

# Ueber die Einwirkung von Homologen des Acetaldehyds und Ammoniak auf Acetessigäther (resp. Benzoylessigäther);

von *Franz Engelmann*.

(Eingelaufen den 2. September 1885.)

Mit fast quantitativer Ausbeute gelang es A. Hantzsch\*), aus Acetessigäther und Aldehydammoniak Derivate eines Colidins zu gewinnen, aus denen mit Leichtigkeit das letztere selbst erhalten werden konnte. Der glatte Verlauf dieser Synthese liefs vermuthen, dafs auch andere Substanzen in ähnlicher Weise zu Pyridinderivaten würden führen können.

Durch die vorliegende Arbeit, die auf Anrathen des Herrn Professor Dr. Hantzsch ausgeführt wurde, sollte festgestellt werden, ob die ursprüngliche Reaction verallgemeinert werden könne, einerseits durch Anwendung der Homologen des Acetaldehyds für diesen, andererseits durch Anwendung des von Baeyer\*\*) gefundenen Benzoylessigäthers an Stelle des Acetessigäthers. Der Acetaldehydreihe sollte sich dann noch ein ungesättigter Aldehyd, das Acrolein, anschliessen.

Ich kann hier nicht unterlassen, Herrn Professor Baeyer für die gütige Erlaubnifs, die Untersuchung auf den Benzoylessigäther auszudehnen, meinen Dank auszusprechen.

Die Condensation zwischen Acetessigäther und Ammoniak mit Propylaldehyd, Isobutylaldehyd und Valeraldehyd, auf welche drei die Untersuchung in der Reihe des Acetaldehyds sich beschränkte, verlief vollständig im Sinne der Synthese

\*) Ann. Chem. **225**, 1~32.

\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2705.

des Hydrocollidindicarbonsäureäthers, also gemäß der allgemeinen Gleichung :

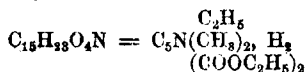


wobei X das Alkoholradical des entsprechenden Aldehyds bedeuten soll. Die entstandenen Körper geben im Allgemeinen dem Hydrocollidindicarbonsäureäther vollkommen analoge Pyridinderivate, sie lassen sich daher auch als Hydrolutidindicarbonsäureäther auffassen, die im Pyridinkern noch das Alkoholradical X enthalten.

Der Versuch, Acrolein in gleicher Weise mit Acetessigäther zu condensiren, ergab ein vollständig negatives Resultat, und aus dem dem Acetessigäther ganz analog constituirten Benzoylessigäther war mit den Aldehydammoniaken überhaupt kein stickstoffhaltiger Körper zu erhalten, die Condensation verlief vielmehr unter Elimination des Ammoniaks in vollkommen anderer Weise.

### I. Propylaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak.

*Hydroparvolindicarbonsäureäther,*



Die Condensation zwischen Acetessigäther, Propylaldehyd und Ammoniak geht leicht von statten, wenn man gemäß obiger Bildungsgleichung 45 g (2 Mol.) Acetessigäther, 10 g (1 Mol.) Propylaldehyd und die entsprechende Menge einer titrirten alkoholischen Ammoniaklösung (1 Mol.) im Kolben am Rückflusskühler einige Zeit auf dem Wasserbad im Sieden erhält. Die Masse erwärmt sich beim Zusammenbringen etwas von selbst und nimmt schwachgelbliche Farbe an. Nach Verlauf einer Stunde ist der Proceß vollkommen beendet; man entfernt vom Wasserbad und läßt erkalten. Die dicklich gewordene Flüssigkeit erfüllt sich bald mit Krystallen, die von der Mutterlauge abgesogen werden und nach einmaligem

UmkrySTALLISIREN aus heifsem Alkohol genügend rein sind. Auch die Mutterlaugen enthalten noch beträchtliche Mengen gelöst, die durch Verdunsten des Alkohols an der Luft, wenn auch minder rein, gewonnen werden können. Der Schmelzpunkt des mehrmals aus Alkohol umkrySTALLISIRTEN Körpers liegt constant bei 110°.

Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab, wie auch bei den Hydroäthern aus Isobutyl- und Valeraldehyd beobachtet wurde, nur bei äußerst langsamer Verbrennung ein günstiges Resultat, und auch dann noch blieb der Kohlenstoffgehalt immer etwas hinter dem berechneten zurück.

1. 0,1879 g gaben 0,4888 CO<sub>2</sub> und 0,1449 H<sub>2</sub>O.
2. 0,1782 " " 0,4152 " " 0,1311 "
3. 0,2927 " " 9,8 cbem N bei 13° und 755 mm Druck.

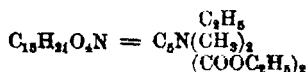
	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	64,06	62,61	63,54	—
H	8,18	8,57	8,17	—
N	4,98	—	—	5,25.

Dem Körper kommt gemäß seiner Bildung und Zusammensetzung und da die aus ihm darstellbare Base, wie später gezeigt werden wird, ein Aethylutidin oder Parvolin ist, die Bezeichnung Hydroparvolindicarbonsäureäther zu. Bei der Darstellung des Körpers muß wegen des Entweichens von etwas Ammoniak und wegen eines geringen Anfluges von kohlensaurem Ammoniak im Kühler stets ein geringer Ueberschuß von Ammoniak angewandt werden. Die Ausbeute an einmal aus Alkohol umkrySTALLISIRTEM Product schwankt dann in der Regel zwischen 70 und 76 pC. der theoretisch möglichen. Sie läßt sich auch nicht vermehren, wenn man im geschlossenen Rohr bei 100° die Condensation vornimmt.

Der Hydroparvolindicarbonsäureäther gleicht in seinen Eigenschaften noch überaus dem Hydrocollidindicarbonsäure-

äther. Er ist unlöslich in kaltem wie in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, dagegen un-  
gemein leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, Benzol und  
Chloroform. Aus Alkohol krystallisirt er in harten compacten,  
sehr flächenreichen Prismen, die eine deutliche hellblaue  
Fluorescenz zeigen.

*Parvolindicarbonsäureäther,*



Mit Leichtigkeit lassen sich auch dem Hydroparvolindi-  
carbonsäureäther durch Oxydation mit salpetriger Säure zwei  
Wasserstoffatome entziehen und er selbst geht dabei in ein  
eigentliches Pyridinderivat, den basischen Parvolindicarbon-  
säureäther, über.

Man übergießt den Hydroäther mit einer Schicht Alkohol  
und leitet so lange salpetrige Säure ein, bis der feste Aether  
vollkommen verschwunden ist und eine herausgenommene  
Probe nach dem Abblasen des Alkohols sich klar in Salzsäure  
löst. Dann wird der überschüssige Alkohol auf dem Wasser-  
bad vertrieben und der Parvolindicarbonsäureäther durch  
Natronlauge aus der etwa gebildeten salpetersauren Verbin-  
dung abgeschieden. Durch Kaliumcarbonat in ätherischer  
Lösung getrocknet, geht er sofort bei der Destillation von  
305 bis 308° über.

0,3553 g gaben 0,8339 CO<sub>2</sub> und 0,2373 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N	
C	64,51	64,00
H	7,53	7,40.

Der Parvolindicarbonsäureäther bildet ein dickflüssiges  
und, wenn rein, vollkommen farbloses Oel von schwach aro-  
matischem Geruch. Er löst sich nicht in Wasser, leicht aber

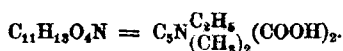
in den gewöhnlichen übrigen Lösungsmitteln. Mit Mineralsäuren bildet er überaus hygroskopische, leicht lösliche Salze.

Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{15}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$ , wird erhalten durch Versetzen der salzsauren Lösung des Aethers mit alkoholischem Platinchlorid. Nach langem Stehen und nachdem die Flüssigkeit fast vollkommen verdunstet ist, krystallisirt es in langen, bis centimetergroßen, schön rothen Prismen aus, die, einmal ausgeschieden, sich schwer in Alkohol, leichter dagegen in Wasser lösen. Es schmilzt schon bei  $139^\circ$  zu einer rothen Flüssigkeit, die sich bei  $185^\circ$  zu zersetzen beginnt.

0,2367 g gaben 0,0474 Pt.

	Berechnet für $(C_{15}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	20,06	20,08.

*Parvolindicarbonsäure,*



Die Verseifung des Parvolindicarbonsäureäthers geht durchaus nicht so leicht von statten, wie die des Collidindicarbonsäureäthers. Sie wird am besten durch Digestion des Aethers mit einem großen Ueberschufs von concentrirtem alkoholischen Kali im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  bewirkt. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Verseifung beendet. Das Kalisalz der Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol und kann auch durch Aether daraus nur unvollkommen gefällt werden. Man verfährt am besten so, dafs man die vollkommen klare Lösung des Kalisalzes noch mit Alkohol verdünnt und durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Kali abstumpft. Das ausgefallene kohlensaure Kali ist in der Regel so voluminös, dafs ein directes Absaugen und Auswaschen unthunlich ist. Man verdampft daher die dicke Masse auf dem Wasserbad zur Trockne und trennt das Kalisalz der Parvolindicar-

bonsäure von dem jetzt krystallinisch gewordenen Kaliumcarbonat durch Ausziehen mit heissem Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das parvolindicarbonsaure Kali als ein fast rein weisses, höchst hygroskopisches Krystallmehl zurück.

Nimmt man die Verseifung im offenen Gefäfs vor, so läuft man stets Gefahr, dafs ein Theil nur zur Aethersäure verseift ist. Man ist dann genöthigt, die Verseifung des theilweis gebildeten äthersauren Kalis in wässeriger Lösung durch Kochen mit wässeriger Kalilauge zu Ende zu führen. Man leitet hierauf von Neuem Kohlensäure ein, dampft zur Trockne und zieht mit Alkohol aus. Der letztere Weg ist besonders darum unbequem und zeitraubend, weil die wässerige Lösung des höchst hygroskopischen Kalisalzes sich schwierig zur Trockne dampfen läfst, was aber zur Trennung vom Kaliumcarbonat unbedingt nöthig ist.

Das parvolindicarbonsaure Kali giebt mit den Metallsalzen mit Ausnahme des Silbersalzes fast durchweg leicht lösliche Niederschläge. Baryt- und Kalksalze fallen gar nicht, Eisenchlorid ebenfalls nicht, färbt sich aber damit dunkelroth. Zink- und Cadmiumsulfat geben voluminöse Niederschläge, wogegen Bleinitrat gar nicht und Bleiacetat nur partiell gefällt wird. Kupfersulfat bildet einen lichtblauen amorphen, beim Kochen feinkörnig werdenden, ziemlich leicht löslichen Niederschlag.

Zur Darstellung der freien Säure ist nur das Silbersalz geeignet. Es fällt beim Vermischen äquivalenter Mengen von Silbernitrat und verdünnter Kalisalzlösung als amorpher gelatinöser Niederschlag nieder, der sich nur äufserst schwierig absaugen und auswaschen läfst. Nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff krystallisirt die freie Parvolindicarbonsäure beim Eindampfen der vom Schwefelsilber abfiltrirten Lösung in dicken flächenreichen Prismen aus.

Die Parvolindicarbonsäure löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und auch in Alkohol, sehr leicht in heissem Wasser. Sie besitzt stark saure Reaction und sauren, etwas bitterlichen Geschmack. Sie krystallisirt ohne Wasser und schmilzt bei 289 bis 290° unter plötzlicher und totaler Zersetzung.

0,2349 g gaben 0,5085 CO<sub>2</sub> und 0,1256 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N	Gefunden
C	59,19	59,04
H	5,83	5,94.

Das *Baryumsalz*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NBa + 3 H<sub>2</sub>O, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in rhombenförmigen Blättchen. Man erhält es durch Kochen der heissen wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Es scheidet sich dann beim Eindampfen der filtrirten Lösung meist in Krusten ab.

0,3016 g lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0410 H<sub>2</sub>O und gaben 0,1427 BaCO<sub>3</sub>.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NBa + 3 H <sub>2</sub> O	Gefunden
Ba	33,22	32,90
3 H <sub>2</sub> O	13,10	13,58.

*Chlorwasserstoff-Parvolindicarbonsäure*, (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>HCl + H<sub>2</sub>O. — Gleich der Collidindicarbonsäure löst sich auch die Parvolindicarbonsäure leicht und reichlich in heisser Salzsäure auf. Beim Erkalten krystallisirt eine Salzsäureverbindung in vollkommen wasserhellen, stark glänzenden Prismen aus, die unter Anwendung von viel Lösungsmittel und bei langsamem Verdunsten in grossen, anscheinend monoklinen Krystallen erhalten werden können. Die Verbindung unterscheidet sich aber wesentlich von der entsprechenden Verbindung der Collidindicarbonsäure und den später beschriebenen analogen Verbindungen; sie enthält nämlich auf 2 Mol. Parvolindicarbonsäure 1 Mol. Salzsäure. Das eine Molécul

Wasser, das sie bindet, geht zwar bei 150° fort, konnte aber nicht genau bestimmt werden, da die Verbindung hierbei gleichzeitig etwas Salzsäure mitverliert, wie eine vorgenommene Chlorbestimmung beweist.

1. 0,2520 g gaben 0,4829 CO<sub>2</sub> und 0,1305 H<sub>2</sub>O.
2. 0,5303 " " 0,1575 AgCl.
3. 0,4075 " " 0,1230 "

	Berechnet für (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> HCl + H <sub>2</sub> O	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	52,34	52,26	—	—
H	5,79	5,83	—	—
Cl	7,29	—	7,29	7,46.

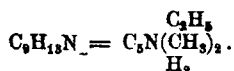
0,3971 g verloren bei 150° 0,0197 g oder 4,96 pC.

Nach obiger Formel verlangt 1 Mol. H<sub>2</sub>O 3,59 pC.

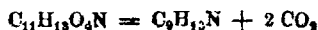
0,3774 g auf 150° erhitzter Substanz gab 0,1044 AgCl, entsprechend 6,88 pC. Cl, wogegen der Chlorgehalt der wasserfreien Substanz sich auf 7,56 pC. berechnet.

Die Aethersäure habe ich nicht eingehend untersucht, da dies mit der Isobutylutidindicarbonäthersäure, wie später folgt, ausführlich geschehen ist.

#### *Parvolin,*



Wie aus allen Benzol- und Pyridincarbonsäuren mit Leichtigkeit die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe oder Pyridinbasen gewonnen werden, so läßt sich auch aus der Parvolindicarbonsäure leicht und quantitativ das Parvolin selbst erhalten. Schon für sich auf dem Platinblech erhitzt, entwickeln die freie Säure und die parvolindicarbonsauren Salze den charakteristischen Geruch des Parvolins. Bequemer geschieht die Darstellung durch Erhitzen des Gemenges von 1 Th. Kalisalz und 2 Th. Kalk. Die Säure zerfällt dann nach der Gleichung :





glatt in Kohlendioxyd und Parvolin. Man füllt mit dem Gemenge eine ziemlich weite Verbrennungsröhre zur Hälfte an und fängt die Destillationsproducte in einer Vorlage mit daranstossendem, mit Salzsäure gefülltem Absorptionsapparate auf. Man erhitzt, während ein mäßig starker Wasserstoffstrom hindurchstreicht, zuerst gelinde und dann stärker.

Nach zehn Minuten ist die Destillation beendet. Man scheidet nun zunächst aus der vorgelegten Salzsäure das Parvolin durch Kali ab, fügt den in der Vorlage condensirten Theil hinzu und spült mit Aether nach. Nachdem die schwach ätherische Lösung sorgfältig mit festem Kali getrocknet ist, geht die Base bei der ersten Destillation bei 183 bis 188° über, bei der zweiten fast constant bei 186°.

Das so erhaltene Parvolin ist eine vollkommen wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Es besitzt das specifische Gewicht 0,916 bei 14° gegen Wasser von 14°. Das Parvolin theilt mit den meisten Pyridinbasen die Eigenschaft, in kaltem Wasser bei weitem löslicher zu sein, als in heissem. Es löst sich bei 0° in 73 Th. Wasser vollkommen auf; die Lösung trübt sich aber sofort bei Erhöhung der Temperatur und scheidet in der Wärme das gesammte Parvolin in öligen Tropfen aus. Der Luft ausgesetzt färbt sich das Parvolin nur im unreinen Zustand dunkler. Die wasserige Lösung hesitzt intensiv bitteren Geschmack und giebt mit Chromsäure sofort einen dicken, mit Pikrinsäure erst nach kurzer Zeit, sofort aber beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab, einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich leicht aus heissem Wasser unkrystallisiren läßt und bei 119 bis 120° schmilzt.

Die wasserige Lösung des Parvolins giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge. Jodkalium und die Salze der alkalischen Erden fallen nicht, von den Metallen der Schwefel-

ammoniumgruppe giebt nur Zinksulfat einen starken voluminösen Niederschlag, dagegen Eisenchlorid nur langsam eine im Ueberschufs wieder lösliche Fällung, Nickelsulfat und Kobaltnitrat nur äusserst langsam schwache Fällungen. Bleinitrat giebt sofort einen starken weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen und im Ueberschufs von Bleinitrat wieder löst. Bleiacetat verursacht nur schwache Trübung, wogegen Kupfersulfat sofort einen hellgrünen unlöslichen Niederschlag und Quecksilberchlorid eine dicke weisse Fällung giebt, die sich leicht beim Erhitzen löst und in der Kälte in langen Prismen wieder abscheidet. Salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silber fallen zum Unterschied vom symmetrischen Collidin gar nicht.

Dieses Parvolin ist mit keiner der bisher bekannten Basen von der Formel  $C_9H_{13}N$  identisch. Die erste, mit  $\alpha$ -Parvolin bezeichnete, von Williams\*) und von Thenius\*\*) im Steinkohlentheer aufgefundene Base hat zwar einen nur um einige Grade höher liegenden Siedepunkt ( $188^\circ$ ), besitzt aber ein bedeutend höheres specifisches Gewicht = 0,986 bei  $22^\circ$ . Die zweite, mit  $\beta$ -Parvolin bezeichnete Base, von Oechsner\*\*\*) aus Cinchonin gewonnen, siedet bei  $220^\circ$ , was eine Identität wohl ausschliesst. Das dritte bekannte Parvolin endlich ist von Waage†) aus Propylaldehydammoniak gewonnen und unterscheidet sich von dem von mir erhaltenen aufser durch den beträchtlich höheren Siedepunkt ( $198$  bis  $200^\circ$ ) noch durch den Niederschlag mit Jodkalium und den bei  $149^\circ$  liegenden Schmelzpunkt des Pikrats.

Das Platindoppelsalz,  $(C_9H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ , fällt sofort beim

---

\*) Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1854, 495.

\*\*) Dasselbst f. 1861, 502.

\*\*\*) Compt. rend. **21**, 296.

†) Wiener Monatsh. f. Ch. **4**, 718.

Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit alkoholischem Platinchlorid als krystallinische Masse aus. Es löst sich leicht wieder in heißem Wasser und auch in Alkohol und schmilzt bei 210 bis 211°.

0,2465 g gaben 0,2845 CO<sub>2</sub>, 0,0968 H<sub>2</sub>O und 0,0715 Pt.

	Berechnet für (C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden
C	31,67	31,48
H	4,10	4,84
Pt	28,88	29,00.

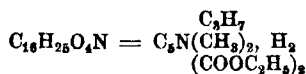
Das *Dichromat*, (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, fällt sofort bei Zusatz von Chromsäurelösung zur wässrigen Lösung der Base als dicker krystallinischer Niederschlag nieder, der sich leicht beim Erwärmen in Wasser wieder auflöst. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser, schwärzt sich, im Capillarrohr erhitzt, bei ungefähr 180° und ist bei 200° unter totaler Zersetzung vollständig zusammengeschmolzen. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt sie unter lebhaftem Funkensprühen, wobei reines Chromoxyd zurückbleibt.

0,2109 g gaben 0,0667 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

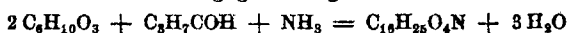
	Berechnet für (C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Gefunden
Cr	21,44	21,68.

## II. Isobutylaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak.

*Hydroisopropylutidindicarbonsäureäther*,



Gleich der Darstellung des Hydroparvolindicarbonsäureäthers vollzieht sich auch die Condensation von Isobutylaldehyd mit Acetessigäther und Ammoniak in höchst einfacher Weise. Entsprechend der Bildungsgleichung :



erwärmt man 50 g Acetessigäther (2 Mol.), 14 g Isobutylaldehyd (1 Mol.) mit der zugehörigen Menge alkoholischen

Ammoniaks (1 Mol.) in ganz derselben Weise, wie bei der Condensation mit Propylaldehyd angegeben wurde. Es empfiehlt sich von vornherein die Anwendung einer möglichst concentrirten Ammoniaklösung, da der gebildete Körper auch in kaltem Alkohol leicht löslich ist und beim Erkalten der Reaktionsmasse nicht auskrystallisirt. Man läßt nun entweder an der Luft oder besser über Schwefelsäure den Alkohol verdunsten und erhält den Körper in langen Prismen krystallisirt. Ein Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad ist unthunlich, da der Körper schon unter der Siedetemperatur des Wassers schmilzt. Zum Umkrystallisiren eignet sich verdünnter, circa 90 procentiger Alkohol, in dem der Aether sich in der Wärme leicht auflöst und aus dem er beim Erkalten fast vollständig wieder ausfällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist der Körper rein; er schmilzt bei  $97^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit.

1. 0,1934 g gaben 0,4568  $\text{CO}_2$  und 0,1433  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,2106 g gaben 8,25 chem N bei  $10,5^{\circ}$  und 766 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}$	Gefunden	
		1.	2.
C	65,08	64,37	—
H	8,47	8,24	—
N	4,74	—	4,72.

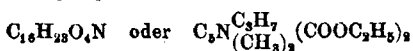
Analog dem Hydroparvolindicarbonsäureäther muß dieser Körper mit dem Namen eines Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäthers belegt werden.

Die Ausbeute an Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäther schwankte, da man der zuletzt auskrystallisirenden Menge, die in schmierige Mutterlaugen eingebettet war, nicht gut habhaft werden konnte, in der Regel zwischen 60 und 65 pC. der theoretisch möglichen.

Der Hydroäther löst sich nicht in kaltem und heißem Wasser, schwer in kaltem verdünnten Alkohol, leicht dagegen in kaltem absoluten Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

In fast jedem Verhältniss löst er sich in siedendem Alkohol und Chloroform. Er krystallisirt, wie schon erwähnt, aus verdünntem Alkohol und besser noch beim Verdunsten der ätherischen Lösung in langen farblosen Prismen, die, wenn auch nicht sehr deutlich, eine hellblaue Fluorescenzerscheinung aufweisen.

Es war zu erwarten, aus dem Körper von der Formel  $C_{16}H_{25}O_4N$  den Isopropylutidindicarbonsäureäther :



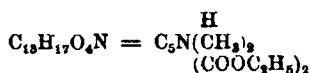
und schliesslich das Isopropylutidin,  $C_6NH_2(C_3H_7)(CH_3)_2$ , selbst zu erhalten. Allein es zeigte sich bald, dass bei der Oxydation mit salpetriger Säure eine Ueberführung in ein basisches Pyridinderivat wohl eingetreten, aber dass die Oxydation auch noch in anderem Sinn verlaufen war.

Es entstand ein überaus schön krystallisirender basischer Körper, dessen gut übereinstimmende Analysen zur empirischen Formel  $C_{13}H_{17}NO_4$  führten. Vergleicht man diese Formel mit der des erwarteten Isopropylutidindicarbonsäureäthers :



so sieht man sofort, dass letztere sich von der des erhaltenen Körpers durch den Mehrgehalt von  $C_3H_6$  unterscheidet und dass wahrscheinlich an Stelle des einen der zu oxydirenden zwei Wasserstoffatome die Isopropylgruppe  $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH$  selbst eliminirt worden war. Dieses aus der empirischen Formel geschlossene Resultat musste in den ferneren Derivaten des erhaltenen Körpers seine Bestätigung finden.

In der That wurde durch Verseifung des Körpers  $C_{13}H_{17}O_4N$  eine Dicarbonsäure und schliesslich aus dieser ein Lutidin  $C_7H_9N$  erhalten, mithin war der Körper  $C_{13}H_{17}O_4N$  als der Diäthyläther einer Lutidindicarbonsäure selbst zu betrachten.

*Lutidindicarbonsäureäther,*

Die Darstellung des Lutidindicarbonsäureäthers geschieht auf dieselbe Weise wie die Darstellung des Parvolindicarbonsäureäthers. Es empfiehlt sich aber die Anwendung von etwas mehr Alkohol, da die mitgebildete salpetersaure Verbindung des basischen Aethers leicht ausfällt und durch Hinzufügen von mehr Alkohol, oder durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden muss. Wenn eine Probe nach Verdunsten des Alkohols sich klar in Salzsäure auflöst, verdampft man den Alkohol auf dem Wasserbad und scheidet den Lutidindicarbonsäureäther durch Natronlauge ab.

Handelt es sich lediglich um Darstellung des Lutidindicarbonsäureäthers, so kann man die etwas umständliche und Verlust bringende Isolirung des Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäthers vollständig umgehen und das Reactionsproduct von Acetessigäther, Isobutylaldehyd und Ammoniak sofort mit salpetriger Säure behandeln.

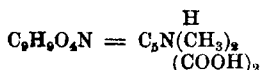
Der abgeschiedene feste Lutidindicarbonsäureäther wird auf dem Filter abgesogen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ist der Aether nicht aus reinem Hydroäther gewonnen worden, so empfiehlt es sich, den abgesogenen Aether in Salzsäure zu lösen und ihm die reichlich mitgebildeten schmierigen Producte zuvor durch Ausschütteln mit wenig Aether zu entziehen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Lutidindicarbonsäureäther rein und schmilzt bei 73° zu einer farblosen Flüssigkeit.

1. 0,1661 g gaben 0,3766 CO<sub>2</sub> und 0,0947 H<sub>2</sub>O.
2. 0,1918 " " 0,4334 " " 0,1171 "
3. 0,3459 " " 16,5 cbcm N bei 3,5° und 750 mm Druck.
4. 0,2519 " " 11,7 " " " 9° " 742 " "

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N$	Gefunden			
		1.	2.	3.	3.
C	62,15	61,83	61,63	—	—
H	6,77	6,32	6,77	—	—
N	5,57	—	—	5,78	5,45.

Der Lutidindicarbonsäureäther löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und fällt beim Erkalten in langen prismatischen Nadeln krystallisirend zum grössten Theil wieder aus. Leichter noch als in Alkohol löst er sich in Aether, aus dem er beim langsamen Verdunsten in das ganze Gefäß durchsetzenden, grossen flachen Prismen erhalten werden kann. In den übrigen Lösungsmitteln, Benzol, Chloroform und Petroleumäther löst er sich ebenfalls leicht, unlöslich ist er dagegen in Wasser. Er schmilzt, wie schon erwähnt, bei  $73^{\circ}$  und destillirt bei  $301$  bis  $302^{\circ}$  vollkommen unzersetzt.

*Lutidindicarbonsäure,*



Der Lutidindicarbonsäureäther wird von wässriger Kalilauge zwar nur äusserst schwierig angegriffen, von alkoholischer Kalilösung aber sehr leicht und glatt verseift. Nach halbstündigem Kochen des Aethers mit der berechneten Menge verdünnter alkoholischer Kalilauge ist die Verseifung beendet. Das gebildete Kalisalz scheidet sich als feste Masse ab, kann aber durch Hinzufügen von viel Alkohol und Aufkochen wieder in Lösung gebracht werden. Beim Erkalten und einigem Stehen erstarrt die vorher klare alkoholische Lösung vollkommen, wobei sich das Kalisalz zunächst in kleinen, zu Kügelchen vereinigten Nadeln abscheidet. Die kleinen Kugeln bedingen, solange die Masse noch durchsichtig ist, ein froschlauchartiges Aussehen. Ist endlich die Masse vollkommen erstarrt, so wird sie mit der Pumpe abgesogen und kann von

Neuem aus heifsem Alkohol umkrystallisirt werden. Auch der abfiltrirte Alkohol enthält noch reichliche Mengen Kalisalz gelöst.

Das lutidindicarbonsaure Kali bildet nach dem Verdunsten des noch adhärenden Alkohols ein schneeweifses Krystallmehl, das vollkommen luftbeständig ist. Es löst sich leicht in Wasser und kann daraus beim langsamen Verdunsten der Lösung in langen spiefsigen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Die Darstellung der freien Säure geschah zwar anfangs durch Zersetzen des schön krystallinischen Bleisalzes, bald aber zeigte sich, dafs die Säure so wenig basische Eigenschaften besitzt, dafs sie direct mit Salzsäure aus der concentrirten wässerigen Kalisalzlösung ausgefällt werden kann. Versetzt man eine concentrirte Kalisalzlösung mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, so fällt die Säure zunächst flockig aus, wird aber fast augenblicklich krystallinisch und setzt sich körnig zu Boden. Man filtrirt ab und krystallisirt aus heifsem Wasser um. Sie fällt dann beim Erkalten in fein verfilzten Nadelchen aus, die, wie die Analyse ergab, ein halbes Molecul Wasser binden.

1. 0,2292 g gaben 0,4422  $\text{CO}_2$  und 0,0995  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. 0,2348 g „ 0,4539 „ „ 0,1012 „

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
C	52,94	52,64	52,72
H	4,90	4,82	4,77.

Die Lutidindicarbonsäure löst sich sehr schwer in kaltem, reichlich aber in heifsem Wasser. Alkohol und Aether nehmen sehr wenig davon auf. Sie besitzt stark saure Reaction und sauren Geschmack. Das halbe Molecul Krystallwasser hält sie so hartnäckig fest, dafs es ohne partielle Zersetzung der Säure nicht ausgetrieben werden kann. Sie besitzt einen so hohen Schmelzpunkt, dafs er nach den üblichen Methoden nicht bestimmbar ist. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt



sie unter gleichzeitiger Verkohlung und Entwicklung des Geruchs nach Lutidin.

Die Salze der Lutidindicarbonsäure krystallisiren meist gut.

Das *Baryumsalz*,  $C_9H_7O_4NBa + 2H_2O$ , ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird erhalten durch Kochen der heifs gesättigten wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Es scheidet sich beim Eindampfen in harten Krystallkrusten ab und verliert sein Krystallwasser bei  $150^\circ$ .

0,4683 g verloren 0,0449  $H_2O$  und gaben 0,2511  $BaCO_3$ .

	Berechnet für $C_9H_7O_4NBa + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$	9,83	9,58
Ba	87,43	37,28.

Das *Bleisalz*,  $C_9H_7O_4NPb + 2H_2O$ , wird durch Fälln einer Kalisalzlösung mit Bleiacetat oder Nitrat erhalten. Es fällt hierbei zunächst als amorpher flockiger Niederschlag nieder, verwandelt sich aber binnen kurzer Zeit in schöne dicke Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,3682 g verloren bei  $120^\circ$  0,0300  $H_2O$  und gaben 0,1736 Pb.

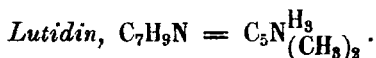
	Berechnet für $C_9H_7O_4NPb + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$	8,25	8,26
Pb	47,44	47,79.

*Chlorwasserstofflutidindicarbonsäure*,  $C_9H_5O_4N, HCl + 2H_2O$ . — Obwohl die Lutidindicarbonsäure wenig basische Eigenschaften besitzt und durch Salzsäure aus ihrem Kalisalz ausgefällt werden kann, geht sie beim Aufkochen mit Salzsäure doch eine gut krystallisirende salzsaure Verbindung ein. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Chlorhydrat in dicken, stark lichtbrechenden Prismen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schon bei  $100^\circ$  verlieren die Krystalle ihr Wasser, zugleich aber auch einen Theil ihrer Salzsäure; bei  $120^\circ$  geht die gesammte Salzsäure fort. Es wurde daher bei letzterer Temperatur der Gesamtverlust bestimmt, wobei vollständig chlorfreie Lutidindicarbonsäure zurückblieb.

1. 0,2241 g gaben 0,1201 AgCl oder 0,0297 Cl.
2. 0,2138 g verloren bei 120° 0,0569 H<sub>2</sub>O + HCl.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N, HCl + 2 H <sub>2</sub> O	Gefunden
Cl	13,64	13,25
HCl + 2 H <sub>2</sub> O	27,10	26,41.

Das lutidindicarbonsaure Kali fällt Quecksilberoxydul- und Silbernitrat sofort voluminös, von denen aber das erstere Salz sich nach einiger Zeit in lange Prismen umsetzt. Quecksilberchlorid wird erst nach langer Zeit als feinkörniger Niederschlag gefällt. Kupfer- und Cadmiumsulfat verursachen beide voluminöse Niederschläge, von denen der erstere nach einiger Zeit, schneller beim Aufkochen, feinkörnig krystallinisch wird, während der Cadmiumniederschlag unter denselben Umständen sich in lange, wasserhelle und stark glänzende Prismen umsetzt. Von den übrigen Metallsalzen giebt nur noch Zinksulfat einen erst beim Kochen reichlich sich ausscheidenden voluminösen Niederschlag und Eisenchlorid eine rothbraune Fällung von anscheinend Eisenhydroxyd. Die Salze der alkalischen Erden werden auch aus sehr concentrirter Lösung nicht gefällt.



Auch die Lutidindicarbonsäure zerfällt glatt im Sinn der Gleichung :



in Kohlendioxyd und die ihr zu Grunde liegende Base, das Lutidin.

Die Darstellungsweise des Lutidins ist dieselbe wie die des Parvolins. Bei der trockenen Destillation von einem Theil Kalisalz mit zwei Theilen Kalk geht das Lutidin als wenig gefärbtes Oel über, das schon bei der ersten Destillation vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 145° siedet.

Dieses Lutidin ist zwar mit keinem der in der Literatur bisher bekannten Lutidine identisch, wohl aber mit der kürzlich von Herrn Epstein im hiesigen Laboratorium aus einer Lutidintricarbonsäure erhaltenen Base \*).

Da die Lutidintricarbonsäure Epstein's in Folge ihrer Bildung zwei Carboxyle an derselben Stelle wie die hier behandelte Dicarbonsäure hatte, das dritte aber sich an der Stelle befand, an welcher bei der Lutidindicarbonsäure früher das Aldehydradical gewesen war, mußten nothwendigerweise beide Basen identisch sein.

Das von mir erhaltene Lutidin stimmte denn auch mit dem Epstein's, welches dieser ausführlich beschreibt, in allen Punkten überein. Es wurde daher nur das Platindoppelsalz analysirt und die Identität der schon im Siedepunkt ( $145^{\circ}$ ) übereinstimmenden Basen durch die Schmelzpunkte des Platindoppelsalzes (bei  $215^{\circ}$ ), des in rhombenförmigen Tafeln krystallisirenden Pikrats (bei  $161^{\circ}$ ) und des prismatische Nadeln bildenden Chromats (bei  $90$  bis  $91^{\circ}$ ) nachgewiesen.

Gelegentlich der von Herrn Epstein ausgeführten Oxydation des aus Lutidintricarbonsäure gewonnenen Lutidins wurde von demselben auch das von mir erhaltene verwandt und dabei ebenfalls Isocinchomeronsäure gewonnen.

Das Platindoppelsalz,  $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$ , fällt sofort bei Zusatz von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als gelber krystallinischer Niederschlag. Es löst sich leicht in heissem Wasser und wird daraus in dicken Prismen erhalten.

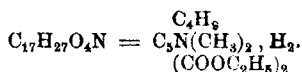
0,2797 g gaben 0,2759  $CO_2$ , 0,0887  $H_2O$  und 0,0866 Pt.

	Berechnet für $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	27,01	26,88
H	3,31	3,52
Pt	31,03	30,96.

---

\*) Ann. Chem. **231**, 17.

## III. Valeraldehyd, Acetessigäther und Ammoniak.

*Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther,*

Obwohl es in einem vorläufig angestelltem Versuch \*) nicht gelungen war, das Valeraldehydammoniak in gleicher Weise wie Acetaldehydammoniak mit Acetessigäther zu condensiren, so gelingt die Vereinigung doch leicht, wenn man den Valeraldehyd als solchen anwendet und die entsprechende Menge Ammoniak in alkoholischer Lösung hinzufügt.

Gemäß der Gleichung :



erhitzt man 90 g (2 Mol.) Acetessigäther, 30 g (1 Mol.) Valeraldehyd mit der entsprechenden Menge (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks mehrere Stunden nach der früher angegebenen Weise.

Der gebildete Körper, der nach Analogie mit den beiden vorher beschriebenen Condensationen einen Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther darstellt, ist wegen seiner ungemein leichten Löslichkeit in Alkohol nur äußerst schwierig durch Krystallisation aus der dicklich gewordenen und schwach gelb gefärbten Reactionsmasse zu isoliren. Man muß das Product wochenlang stehen lassen, ehe eine einigermaßen reichliche Krystallmasse sich abscheidet und auch dann noch lassen sich die klebrigen Mutterlaugen schwer absaugen und der unangenehme Valeriansäuregeruch kaum entfernen. Besser und sofort gelingt die Isolirung des Hydroäthers, wenn man die erkaltete Reactionsmasse unter Zusatz einer geringen Menge Salzsäure etwa in das doppelte Volumen Wasser gießt und längere Zeit energisch mit einem Glasstab umrührt. Die

---

\*) Ann. Chem. **215**, 75.

Masse wird nach einiger Zeit zähflüssig und endlich ganz fest. Man läßt dann am besten noch über Nacht stehen, um die Masse vollkommen erstarren zu lassen und wäscht den grobkörnigen, gelb gefärbten rohen Hydroäther auf dem Filter mit Wasser aus, bis die mitgebildete Valeriansäure möglichst entfernt ist. Der rohe Aether wird dann an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet und entweder aus heissem Petroleumäther, oder aus verdünntem, circa 75 procentigem heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist er rein und schmilzt bei 100°.

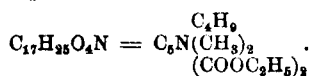
1. 0,1814 g gaben 0,4362 CO<sub>2</sub> und 0,1487 H<sub>2</sub>O.
2. 0,1851 g „ 0,4455 „ „ 0,1476 „
3. 0,2208 g „ 9,5 cbcm N bei 8° und 749 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> N	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	66,02	65,58	65,64	—
H	8,78	8,93	8,85	—
N	4,53	—	—	5,11.

Der Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther bildet aus verdünntem Alkohol oder Petroleumäther krystallisirt lange, flächenreiche Prismen. Er ist vollkommen unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in heissem verdünnten Alkohol und heissem Petroleumäther. In absolutem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ja sogar in Eisessig löst er sich leicht auf. Auch er besitzt noch die Erscheinung der Fluorescenz in geringem Grad.

Die Ausbeute an einmal umkrystallisirtem Hydroäther betrug auch hier etwa 70 pC. der theoretisch berechneten.

*Isobutyllutidindicarbonsäureäther,*



Durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäthers geht auch

dieser Hydroäther in das zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende basische Product, den Isobutylutidindicarbonsäureäther, über, aber ohne dafs wie bei dem Product aus Isobutylaldehyd das Alkoholradical des Aldehyds mit oxydirt würde.

Zu dieser Oxydation verwendet man den rohen Hydroäther, wie er durch Salzsäure abgeschieden worden ist und verfährt nach der früher angegebenen Weise. Gegen Ende der Oxydation mufs man auch hier die alkoholische Lösung sich etwas erwärmen lassen, da sich leicht von mit übergerissener Salpetersäure die salpetersaure Verbindung des Aethers in der Kälte abscheidet. Wenn nach Abblasen des Alkohols eine Probe sich in heifser Salzsäure klar löst, ist die Oxydation beendet. Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbad bis eben die Masse zu schäumen beginnt und fügt eine reichliche Menge verdünnter Salzsäure hinzu. Der gebildete salzsaure Aether ist fast vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in heifsem. Um die bei Anwendung rohen Hydroäthers mitgebildeten nicht basischen Producte zu entfernen, filtrirt man die heifse, überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung möglichst schnell durch ein Faltenfilter. Die schmierigen Producte bleiben auf dem Filter zurück und das klare Filtrat erstarrt dann beim Erkalten vollkommen zu einer asbestartigen, seidenglänzenden Masse, die sich leicht absaugen läfst und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird. Nochmals aus verdünnter heifser Salzsäure umkrystallisirt, ist der salzsaure Aether rein. Der freie Isobutylutidindicarbonsäureäther selbst wird dann durch Natronlauge abgeschieden, mit Aether aufgenommen und mit Kaliumcarbonat gut getrocknet. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt der Dicarbonsäureäther als vollkommen wasserhelles, dickflüssiges Oel zurück, das nach längerem Stehen über Schwefelsäure, um die letzten Spuren des Aethers zu entfernen, der Analyse unterworfen wurde.

0,2579 g gaben 0,6266 CO<sub>2</sub> und 0,1917 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N	Gefunden
C	66,44	66,27
H	8,14	8,26.

Der Isobutylutidindicarbonsäureäther, wie schon erwähnt, ein wasserhelles zähes Oel, besitzt schwachen, nicht unangenehmen Geruch und löst sich gleich allen organischen Säureäthern nicht in Wasser, wohl aber leicht in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Er läßt sich vollkommen unzersetzt destilliren und siedet bei 312 bis 318°. Er besitzt nur schwach basische Eigenschaften und bildet mit den Mineralsäuren meist schwer lösliche Salze, die bei Abwesenheit von freier Säure leicht durch Wasser theilweise zerlegt werden.

Das *salzsaure Salz*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N, HCl, durch Auflösen des Aethers in heißer Salzsäure erhalten, bildet lange Nadeln, die beim Absaugen nicht durch Auswaschen mit Wasser von der adhärenden Salzsäure befreit werden können, da sich hierbei sofort der freie Aether abscheidet. An der Luft oder über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet, verlieren sie jedoch die anhängende Salzsäure und bilden dann eine dem Asbest täuschend ähnliche Masse.

0,3616 g gaben 0,1638 AgCl.

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N, HCl	Gefunden
Cl	11,52	11,23.

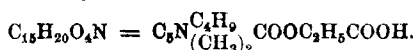
Das *Platindoppelsalz*, (C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, wird durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer schwach salzsauren Lösung des Aethers erhalten. Es fällt erst nach einiger Zeit in vierseitigen, fast würfelförmigen Prismen aus, die sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lassen und bei 207 bis 208° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,2231 g gaben 0,0423 Pt.

	Berechnet für (C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden
Pt	19,00	18,96.

Die Verseifung des Aethers zum Kalisalz der Dicarbonsäure gelang schon beim Parvolindicarbonsäureäther nur schwierig, beim Isobutyllutidindicarbonsäureäther läßt sie sich selbst im geschlossenen Rohr bei 100° nicht durchführen. Kochte man den Aether mit mehr alkoholischer Kalilauge als für zwei Carbäthoxylgruppen berechnet ist, so wurde selbst bei tagelangem Erhitzen am Rückfluschkühler und Digestion des Aethers im geschlossenen Rohr bei 100° nur das Kalisalz der Aethersäure erhalten. Die zweite Carbäthoxylgruppe widersteht der Einwirkung alkoholischer Kalilauge hartnäckig, wird aber leicht angegriffen und vollständig verseift, wenn man das äthersaure Kali in wässriger Lösung einige Zeit kocht.

*Isobutyllutidindicarbonäthersäure,*



Das auf die oben beschriebene Art erhaltene Kalisalz der Aethersäure bleibt vollkommen im Alkohol gelöst. Um es vom überschüssig angewandten Kali zu trennen, führt man auch hier das letztere in kohlen-saures Kali über und trennt beide wie bei der Darstellung des parvolindicarbonsauren Kalis angegeben wurde. Das isobutyllutidindicarbonäthersaure Kali hinterbleibt schliesslich als schwach gelblich gefärbtes, höchst hygroskopisches Krystallpulver.

Zur Darstellung der freien Säure eignet sich am besten das Quecksilberoxydsalz. Es fällt beim Versetzen der Kalisalz-lösung mit Quecksilberchlorid nach kurzer Zeit krystallinisch nieder. Nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff dampft man das Filtrat zuerst auf dem Wasserbad und dann, sobald es sich unter Abscheidung von Oeltropfen zu trüben beginnt, bei 60 bis 70° ein. Die Säure krystallisirt in rosetten-artig vereinigten Prismen aus. Nach nochmaligem Auflösen in warmem Wasser und Eindampfen bei derselben Temperatur ist die Säure rein und schmilzt bei 135°.



0,2113 g gaben 0,4973 CO<sub>2</sub> und 0,1502 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>i</sub>	
C	64,51	64,19
H	7,52	7,90.

Die Isobutylutidindicarbonäthersäure löst sich leicht in kaltem wie heissem Wasser und Alkohol und krystallisirt daraus in langen Prismen. Beim Auflösen in Wasser schmilzt sie schon weit unter der Siedetemperatur und fällt daher auch beim Eindampfen auf dem Wasserbad ölig aus. Sie bindet kein Krystallwasser und schmilzt, wie erwähnt, bei 135° zu einer farblosen Flüssigkeit, die von 230° an sich unter Entwicklung von Kohlensäure zu zersetzen beginnt.

Das äthersaure Kali giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen flockigen, beim Kochen dichter werdenden Niederschlag, der ebenfalls zur Darstellung der freien Säure geeignet ist. Essigsäures Blei giebt einen schmutzig gelbweissen und salpetersaures Silber einen dicken weissen Niederschlag. Salpetersaures Blei fällt gar nicht. Quecksilberchlorid giebt das erwähnte schön krystallinische Quecksilberoxydsalz. Charakteristisch und besonders zur Unterscheidung vom dicarbon-sauren Salz geeignet ist das Quecksilberoxydulsalz. Es fällt bei Zusatz von Quecksilberoxydulnitrat zur Kalisalzlösung als weisser voluminöser Niederschlag nieder, der sich durch Erwärmen löst und beim Erkalten in fein verfilzten langen Nadeln wieder ausfällt. Versucht man es aus Wasser umzu-krystallisiren, oder überhaupt mit Wasser auszuwaschen, so wird es unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt. Die übrigen Metallsalze werden nicht gefällt.

Das Baryumsalz, (C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ba + 5 H<sub>2</sub>O, wird erhalten durch Sättigen einer wässerigen Lösung der Säure mit Baryum-carbonat. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und kry-stallisirt daraus in rhombenfö-migen Blättchen.

0,4101 g verloren bei 120° 0,0468 H<sub>2</sub>O und gaben geglüht 0,1023 BaCO<sub>3</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ba + 5 H <sub>2</sub> O	
Ba	17,38	17,35
H <sub>2</sub> O	11,49	11,41.

Das *Calciumsalz*, (C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Ca + 4 H<sub>2</sub>O, wird wie das Baryumsalz erhalten und krystallisirt in zu Krusten vereinigten dünnen Blättchen.

0,3630 g verloren bei 120° 0,0393 H<sub>2</sub>O und gaben geglüht 0,0223 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Ca + 4 H <sub>2</sub> O	
Ca	5,99	6,14
H <sub>2</sub> O	10,78	10,82.

*Chlorwasserstoffisobutyl lutidindicarbonäthersäure,*

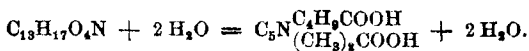
C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, HCl + 2 H<sub>2</sub>O. — Löst man Isobutyl lutidindicarbonäthersäure in heisser Salzsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten die Salzsäureverbindung in dicken flächenreichen, anscheinend monoklinen Prismen aus. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol.

0,3478 g gaben 0,1491 AgCl.

0,3833 g verloren bei 120° 0,0408 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N, HCl + 2 H <sub>2</sub> O	
Cl	10,38	10,58
H <sub>2</sub> O	10,24	10,64.

*Isobutyl lutidindicarbonsäure,*



Man kann, wie schon angeführt, die Isobutyl lutidindicarbonsäure nicht! direct aus dem Aether gewinnen, wohl aber aus der Aethersäure. Man kocht das äthersaure Kali einige Zeit mit concentrirter Kalilauge, stumpft dann auch hier das überschüssige Kali mit Kohlensäure ab, dampft zur Trockene und zieht das gleichfalls in Alkohol leicht lösliche dicarbon-

saure Kalisalz mit siedendem Alkohol aus. Gleich allen diesen Kalisalzen bildet es ein fast rein weisses Krystallmehl, das höchst begierig Wasser anzieht und damit zerfließt.

Zur Darstellung der freien Dicarbonsäure benutzt man zweckmäfsig das Quecksilberoxydulsalz. Es fällt durch Quecksilberoxydulnitrat aus der Kalisalzlösung nach einiger Zeit in kleinen Prismen krystallisirt aus. Es löst sich nicht wie das entsprechende Salz der Aethersäure beim Erhitzen und wird auch nicht beim Auswaschen reducirt. Nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhält man die Säure in Prismen krystallisirt. Nochmals aus Wasser umkrystallisirt ist sie rein und verliert ihr gebundenes Wasser bei  $120^{\circ}$ .

1. 0,2886 g gaben 0,4727  $\text{CO}_2$  und 0,1633  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,6397 g verloren bei  $120^{\circ}$  0,0792  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
C	54,35	54,02	—
H	7,31	7,60	—
$\text{H}_2\text{O}$	12,54	—	12,38.

Die Isobutyllutidindicarbonsäure ist im Gegensatz zur Aethersäure in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter löst sie sich in heissem Wasser. Auch heisser Alkohol nimmt sie leicht auf. Aus Wasser krystallisirt sie beim schnellen Eindampfen in langen Prismen, bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sie sich in bis fast centimetergrossen, allseitig ausgebildeten Krystallen aus, die das Aussehen der Gypskrystalle besitzen. Die wasserfreie Säure bildet ein weisses glanzloses Pulver und schmilzt bei  $273^{\circ}$  unter lebhafter Zersetzung.

Herr Dr. Grünhut hatte die Güte, die krystallographischen Bestimmungen im hiesigen mineralogischen Institut auszuführen und theilte mir Folgendes mit :

Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an und zeigen die Combination  $p(110) \infty P. q(011) P \infty$ . Außerdem tritt  $\infty P \infty$  als Scheinfläche auf, dieselbe entsteht durch oscillatorische Combination der Flächen von  $\infty P$ . Die Messungen ergaben :

$$110 : \bar{1}10 = 142^{\circ}4'$$

$$110 : 011 = 95^{\circ}29'$$

$$011 : 0\bar{1}1 = 97^{\circ}55'.$$

Hieraus ergibt sich folgendes Axenverhältniſs :

$$a : b : c = 0,3541 : 1 : 0,9890.$$

$$\beta = 76^{\circ}5'.$$

Das isobutyllutidindicarbonsaure Kali giebt nur mit den Schwermetallsalzen Niederschläge. Zink-, Cadmium- und Kupfersulfat fallen voluminös. Quecksilberoxydulnitrat giebt das erwähnte schöne Quecksilberoxydulsalz und Quecksilberchlorid nur in sehr concentrirter Lösung einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag. Silbernitrat und Bleinitrat oder Acetat geben starke weisse Fällungen.

Das *Baryumsalz*,  $C_{13}H_{15}O_4NBa + 5H_2O$ , nach der üblichen Weise aus freier Säure und Baryumcarbonat gewonnen, ist in Wasser leicht löslich und daher nur in Krusten krystallisirt zu erhalten.

0,4359 g verloren bei  $150^{\circ}$  0,0834  $H_2O$

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_4NBa + 5H_2O$	
$H_2O$	18,90	19,13

0,3473 g wasserfreies Salz gaben 0,1761  $BaCO_3$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_4NBa$	
Ba	35,49	35,28.

Das *Calciumsalz*,  $C_{13}H_{15}O_4NCa + 3H_2O$ , wird wie das vorige erhalten und bildet kleine, in Wasser leicht lösliche, vierseitige Pyramiden.

0,4343 g verloren bei  $150^{\circ}$  0,0705  $H_2O$  und gaben geüht 0,0678  $CaO$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_4N\text{Ca} + 3H_2O$	
H <sub>2</sub> O	15,74	16,23
Ca	11,66	11,14.

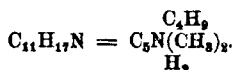
*Chlorwasserstoffisobutylutidindicarbonsäure,*

$C_{11}H_{15}(COOH)_2N, HCl$ . — Gleich allen früher beschriebenen Säuren giebt auch die Isobutylutidindicarbonsäure eine gut krystallisirende Salzsäureverbindung. Die Säure löst sich in heifser Salzsäure viel reichlicher als in Wasser, beim Erkalten fällt dann das gebildete Chlorhydrat als in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich aus. Die fast rhomboëderartigen Krystalle binden kein Krystallwasser und lösen sich auch in heifsem Alkohol leicht.

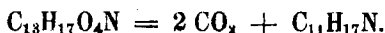
0,4397 g gaben 0,2168 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{17}O_4N, HCl$	
Cl	12,34	12,19.

*Isobutylutidin,*



Analog den früher erhaltenen Dicarbonsäuren liefert auch die Isobutylutidindicarbonsäure beim Erhitzen ihrer Salze mit Kalk die entsprechende Base, das Isobutylutidin :



Die Operation ist genau dieselbe wie bei der Darstellung des Parvolins und Lutidias. Die Base sammelt sich als dunkelbraunes Oel in der Vorlage an und siedet nach dem Trocknen über festem Kalihydrat bei der ersten Destillation innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Bei der zweiten Destillation geht fast die Gesamtmenge zwischen 210 und 213° über, ein Siedepunktsintervall von 3°, das sich auch bei öfter wiederholter Destillation nicht einengen läßt.

Das Isobutylutidin bildet eine farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem, an Veilchen erinnernden Geruch und

intensiv bitterem Geschmack. Es hat das spezifische Gewicht 0,8961 bei 18° gegen Wasser von 18°. Gleich den meisten Pyridinbasen wird es von kaltem Wasser bedeutend leichter aufgenommen als von warmem; die kalt gesättigte Lösung trübt sich sofort bei Erhöhung der Temperatur und scheidet die Base in Oeltropfen aus. Gegenüber dem Parvolin ist aber die Löslichkeit bedeutend geringer. Die wässrige Lösung giebt mit den Metallsalzen keine charakteristischen Niederschläge, sondern meist nur schwache Trübungen. Die Verbindungen der Base mit den Mineralsäuren sind leicht zerfließlich und nicht zum Krystallisiren zu bringen. Mit Pikrinsäure bildet die Base schön gelbe, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 114 bis 115° schmelzen.

Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{11}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$ , fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base sofort als gelber krystallinischer Niederschlag. Es schmilzt bei 208 bis 209° unter Aufschäumen.

1. 0,1738 g gaben 0,2263 CO<sub>2</sub>, 0,0807 H<sub>2</sub>O und 0,0453 Pt.
2. 0,2443 g gaben 0,0642 Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden	
		1.	2.
C	35,61	35,51	—
H	4,89	5,17	—
Pt	26,39	26,14	26,28.

Das *Dichromat*,  $(C_{11}H_{17}N)_2H_2Cr_2O_7$ , fällt bei Zusatz von Chromsäure zur wässrigen Lösung der Base nicht sofort aus. Nach einiger Zeit und besonders beim Reiben der Gefäßswand mit einem Glasstab entsteht aber ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von gelben Blättchen, die sich leicht in siedendem Wasser wieder auflösen. Ein Schmelzen des Körpers ist nicht zu beobachten, da sich die Verbindung allmählich schwärzt und zersetzt.

0,2432 g gaben 0,0686 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Berechnet für (C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Gefunden
Cr	19,23	19,34.

#### IV. Acrolein, Acetessigäther und Ammoniak.

Der Versuch, Acrolein in gleicher Weise mit Acetessigäther zu condensiren, wie es mit den übrigen Aldehyden geschehen war, gelang trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen in keiner Weise.

Mochte das Gemenge von Acetessigäther, Acrolein und Ammoniak in der üblichen Weise am Rückflusskühler erhitzt, mochte es im geschlossenen Rohr bei 100° digerirt werden, oder sich in der Kälte selbst überlassen bleiben, nie war trotz monatelangen Stehens über Schwefelsäure ein festes Reactionsproduct zu erlangen. Der Acetessigäther war stets nahezu in der angewandten Menge wiederzugewinnen und eine directe Oxydation mit salpetriger Säure führte nur zu geringen Mengen basischer Producte, die den charakteristischen Geruch des Acroleinammoniaks besaßen.

#### V. Aldehydammoniak und Benzoylessigäther.

Die Untersuchungen Baeyer's und Perkin's\*) haben zwar zwischen Benzoylessigäther und Acetessigäther manchen Parallelismus, aber auch manche Verschiedenheit im Verhalten nachgewiesen. Es war daher nicht vorauszusehen, ob der Benzoylessigäther mit Aldehyden und Ammoniak Pyridinderivate geben würde oder nicht. Das Experiment hat in negativem Sinn entschieden.

Der Benzoylessigäther wurde nach den ausführlichen Angaben Perkin's\*\*) dargestellt.

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2128.

\*\*) Perkin, Untersuchungen über die Benzoylessigsäure. Habilitationsschrift, München.

12,5 g (2 Mol.) Benzoylessigäther wurden mit 2 g (1 Mol.) Aldehydammoniak, in wenig Alkohol gelöst, erhitzt. Es entweichen Ströme von Ammoniak und die Masse färbt sich vorübergehend dunkel. Das Eintreten einer besonderen Reaction ist nicht zu beobachten. Nachdem die Masse einige Zeit gekocht hatte und kein Ammoniakgeruch mehr auftrat, liefs man über Schwefelsäure stehen, bis die ganze Masse erstarrt war. Später wurde beobachtet, dafs das Erhitzen vollständig irrelevant ist und derselbe Körper durch blofses Stehen des Gemenges sich bildet. Die entstandene feste Masse löst sich überaus leicht in heifsem Alkohol und fällt beim Erkalten schön krystallisirt wieder aus. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist der Körper rein und schmilzt constant bei  $82^{\circ}$ . Er erwies sich bei der Analyse als vollständig stickstofffrei.

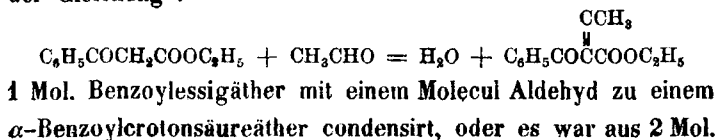
1. 0,1583 g gaben 0,4055  $\text{CO}_2$  und 0,0889  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. 0,1807 g " 0,4617 " " 0,1055 "

	1.	2.
oder C	69,87 pC.	69,68 pC.
H	6,24 "	6,47 "

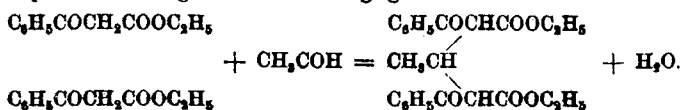
Da der Körper keinen Stickstoff enthielt, also nicht in die Reihe der Pyridinderivate gehörte, war die Reaction, wie schon aus der lebhaften Ammoniakentwicklung geschlossen werden konnte, nicht in dem erwarteten Sinn verlaufen, der Benzoylessigäther ist also unfähig, sich mit Aldehydammoniak zu Pyridinderivaten zu condensiren.

Der gebildete Körper ist wahrscheinlich durch Condensation von Benzoylessigäther mit Aldehyd entstanden. Es lagen hier zwei Möglichkeiten vor : entweder hatte sich gemäß der Gleichung :





Benzoylessigäther je ein Methylenwasserstoffatom mit dem Sauerstoffatom des Aldehyds als Wasser ausgetreten und der Körper nach folgender Gleichung gebildet worden :



Die Analysenresultate stimmen in der That gut mit dem der letzteren Gleichung entsprechenden Product  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$  überein, wogegen ein Körper von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ , nach der ersteren Gleichung entstanden, über ein Procent Kohlenstoff mehr erfordert.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$
		1.	1.	
C	71,56	69,87	69,68	70,24
H	6,42	6,24	6,47	6,34.

Dafs die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$  auf Grund der Analyse allein nicht als festgestellt angesehen werden kann, ist einleuchtend, aber sie wird dadurch gestützt, dafs es mir nicht gelang, von dem Körper ein Bromadditionsproduct zu erhalten, was von einem Körper, der nach der ersteren Gleichung gebildet worden wäre, unter Lösung der Doppelbindung doch zu erwarten war. Der Körper ist hiernach unzweifelhaft als Aethylidendibenzoylessigäther zu betrachten und gleicht in seinen Eigenschaften überaus den vollkommen analog constituirten Körpern, die in allerneuster Zeit von Buchner und Curtius\*) durch Einwirkung von Aldehyden auf Diazoessigäther und von Hantzsch\*\*) gelegentlich der Anwendung organischer Ammoniake bei der Pyridinsynthese erhalten wurden. Mit dem Benzylidendiacetessigäther Hantzsch's theilt er zwei bemerkenswerthe Eigenschaften. Erstens läfst

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 118, 2371.

\*\*) Dasselbst 118, 2579.

er sich auf keine Weise durch nachherige Einwirkung von Ammoniak in ein Pyridinderivat überführen und zweitens scheint seine Bildung an die Gegenwart von Ammoniak gebunden zu sein, denn alle Versuche, Aethylidendibenzoylessigäther direct aus Aldehyd und Benzoylessigäther ohne Gegenwart von Ammoniak zu erhalten, waren vergeblich.

Die Resultatlosigkeit des Versuchs, mit Benzoylessigäther Pyridinderivate zu erhalten, gab Veranlassung, zu untersuchen, ob der Benzoylessigäther fähig sei, sich gleich dem Acetessigäther für sich allein durch Schwefelsäure zu condensiren.

Der Versuch wurde vorgenommen, wie ihn Hantzsch \*) für den Acetessigäther beschreibt. Allein bei wochenlangem, ja monatelangem Stehen von einem Theil Benzoylessigäther und zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure konnte nie ein anderes Product isolirt werden als Benzoylessigsäure, die durch den Schmelzpunkt von  $90^{\circ}$  leicht zu erkennen war. Es hatte daher lediglich Verseifung des Aethers zur Säure stattgefunden und damit war von Neuem bewiesen, daß die Reactionsfähigkeit des Benzoylessigäthers ganz bedeutend hinter der des Acetessigäthers zurücksteht.

---

Die vorliegende Untersuchung hat dargethan, daß die ursprüngliche Reaction, aus Acetessigäther und Aldehyd-ammoniak zu Pyridinbasen zu gelangen, in der Reihe der Fettaldehyde von der Formel  $C_nH_{2n}O$  wohl eine allgemeine genannt werden darf. Die aus Propylaldehyd, Isobutylaldehyd und Valeraldehyd auf diese Weise gewonnenen Körper besitzen im Wesentlichen alle die schon am Hydrocollidindicarbonsäureäther charakterisirten Eigenschaften, unterscheiden sich aber von diesem durch ihre zunehmende Löslichkeit und abnehmende Krystallisationsfähigkeit. Bei der Oxydation mit salpe-

---

\*) Hantzsch, Ann. Chem. **222**, 1 bis 46.

triger Säure geben die aus Propylaldehyd und Valeraldehyd gewonnenen Hydroäther genau die erwarteten basischen Dicarbonsäureäther und schliesslich die entsprechenden Basen selbst, der aus Isobutylaldehyd erhaltene Körper hingegen liefert merkwürdigerweise, abweichend hiervon, Lutidindicarbonsäureäther und als Endproduct Lutidin.

Auf das Acrolein ist die Synthese nicht anwendbar und Benzoylessigäther, an Stelle des Acetessigäthers gesetzt, giebt zwar ein Condensationsproduct mit Aldehyd, ist aber unvernünftig, Pyridinderivate zu liefern.

Die unter I. bis IV. gewonnenen Pyridinderivate entsprechen natürlich hinsichtlich ihrer Constitution genau den bisher nach derselben Synthese dargestellten Verbindungen. Da in diesen nunmehr die relative Stellung aller in den Pyridinring eingetretenen Radicale sicher ermittelt ist\*), so ist hiernach das von mir erhaltene Lutidin  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin, das synthetische Parvolin resp. Isobutylutidin aber  $\gamma$ -Aethyl- resp.  $\gamma$ -Isobutyl- $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin. Die bei der Synthese zunächst entstehenden Säurederivate enthalten die beiden Carboxyle in der  $\beta\beta'$ -Stellung zum Stickstoff.

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1744 und Ann. Chem. 221, 32.

---