuch mit Dimethacrylsäure hervor, die beim Erhitzen mit Calciumchlorid-Ammoniak *symm.*-Trimethyl-pyridin bildet. In diesem Falle ist eine Spaltung in Aceton und Essigsäure anzunehmen, und das Aceton kondensiert sich, wie Riehm²⁾ gezeigt hat, mit Ammoniak bei hoher Temperatur zum *symm.*-Trimethylpyridin.

2-Methyl-5-äthyl-pyridin aus Crotonsäure.

Man erhitzt je 3 g Crotonsäure mit 5 g Calciumchlorid-Ammoniak 8–10 Stunden im Einschmelzrohr auf 225–230°, spült dann den klebrigen, gelb bis braun gefärbten, intensiv nach Pyridinbasen riechenden Röhreninhalt heraus, und destilliert mit Wasserdampf. Das gesammelte übergehende Öl siedet bei 174–176°.

$C_8H_{11}N$. Ber. C 79.33, H 9.09, N 11.57.

Gef. » 79.23, » 9.12, » 11.62.

Das charakteristische Pikrat³⁾ krystallisiert aus heißem Wasser in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 164°.

$C_{14}H_{14}O_7N_4$. Ber. C 47.98, H 3.99, N 16.03.

Gef. » 47.96, » 4.07, » 16.08.

***symm.*-Trimethyl-pyridin aus Dimethacrylsäure.**

Man erhitzt je 4 g Dimethacrylsäure mit 5 g Calciumchlorid-Ammoniak wie oben im Einschmelzrohr. Die aus der zähflüssigen, gelben Reaktionsmasse durch Destillation mit Wasserdampf isolierte ölige Base

¹⁾ Compt. rend. **106**, 1677 [1888]. ²⁾ Ann. d. Chem. **238**, 17 [1887].

³⁾ Vgl. F. Auerbach, diese Berichte **25**, 3488 [1892].

ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem, siedet zwischen 170 und 180°, bildet ein Mercurichloriddoppelsalz vom Schmp. 155°⁴⁾ und ein in langen gelben Nadeln kristallisierendes Pikrat vom Schmp. 155—156°⁵⁾, wodurch sie als *symm.*-Trimethyl-pyridin charakterisiert ist.

Basel, November 1909, Universitätslaboratorium I.

690. Hans Rupe und Sidonius Kessler: Der Einfluß negativer Gruppen auf die Bildung der Semicarbazone.

(Eingegangen am 29. November 1909.)

Anschließend an die vor kurzem¹⁾ mitgeteilten Untersuchungen über Semicarbazid-Semicarbazone mögen hier einige Versuche über den Einfluß negativer Gruppen auf die Bildung der Semicarbazone mitgeteilt werden. Wir verwandten dazu einerseits Bromderivate des Mesityloxyds, andererseits einige Isonitroso-Ketone.

Bromwasserstoff-mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

In Mesityloxyd, das sich in einem tarierten Kolben befindet, leitet man unter guter Kühlung (am besten mit Kohlensäure-Äther-Gemisch) so lange trocknes Bromwasserstoffgas ein, bis die theoretische Menge davon aufgenommen worden ist, es entweichen dann Bromwasserstoffdämpfe. Nachdem man eine halbe Stunde einen Strom trockner Luft hindurchgesaugt hat, unterwirft man das Produkt sogleich der Destillation unter vermindertem Druck. Man verwendet dazu am besten einen Claisen-Kolben, dessen Ansatzrohr mit Glasperlen gefüllt ist. Nach einem geringen Vorlauf destilliert das Bromderivat unter 11 mm Druck bei 52—53° über; im Kolben bleibt ein dunkler Rückstand, der bei höheren Temperaturen unkonstant übergang. Zur Analyse wurde ein viermal destilliertes Material benutzt; wie man sieht, ist es immer noch nicht ganz rein, vermutlich enthält es kleine Mengen von Mesityloxyd.

0.1802 g Sbst.: 0.1864 g AgBr. — 0.1596 g Sbst.: 0.1650 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OBr}$. Ber. Br 44.67. Gef. Br 44.02, 43.99.

Bromwasserstoff-mesityloxyd ist frisch bereitet ein farbloses, klares Öl; beim Stehen, auch unter Luftabschluß, färbt es sich bald dunkel und verharzt schon nach 2 Tagen zu einem dunklen Sirup. Unter gewöhnlichem Druck läßt es sich nicht ohne starke Zersetzung destillieren, ebenso wird es beim Destillieren mit Wasserdampf zersetzt.

⁴⁾ J. Mohler, diese Berichte **21**, 1011 [1888]. ⁵⁾ loc. cit. S. 1014.

¹⁾ Rupe und Kessler, diese Berichte **42**, 4503 [1909].