

Zur Analyse wurde die Substanz bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1728 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.1686 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 777 mm).

C₁₁H₁₃O₂N₂. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.44, » 6.06, » 13.67.

Das Furoxan schmilzt bei 63—64°, nachdem es kurz vorher zu sintern begonnen hat.

Benzyl-diacetyl.

5 g Benzyl-diacetylmonoxim werden mit 200 g 35-proz. Schwefelsäure am absteigenden Kühler gekocht. In der Vorlage sammelt sich, zusammen mit dem übergehenden Wasser, ein schweres, gelbes Öl von charakteristischem, stechendem, aber angenehmem Geruch an. Nach etwa 1 Stde. läßt sich auch beim weiteren Einleiten von Wasserdampf kein Öl mehr übertreiben. Durch Ausäthern des Destillats erhält man 3.5 g eines tiefgelben Öls, das mit Chlorcalcium getrocknet und zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde. Sein Siedepunkt liegt unter 19 mm bei 128—129°.

0.1920 g Sbst.: 0.5256 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.82.

Gef. » 74.68, » 7.00.

188. Otto Mumm und Wilhelm Beth:

Partielle Hydrierung von Pyridincarbonsäure-estern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

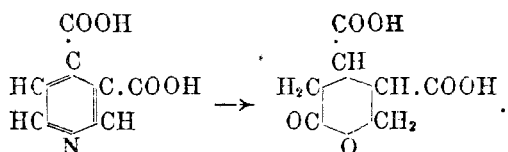
(Eingegangen am 14. April 1921.)

Während die Umwandlung von Pyridin und Pyridin-Derivaten in die entsprechenden Hexahydro-Verbindungen keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, ist es bisher noch nicht gelungen, die Reduktion so zu leiten, daß sie auf der Stufe der Dihydro-Verbindung stehen bleibt.

Dihydro-pyridin-Derivate sind vielmehr bisher nur durch Kondensations-Reaktionen, und zwar besonders durch die bekannte Pyridin-Synthese von Hantzsch¹⁾ erhalten worden. Da in folgedessen die Mannigfaltigkeit der zugänglichen Dihydro-Verbindungen verhältnismäßig gering ist, schien die Auffindung eines Verfahrens zur direkten Umwandlung von Pyridin-Körpern in ihre Dihydro-Verbindungen erwünscht. Um so mehr als derartige Dihydride bei

¹⁾ A. 215, 1 [1882].

einigen interessanten, mit Sprengung des Pyridin-Ringes verbundenen Reaktionen allem Anscheine nach als Zwischenprodukte eine Rolle spielen. Besonders gilt dies für die merkwürdige Umwandlung von sonst so beständigen Pyridin-carbonsäuren in stickstoff-freie Verbindungen durch Natrium-Amalgam, die zuerst von Weidel¹⁾ bei der Cinchomeronsäure beobachtet worden ist, und die zu der sogenannten Cinchonensäure, einer δ -Valerolacton- β, γ -dicarbonsäure, führt:



Hauptsächlich mit Rücksicht auf diese Reaktion haben wir unsere Versuche, ein Verfahren ausfindig zu machen, das es gestattet, Pyridin-Körper zu ihren Dihydro-Verbindungen zu reduzieren, zunächst mit Carbonsäuren des Pyridins, und zwar in Gestalt ihrer Ester, angestellt. Für die Wahl gerade dieser Körperklasse waren noch zwei andere Gründe maßgebend. Einmal sind zahlreiche Vertreter derselben leicht zugänglich, teils nach der Hantzschschen Synthese, teils nach einer unlängst aufgefundenen neuen Methode²⁾. Und dann zeichnen die Dihydro-Verbindungen dieser Gruppe, soweit sie durch die Hantzschsche Synthese schon bekannt sind, sich durch große Beständigkeit und hervorragendes Krystallisationsvermögen aus.

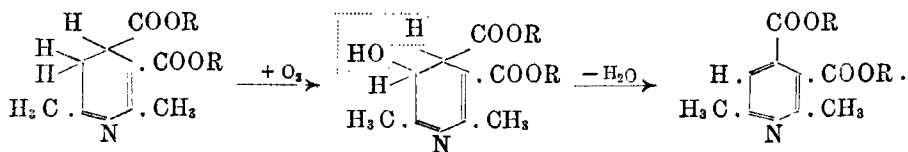
Die ersten Versuche wurden mit dem 2.6-Dimethyl-3.4-cinchomeronsäure-ester angestellt. Nach längerem vergeblichen Bemühen gelang es schließlich in dem nach Wislicenus aktivierten Aluminium ein Reduktionsmittel zu finden, das sich ausgezeichnet bewährt hat. Es wandelt den Ester in siedendem feuchten Äther fast quantitativ in sein Dihydrid, ein gut krystallisierendes Produkt, das prachtvoll fluoresciert, um.

Dasselbe zeichnet sich besonders aus durch eine große Empfindlichkeit gegen Luft-Sauerstoff, die andere Dihydro-pyridin-Derivate nicht aufweisen. Neben dem nicht hydrierten flüssigen Ester, in den an der Luft der feste Dihydro-ester allmählich übergeht, bildet sich dabei aber noch ein fester Stoff, der durch Behandeln mit kalter verd. Salzsäure von dem öligen Ester getrennt werden kann, da er im Gegensatz zu diesem in Säuren unlöslich ist. Von der Dihydro-Verbindung unterscheidet er sich durch einen Mehrgehalt von einem

¹⁾ A. 173, 103 [1874]; B. 12, 2001 [1879]; M. 11, 501 [1890].

²⁾ Mumm und Hüneke, B. 50, 1568 [1917]; Mumm und Böhme, B. 54, 726 [1921].

Atom Sauerstoff. Zum nicht-hydrierten öligen Ester steht er insofern in naher genetischer Beziehung, als er sich beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung in diesen umwandelt. Wahrscheinlich spielt er als Zwischenprodukt bei der Luft-Oxydation eine Rolle. Den Verlauf der Reaktion bringt folgende Gleichung am besten zum Ausdruck:



Beim Dihydro-dimethyl-cinchomeronensäure-ester findet sich merkwürdiger Weise auch eine Eigenschaft, die sonst allen Dihydro-pyridin-dicarbonsäure-estern gemeinsam ist, nicht wieder, nämlich durch gasförmige salpetrige Säure dehydriert zu werden. Die Reaktion nimmt vielmehr einen ganz anderen Verlauf, über den später berichtet werden soll.

Die Leichtigkeit, mit der die Hydrierung beim Dimethyl-cinchomeronensäure-ester erfolgte, ließ hoffen, daß das Verfahren allgemeinerer Verwendung fähig sein würde, was weitere Versuche mit Kollidin-dicarbonsäure-ester, Lutidin-dicarbonsäure-ester und Phenyl-lutidin-dicarbonsäure-ester bestätigt haben, wohingegen die Reaktion beim 2-Methyl-6-phenyl-cinchomeronensäure-ester ausblieb.

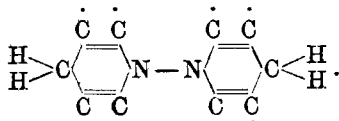
Während nun aber die Dihydroprodukte vom Kollidin- und vom Phenyl-lutidin-dicarbonsäure-ester sich als identisch erwiesen mit den nach der Synthese von Hantzsch dargestellten Vergleichspräparaten, zeitigte die Hydrierung des Lutidin-dicarbonsäure-esters ein unerwartetes Resultat. Das Reduktionsprodukt (wir wollen es Primärester nennen) wich nämlich in seinen Eigenschaften stark von dem nach der Hantzschschen Methode erhaltenen Dihydro-ester (er möge Kondensationsester heißen) ab. Dies zeigt sich schon im Aussehen. Der Primärester ist intensiv chromgelb, während der Kondensationsester nur eine schwach gelbliche Farbe besitzt. Beide sind zwar in den gleichen Lösungsmitteln löslich, der Primärester aber in allen bedeutend schwerer. Der Schmelzpunkt des Primäresters liegt um etwa 35° über dem des Kondensationsesters (185°). Nimmt man mit denselben Proben nach dem Erstarren zum zweiten Male den Schmelzpunkt, so zeigt sich ein weiterer prägnanter Unterschied. Der Kondensationsester verflüssigt sich wieder ungefähr bei der gleichen Temperatur, der Primärester dagegen schon bei etwa 70°. Dazu kommt noch die Indifferenz des Primäresters gegen alkoholische

Pikrinsäure-Lösung, welche selbst in verdünnten alkoholischen Lösungen des Kondensationsesters eine prachtvolle blutrote Färbung erzeugt und schließlich auch das abweichende Verhalten beider gegen Luft-Sauerstoff. Der Kondensationsester ist beim Stehen an der Luft sehr beständig, der Primärester hingegen wird dabei schon in wenigen Tagen fast vollkommen zum Lutidin-dicarbonensäure-ester dehydriert.

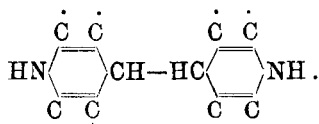
Daneben findet man stets noch wechselnde Mengen eines dem Primärester sehr ähnlichen Stoffes, den wir Umwandlungsester nennen wollen. In letzteren wandelt sich der Primärester so gut wie quantitativ um, wenn man ihn einige Stunden im Kohlendioxyd-Strome auf 160—170° erhitzt. Primärester und Umwandlungsester haben genau die gleiche Zusammensetzung, sind also isomer. Beide sind einander im allgemeinen sehr ähnlich. Der Umwandlungsester ist aber im völligen Gegensatz zum Primärester an der Luft vollkommen beständig. Kleine Unterschiede sind noch vorhanden im Schmelzpunkt, der etwa 10° höher liegt, und in der Farbe, die viel weniger intensiv gelb ist als bei diesem. Die schon beim Primärester gemachte Beobachtung, daß der Schmelzpunkt des einmal geschmolzenen Stoffes erheblich niedriger liegt als vorher, fand sich auch hier, obgleich in beiden Fällen beim Schmelzen weder Gasentwicklung, noch sonstige tiefgreifende Zersetzung zu beobachten war. Dieser Befund deutete auf einen glatten Zerfall in niedrig schmelzende Spaltstücke. Zur Charakterisierung derselben wurde eine größere Menge sowohl vom Primärester, wie auch vom Umwandlungsester kurze Zeit im Kohlendioxyd Strom über den Schmelzpunkt erhitzt. Die wieder erkaltete Schmelze ließ sich in beiden Fällen in die gleichen Bestandteile zerlegen: Das in Äther Lösliche war identisch mit Lutidin-dicarbonensäure-ester, der unlösliche Rückstand war Kondensationsester. Um dieses unerwartete Resultat sicherzustellen, wurde der Versuch in etwas abgeänderter Weise wiederholt, indem Primärester sowohl wie Umwandlungsester im Hochvakuum destilliert wurden. Das Destillat des Primäresters bestand genau zur Hälfte aus Lutidin-dicarbonensäure-ester und aus Kondensationsester. Beim Umwandlungsester wurde das gleiche Resultat erhalten, doch stimmten die Mengenverhältnisse nicht ganz so genau wie im ersten Falle, weil der Umwandlungsester seiner größeren Beständigkeit wegen zum kleinen Teil unzersetzt mit übersublimierte.

Dieser glatte Zerfall des Primäresters je zur Hälfte in Lutidin-dicarbonensäure-ester und Dihydro-lutidin-dicarbonensäure-ester liefert den Beweis dafür, daß bei der Reduktion von Lutidin-dicarbonensäure-ester zwei Moleküle desselben unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen mit einander verknüpft werden. Darauf stimmen auch die Analysenzahlen.

Eine solche Verknüpfung zweier Moleküle ist in verschiedener Weise möglich. Erstens kann in dem Primärester eine einfache Molekülverbindung nach Art der Chinhydrone vorliegen, entstanden durch Zusammenlagerung je eines Moleküls Lutidin-dicarbonsäure-ester und seiner Dihydro-Verbindung. Diese Auffassung würde den leichten Zerfall des Primäresters in die Komponenten besonders gut erklären. — Zweitens besteht die Möglichkeit, daß beide Moleküle durch Vermittlung ihrer Stickstoff-Atome mit einander verknüpft sind:



Der Primärester wäre dann etwa mit dem Chinolin-Hydrazin von Wieland und Haas¹⁾ in Parallele zu setzen. — Und drittens schließlich könnte das γ -Kohlenstoff-Atom die Verbindung zwischen den beiden Molekülhälften herstellen:



Eine analog gebaute Verbindung hatte Emmert²⁾ durch vorsichtige Zersetzung von Pyridin-Natrium mit feuchtem Äther erhalten. Und durch die Oxydation seiner Verbindung zu γ, γ' -Dipyridyl hatte er den Beweis dafür erbracht, daß die beiden Kerne durch Vermittlung der γ -Kohlenstoff-Atome aneinander gebunden sind.

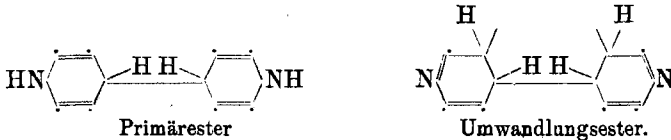
Da das von uns angewendete Verfahren zur Herstellung des Hydrierungsproduktes dem von Emmert benutzten nicht unähnlich ist, halten wir den letzten Versuch zur Deutung der Struktur des Primäresters, der ihn als ein Derivat des Tetra-hydro- γ, γ' -dipyridyls auffaßt, für den wahrscheinlichsten.

Besonders spricht für diese Auffassung noch die Tatsache, daß die Verkettung zweier Moleküle bei der Reduktion einzig und allein dann eintritt, wenn das γ -Wasserstoff-Atom nicht substituiert ist. Befindet sich dagegen in γ -Stellung eine Methyl-, eine Phenyl- oder auch eine Carboxäthyl-Gruppe, so führt die Reduktion zur monomolekularen Dihydro-Verbindung. Wenn im Primärester ein chinhydron-artiges Produkt vorläge, oder wenn beide Molekülhälften durch die Stickstoff-Atome mit einander verbunden wären, würde an dem

¹⁾ B. 53, 1336 [1920].

²⁾ B. 50, 31 [1917]; 54, 204 [1921].

Der Umwandlungsester ist in seinem ganzen Verhalten dem Primärester so ähnlich, daß wesentliche Unterschiede in ihrer Struktur kaum vorhanden sein können. Folgende beiden Formelbilder bringen nach unserer Ansicht ihre Eigenschaften am besten zum Ausdruck:



Die Häufung von gleichgerichteten Doppelbindungen in der ersten Formel erklärt die viel intensivere Farbe des Primäresters. Die größere Beständigkeit des Umwandlungsesters bei der thermischen Zersetzung kommt in den Formeln dadurch zum Ausdruck, daß benachbart zum γ -Kohlenstoff-Atom im Umwandlungsester nur eine Doppelbindung enthalten ist, während der Primärester deren zwei aufweist.

Versuche.

I. 2.6-Dimethyl-cinchomeronsäure-ester.

1. Hydrierung zum Dihydro-ester.

50 g Ester¹⁾ wurden in 200 ccm wasserhaltigem Äther gelöst und zu dem nach Wislicenus²⁾ aktivierten Aluminium gegeben. Nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad unter 2—3-maliger Zugabe von je 1 ccm Wasser war die Hydrierung beendet. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und das Aluminiumhydroxyd noch 1—2-mal mit Äther ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden bei möglichst niedriger Temperatur stark eingeengt und in einer Schale durch kräftiges Rühren zur Krystallisation gebracht. Den Rest des Äthers bringt man durch freiwilliges Verdunsten im Vakuum-Exsiccator fort. Ausbeute 45 g.

Zur Analyse³⁾ wurde die Substanz aus siedendem Äther krystallisiert.

0.2842 g Sbst.: 0.6382 g CO₂, 0.1930 g H₂O. — 0.4083 g Sbst. gaben soviel NH₃, wie 15.8 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl entspricht.

C₁₃H₁₉O₄N. Ber. C 61.63, H 7.56, N 5.53.

Gef. „ 61.26, „ 7.59, „ 5.42.

Nach Liebig und Dumas ließ sich der Körper nicht verbrennen; eine hintergeschaltete Palladiumchlorür-Lösung wurde stets geschwärzt.

¹⁾ Mumm und Hüneke, B. 50, 1573 [1917].

²⁾ J. pr. [2] 54, 60 [1896].

³⁾ Die Analysen wurden, soweit nichts anderes angegeben ist, nach Dennstedt bezw. Kjeldahl (Modifikation von Krüger, B. 27, 609 [1894]) ausgeführt.

Der Dihydro-ester schmilzt bei 85°. Er ist in Wasser und Ligroin unlöslich. In allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst er sich überaus leicht. Aus Äther krystallisiert, kommt er in farblosen rhombischen Tafeln, die sich durch prachtvolle blaue Fluorescenz auszeichnen, wieder heraus. An der Luft oxydiert er sich langsam, dagegen ist er in einer Kohlensäure-Atmosphäre durchaus beständig.

Durch Chromsäure-anhydrid und Essigsäure wird der Ester leicht dehydriert wie folgender Versuch zeigt: Zu einer Lösung von 2.5 g Dihydroprodukt in Eisessig wird eine Lösung von 0.66 g Chromsäure-anhydrid in 50-proz. Essigsäure gegeben. Das Gemisch färbt sich unter schwacher Erwärmung sogleich grün. Nach einigem Stehen wird durch Natronlauge alkalisch gemacht, der ausgeschiedene Ester mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert. Ausbeute 1.7 g.

Gegen Alkalien ist der Dihydro-dimethyl-cinchomeronsäure-ester bei Zimmertemperatur sehr beständig. Selbst tagelanges Schütteln unter Luft-Ausschluß mit verd. oder konz. Laugen bewirkt keinerlei Veränderung. Nur durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge geht er schließlich in Lösung. Wird diese Lösung dann angesäuert, so entweichen große Mengen Kohlensäure. Da diese Reaktion allem Anschein nach nicht sehr einheitlich verläuft, wurde von ihrer Aufklärung abgesehen.

Natriumäthylat bewirkt schon in der Kälte Abspaltung von Ammoniak, ebenso konz. Salzsäure in der Wärme. Alkylierungs- und Acylierungsversuche nach den verschiedensten Methoden verliefen negativ. Dagegen reagiert das Dihydroprodukt glatt mit Grignard-Lösung. Hierzu werden 2.5 g Dihydro-ester in 20 ccm absol. Äther zu einer Lösung von 0.2 g Magnesium und 1.5 g Jodmethyl in 5 ccm absol. Äther unter Kühlung gegeben. Nach Beendigung der sofort heftig eintretenden Reaktion wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der gelbe Niederschlag erwies sich als magnesium- und jodhaltig und lieferte beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure den Dihydro-ester zurück.

2. Luft-Oxydation des Dihydro-esters.

Der Dihydro-dimethyl-cinchomeronsäure-ester geht an der Luft im Verlauf mehrerer Wochen in ein von Krystallen durchsetztes Öl über. Beim Behandeln mit kalter verd. Salzsäure wird das Öl gelöst und die Krystalle bleiben zurück. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert. Es siedet

unter 15 mm Druck bei 165° und gibt sich hierdurch und durch das bei 101° schmelzende Pikrat¹⁾ als 2.6-Dimethyl-cinchomeronsäure-ester zu erkennen. Aus 6 g Dihydro-ester wurden 4.3 g Dimethyl-cinchomeronsäure-ester und 1.5 g Krystalle erhalten.

Das krystallinische Produkt wurde zur Analyse aus Äther krystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet. Halbmikroanalysen, ausgeführt von Dr. Weil, München:

20.945 mg Sbst.: 44.545 mg CO₂, 13.685 mg H₂O. — 22.525 mg Sbst.: 1.2 ccm N (16°, 710 mm).

C₁₃H₁₉O₅N. Ber. C 57.97, H 7.11, N 5.20.

Gef. » 58.02, » 7.31, » 5.88.

Das Oxydationsprodukt schmilzt bei 156° unter Gasentwicklung. In Wasser löst es sich nicht, schwer in Ligroin, dagegen wird es von den meisten anderen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen. Aus Äther läßt es sich krystallisieren, wenn auch nur unter großen Verlusten, da es teilweise in 2.6-Dimethyl-cinchomeronsäure-ester übergeht. Auch beim Stehen im Exsiccator überzieht es sich allmählich mit einer öligen Schicht des nicht-hydrierten Esters. Diese Umwandlung läßt sich durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt erheblich beschleunigen. Wird das Oxydationsprodukt im Reagensglas in einem Bade auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entweichen plötzlich große Mengen Wasser, die sich an den kälteren Teilen des Rohres wieder kondensieren. Nach etwa ¼-stündigem Erhitzen läßt man abkühlen, versetzt mit verd. Salzsäure und filtriert von einigen ungelöst bleibenden Flocken ab. Das Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird im Vakuum eingedunstet und das zurückbleibende Öl durch das Pikrat als 2.6-Dimethyl-cinchomeronsäure-ester identifiziert.

3. Umwandlung des Dihydro-esters in 2.6-Lutidin.

10 g Dihydro-dimethyl-cinchomeronsäure-ester werden mit 30 g Natronkalk verrieben und in einem Fraktionierkolben mit großer, leuchtender Flamme erhitzt. Das anfangs nur schwach gelb gefärbte Destillat bräunt sich zum Schluß stark, gleichzeitig entwickeln sich ammoniak-haltige Dämpfe. Sobald das Destillat teerig zu werden beginnt, wird der Prozeß unterbrochen. Das übergangene Öl wird in Äther aufgenommen, durch Ätzkali von Alkohol und Wasser befreit und fraktioniert. Die Hauptmenge geht von 140—150° über (2.6 g) und wird durch das bei 161° schmelzende Pikrat²⁾ als 2.6-Lutidin charakterisiert (Mischprobe).

¹⁾ Mumm und Hüneke, l. c.

²⁾ Eppstein, A. 231, 20 [1885].

II. Reduktion des Kollidin-dicarbonssäure-esters.

5 g aktiviertes Aluminium wurden mit 5 g Kollidin-dicarbonssäure-ester¹⁾ in 100 ccm Alkohol 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Die vom Aluminiumhydroxyd abgesaugte Lösung wurde mit den vom Auskochen des Hydroxyds erhaltenen Filtraten vereinigt und im Vakuum von Alkohol befreit. Die zurückbleibende Krystallmasse schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 130°. Die Mischprobe mit Dihydro-kollidin-dicarbonssäure-ester nach Hantzsch (Schmp. 130°) ergab keine Depression. Ausbeute 3 g.

In Äther und Amylalkohol wurde unter den gleichen Bedingungen der Kollidin-dicarbonssäure-ester nicht angegriffen, sondern das unveränderte Ausgangsmaterial aurückerhalten.

III. Reduktion des 4-Phenyl-lutidin-dicarbonssäure-esters.

3 g Ester²⁾, gelöst in 100 ccm Alkohol, wurden mit 5 g aktiviertem Aluminium 2 Stdn. auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Nach dem Filtrieren wurde das Aluminiumhydroxyd noch einmal mit Alkohol ausgekocht und von den vereinigten Filtraten der Alkohol im Vakuum abdestilliert.

Der Schmelzpunkt der hinterbleibenden Krystallmasse lag nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 156°. Das Produkt erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit 4-Phenyl-dihydro-lutidin-dicarbonssäure-ester.

IV. Versuche zur Reduktion des 2-Methyl-6-phenyl-cincho-meronsäure-esters³⁾.

Dieser Ester wurde unter den analogen Bedingungen in alkoholischer und ätherischer Lösung mit aktiviertem Aluminium behandelt. Eine Einwirkung erfolgte bei keinem der Versuche, es wurde jedesmal das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

V. Lutidin-dicarbonssäure-ester.

1. Hydrierung zum Primärester.

Das Hydrierungs-Verfahren wurde insofern abgeändert, als die vorherige Aktivierung des Aluminiums unterblieb: 10 g Aluminiumgries werden bis zur lebhaften Wasserstoff-Entwicklung mit 2-n. Natronlauge angeätzt, was zweckmäßig gleich in dem betreffenden Reaktionskolben geschieht. Zu dem durch Dekantieren mit Wasser

¹⁾ Hantzsch, A. 215, 8 [1882].

²⁾ Schiff und Puliti, B. 16, 1607 [1883].

³⁾ Mumm und Böhme, B. 54, 730 [1921].

von der Lauge befreiten Aluminium wird dann eine Lösung von 30 g Lutidin-dicarbonsäure-ester¹⁾ in 600 ccm Alkohol gegeben. Das Ganze wird auf dem Wasserbade zum Sieden gebracht und nach Zusatz von 50 ccm 1-proz. Mercurichlorid-Lösung noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Länger dauerndes Erhitzen ist zu vermeiden, da es zu einem schlecht krystallisierenden Präparat führt.

Das Reaktionsprodukt wird noch heiß auf der Nutsche von Aluminiumhydroxyd befreit, letzteres einige Male mit je 100 ccm Alkohol ausgekocht, und die vereinigten, intensiv gelb gefärbten Filtrate in 2 l Wasser eingegossen. Der ausgeschiedene Niederschlag wird, nachdem er sich flockig abgesetzt hat, auf einer nicht zu kleinen Nutsche scharf abgesaugt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet.

Das Rohprodukt (28 g) enthält noch geringe Mengen von Aluminium und Lutidin-dicarbonsäure-ester, zur Weiterverarbeitung auf den Umwandlungsester ist es aber rein genug.

Für die Analyse wurde es mit Äther ausgekocht und durch 2—3-maliges Krystallisieren aus siedendem Amylalkohol gereinigt.

I. 0.1055 g Sbst.: 0.2359 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — II. 0.1352 g Sbst.: 0.3048 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.5973 g Sbst. lieferten so viel NH₃, wie 25.00 ccm $\frac{7}{10}$ -H₂SO₄ entspricht.

C₂₆H₃₆O₈N₂. Ber. C 61.88, H 7.19, N 5.56.
Gef. • 61.00, 61.50, » 7.70, 7.32, » 5.86.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung mußte mangels geeigneter Lösungsmittel unterbleiben.

Die Analysesubstanz wurde wegen ihrer geringen Beständigkeit anfangs nur 4—5 Stdn. bei 15 mm über Phosphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet. Wie Analyse I. zeigt, enthielt sie noch Wasser, dieses ging erst durch 2-stündiges Trocknen im Hochvakuum (Volmer-Pumpe) über Phosphorpentoxyd fort (Analyse II. und N-Bestimm.).

Der Schmelzpunkt des Primäresters liegt nach vorherigem Sintern unscharf bei 220° (Bad auf 200° vorgewärmt). Wird die gleiche Probe nach völligem Erstarren nochmals erhitzt, so verflüssigt sie sich schon bei ungefähr 70°.

Der Ester bildet ein fein krystallines, chromgelbes Pulver, das in Äther, Ligroin, Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. Von Chloroform, Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol und Toluol wird in der Kälte nur wenig, in der Wärme dagegen etwas mehr aufgenommen. Zum Krystallisieren eignet sich am besten Amylalkohol. Die ziemlich geringe Krystallisationsgeschwindigkeit läßt sich durch vorheriges Ausziehen des Rohproduktes mit siedendem Äther und durch öfteres Rühren erheblich beschleunigen.

¹⁾ H. Meyer und Tropsch, M. 35, 208 [1914].

Alkoholische Lösungen des Primäresters geben mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung keine Rotfärbung wie der Dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester.

Gegen säure-haltige Laboratoriumsluft ist der Ester sehr empfindlich, schon nach wenigen Tagen wird er zu Lutidin-dicarbonsäure-ester dehydriert, wobei sich nur geringe Spuren von Umwandlungsester bilden. Im Vakuum über Schwefelsäure verhält er sich ebenso, nur entsteht hierbei beträchtlich mehr Umwandlungsester. Beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd bewirken schon die geringsten Spuren Salzsäuredampf rasch Zersetzung, über Ätzkali ist der Primärester dagegen mehrere Tage beständig. Suspendiert man ihn in kalter 2-n. Salzsäure, so lassen sich selbst nach 12-stündigem Stehen aus dem Filtrat nur geringe Mengen von Lutidin-dicarbonsäure-ester durch Soda ausfällen. Die Oxydation erfolgt dagegen schnell, wenn man den Primärester abfiltriert und ihn noch salzsäure-feucht an der Luft trocknen läßt. So gaben in einem Fall 0.6 g Primärester nach dem Trocknen 0.26 g Lutidin-dicarbonsäure-ester, während zugleich noch 0.28 g Umwandlungsester entstanden waren.

Obwohl der Primärester schon gegen Luft-Sauerstoff sehr empfindlich ist, bewirkt konz. Salpetersäure auch nur einfache Dehydrierung. Hierzu genügt es schon, den Ester in der Säure zu lösen. Die Reaktion verläuft viel weniger heftig als beim Dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester, der trotz seiner Luftbeständigkeit durch konz. Säure teilweise verharzt und die Anwendung verdünnter Säure erfordert. Auch durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure erfolgt glatte Dehydrierung, analog wie bei den nach Hantzsch dargestellten Dihydro-estern.

2. Spaltung des Primäresters.

Bei der Destillation im Hochvakuum unter Luft-Ausschluß zerfällt der Primärester glatt in gleiche Mengen Lutidin-dicarbonsäure-ester und Dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester. Beim Eintauchen des Kolbens in das auf 190° vorgeheizte Bad ging bei 0.5 mm Druck sogleich der größte Teil des Lutidin-dicarbonsäure-esters über. Im Verlauf von 1½ Stdn. wurde dann die Temperatur langsam auf 260° gesteigert. Bei 220° (Bad) und 0.4 mm begann der Dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester zu sublimieren, wobei er sich schon im Kolbenhals verdichtete. Das Destillationsprodukt wurde mit verd. Salzsäure geschüttelt, filtriert und das Filtrat mit Soda gefällt. 0.35 g Primärester ergaben 0.16 g an säure-löslichem und 0.16 g an säure-unlöslichem Produkt. Der säure-lösliche Körper schmolz nach dem Krystallisieren aus Petroläther bei 72°. Der Schmelzpunkt wurde

durch Mischen mit Lutidin-dicarbonssäure-ester (Schmp. 72°) nicht verändert. Ein Vergleich der Pikrate bestätigte die Identität beider Stoffe. Das andere Zerfallsprodukt wurde aus Alkohol kristallisiert und erwies sich durch Krystallform, Schmelzpunkt (183°) und die durch alkoholische Pikrinsäure bewirkte Rotfärbung¹⁾ als Dihydro-lutidin-dicarbonssäure-ester.

3. Umlagerung des Primäresters in den Umwandlungsester.

25 g Primärester werden im Ölbad 6 Stdn. im Kohlensäure-Strom auf 160—170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt (24 g) wird mit Äther ausgekocht und aus Amylalkohol kristallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2068 g Sbst.: 0.4689 g CO₂, 0.1350 g H₂O. — 0.1197 g Sbst.: 0.4153 g CO₂, 0.1197 g H₂O.

C₂₆H₃₆O₆N₂. Ber. C 61.88, H 7.19.
Gef. > 61.86, 61.58, > 6.98, 7.28.

Der Schmelzpunkt wurde unscharf bei 230° gefunden. Beim Eintauchen in das auf 200° vorgewärmte Bad sinterte die Substanz sogleich. Die Löslichkeitsverhältnisse des Umwandlungsesters sind annähernd die gleichen wie beim Primärester. Er kristallisiert aus Amylalkohol in kleinen Nadeln von grünlichgelber Farbe. An der Luft ist er vollkommen beständig. Durch konz. Salpetersäure wird der Ester glatt zu Lutidin-dicarbonssäure-ester dehydriert. Gegen alkoholische Pikrinsäure-Lösung verhält er sich ebenso indifferent wie der Primärester.

4. Spaltung des Umwandlungsesters.

Der Umwandlungsester wird durch Destillation im Hochvakuum bei Luft-Ausschluß in derselben Weise wie der Primärester gespalten. Es zeigte sich auch hier die größere Beständigkeit des Umwandlungsesters. Der Zerfall war bei 180° und 0.2 mm nur ziemlich gering und wurde erst gegen 240° lebhafter. 0.9 g Sbst. gaben 0.3 g Lutidin-dicarbonssäure-ester und 0.58 g in verd. Salzsäure unlösliches Produkt. Letzteres erwies sich als Dihydro-lutidin-dicarbonssäure-ester, der durch unzersetzt sublimierten Umwandlungsester verunreinigt war.

¹⁾ Knövenagel und Fuchs, B. 35, 1793 [1902].