

Um den eventuellen Einfluss des Hydroxyls auf den Gang der Reaction kennen zu lernen, wurden Kuppelungen mit Glykolsäure, Milchsäure und Mandelsäure vorgenommen: der zuerst genannte Körper lieferte dabei eine Substanz, welche den früher beschriebenen¹⁾ Einwirkungsproducten von Diazoniumchlorid auf Halogenessigsäuren äusserst ähnlich ist.

Das Condensationsproduct von Diazoniumchlorid mit Santonsäure sei vorläufig als »Disazosantonsäure« bezeichnet.

Schliesslich sei erwähnt, dass es unter besonderen Cautelen auch gelang, das Santonin bezw. die Santoninsäure mit dem Diazoniumchlorid des Anilins zu verketten; die Eigenschaften²⁾ dieses Körpers weichen aber von denjenigen des oben beschriebenen ab.

Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist, die Fachgenossen zu bitten, dies neue Arbeitsgebiet in den angedeuteten Richtungen mir und meinen Mitarbeitern für einige Zeit zu überlassen.

271. G. Errera: Condensationsproducte aus Acetondicarbonsäureester und Orthoameisensäureester.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Orthoameisensäureester auf β -Ketonsäureester hat Claisen³⁾ gezeigt, dass dieselbe in doppelter Weise verlaufen kann. Mit Acetylchlorid als Condensationsmittel tauscht der Orthoameisensäureester zwei seiner Aethoxylgruppen gegen den Carbonylsauerstoff aus; bei Anwendung von Essigsäureanhydrid reagirt der Orthoameisensäureester mit dem Methyl des Ketonsäureesters, indem unter Austritt von zwei Alkoholmolekülen ein Oxymethylenderivat entsteht.

Die erste Reaction hat Claisen⁴⁾ schon auf den Acetondicarbonsäureester angewandt, die zweite nicht, und es schien mir interessant, sie bei dieser Verbindung, die zwei reactionsfähige Methylengruppen enthält, zu prüfen. Obgleich es mir noch nicht gelingen wollte, die primär entstehenden Reactionsproducte zu isoliren, so sprechen doch die Verbindungen, die aus ihnen unter Einwirkung von Ammoniak entstehen, für die Auffassung, dass der erste Vorgang bei der Einwir-

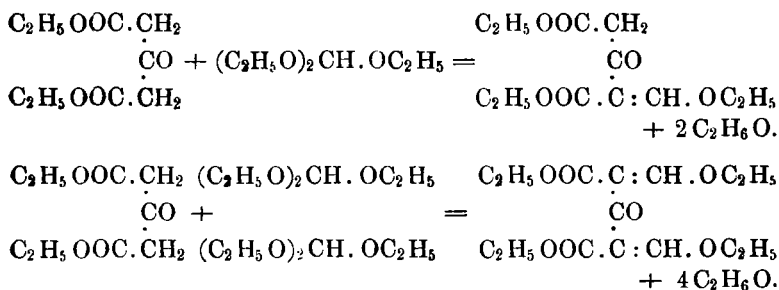
¹⁾ E. Wedekind, diese Berichte 30, 2996.

²⁾ z. B. Schmp. 112—114°.

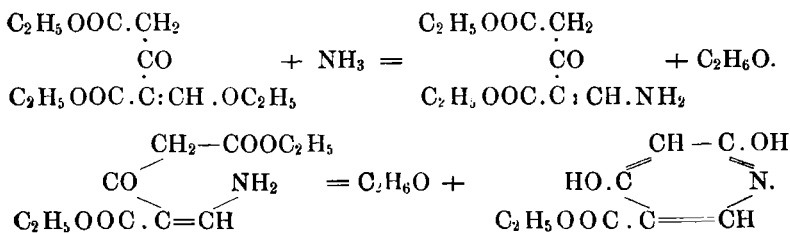
³⁾ Ann. d. Chem. 297, 1.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 1005.

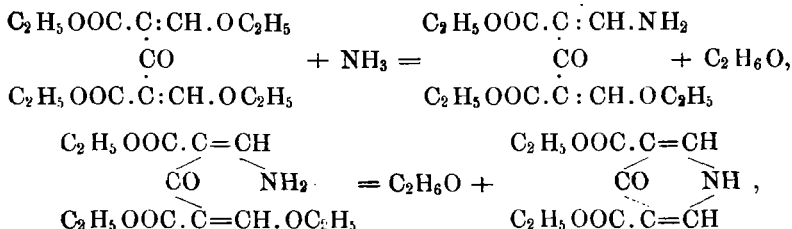
kung von Orthoameisensäureester auf den Acetondicarbonsäureester durch die folgenden Gleichungen auszudrücken sei:



Durch Ammoniak verwandelt sich der Aethoxymethylenacetondicarbonsäureester in den 2.4-Dioxy pyridin-5-carbonsäureester unter wahrscheinlicher Zwischenbildung des Amidomethylenacetondicarbonsäureesters und nachfolgender Ringschliessung mit Alkoholabspaltung:



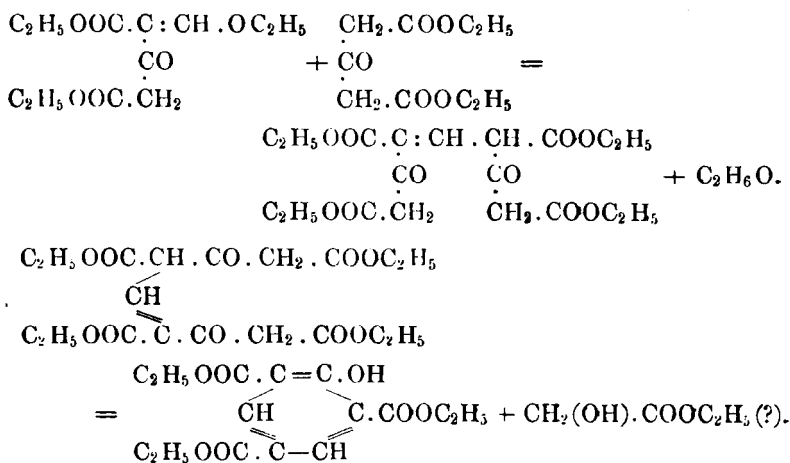
In entsprechender Weise entsteht aus dem Diäthoxymethylenacetondicarbonsäureester der 4-Pyridon-3.5-dicarbonsäureester, indem die Alkoholabspaltung, wie später gezeigt wird, zwischen den zwei Aethoxymethylengruppen, und nicht zwischen einer Aethoxymethylen- und einer Carbäthoxyl-Gruppe, gemäss den Gleichungen:



stattfindet.

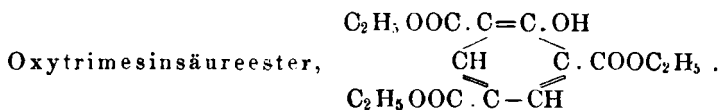
Endlich wirkt der Aethoxymethylenacetondicarbonsäureester auf ein Molekül Acetondicarbonsäureester ein unter Bildung von Methenyl-bis-acetondicarbonsäureester, einem 1,5-Diketon. Aus diesem nicht isolirten Zwischenproduct entsteht unter innerer Condensation

und Abspaltung der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, vielleicht in Gestalt von Glykolsäureester, der Oxytrimesinsäureester:



Experimenteller Theil.

Je 50 g Acetondicarbonsäureester (ein Molekül), 51 g Essigsäureanhydrid (zwei Moleküle) und 37 g Orthoameisensäureester (ein Molekül) lässt man in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben etwa eine Stunde lang sieden, wobei das Gemisch sich dunkelroth färbt. Sofort nach dem Erhitzen wird Alles unter 120° Siedende abdestillirt, und der erkaltete Rückstand mit concentrirtem wässrigem Ammoniak versetzt. Unter freiwilliger Erwärmung erfolgt beinahe vollständige Auflösung, und kurz darauf beginnt die Abscheidung einer gelben Substanz bis zur Bildung eines dicken Breies. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag von den Mutterlaugen getrennt, in Wasser vertheilt und mit Salzsäure versetzt. Der entstehende röthliche Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt, wobei er sich in zwei Verbindungen theilt, von denen eine sehr leicht, die andere schwer löslich ist.



Die leicht in Benzol lösliche Substanz bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als röthlicher Syrup zurück, der beim Erkalten fest wird. Durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Alkohol erhält man weisse Nadeln, die bei 83° schmelzen und deren Zusammen-

setzung, Molekulargewicht (in Benzollösung nach der Siedemethode bestimmt) und sämtliche anderen Eigenschaften keinen Zweifel zulassen, dass die Verbindung identisch ist mit dem Oxytrimesinsäureester, den Ost¹⁾ auf anderem Wege darstellte.

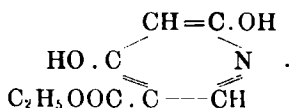
$C_{15}H_{18}O_7$. Ber. C 58.06, H 5.81, M.-G. 310.
Gef. » 58.49, 58.13, 58.17, » 5.89, 5.94, 5.86, » 304.

Beim Kochen des Esters mit Kalilauge und beim Fällen der nicht zu sehr verdünnten Lösung mit Salzsäure, entsteht ein saures Kaliumsalz der Oxytrimesinsäure, in Wasser und Alkohol löslich, das aus alkoholhaltigem Wasser in langen, faserigen, weissen Nadeln krystallisiert. Die bei 130° getrocknete Substanz gab folgende Analysenzahlen:

$C_9H_5KO_7$. Ber. C 40.91, H 1.90, K 14.77.
Gef. » 40.81, » 2.12, » 14.76.

Derselbe Oxytrimesinsäureester bildet sich, ohne Ammoniaksalz, beim Destilliren des Rohproductes, entstanden aus der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Gemisch der beiden Ester, unter vermindertem Druck. Unter bedeutender Gasentwicklung und Schwarzfärbung des schmierigen Rückstandes sammelt sich in der Vorlage eine bei über 250° destillirende Flüssigkeit, aus der Krystalle des Oxytrimesinsäureester sich absetzen.

2.4-Dioxy pyridin-5-carbonsäureester (Dioxynicotinsäureester),



Die schwer in Benzol lösliche Substanz wird aus Alkohol und aus kochendem Wasser unter Knochenkohlezusatz umkrystallisiert. Aus Wasser scheidet sie sich in glänzenden, flachen, weissen Nadeln, aus Alkohol in kürzeren Krystallen, aus Benzol in kleinen Blättchen ab, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

$C_8H_9NO_4$. Ber. C 52.46, H 4.92, N 7.65.
Gef. » 52.70, » 5.11, » 7.69.

Der Ester ist wenig in Benzol und Wasser, leichter in Alkohol löslich; in concentrirten Säuren und auch in verdünnten Basen löst er sich unter Bildung der entsprechenden Salze. Die Salze mit Säuren sind unbeständig und werden von viel Wasser unter Abscheidung des Esters zersetzt.

Die Baryumverbindung, $(C_8H_9NO_4)_2Ba + 6H_2O$, wird aus einer Lösung des Esters in ammoniakhaltigem Wasser durch Baryumchlorid gefällt. Gewaschen und vorsichtig in warmem Wasser aufgenommen (bei längerem Kochen zersetzt sie sich), scheidet sie sich

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 14, 97.

in Gestalt eines krystallinischen flockigen Niederschlages aus. Die lufttrockne Substanz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, welche sie bei 150° verliert.

$(C_8H_9NO_4)_2Ba + 6H_2O$. Ber. Ba 22.50, H_2O 17.73.

Gef. » 22.47, » 17.37.

Während der 4.6-Dioxypicolincarbonsäureester nach Knoevenagel¹⁾ Hydroxylamin gegenüber sich als ein Diketon verhält, da er ein Dioxim bildet, reagirt der Dioxynicotinsäureester dagegen nicht unter denselben Umständen.

Die wässrige Lösung des Esters giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine braunrothe Färbung.

Monoacetylverbindung, $C_5H_3NO_2(C_2H_5O)(COOC_2H_5)$.

Dieselbe entsteht beim Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid und Verjagen des überschüssigen Anhydrids auf dem Oelbade bei 150 — 160° . Der Rückstand erstarrt zu einer harten, faserigen, krystallinischen Masse, die zuerst aus Benzol, dann aus Alkohol umkrystallisirt wird.

$C_{10}H_{11}NO_5$. Ber. C 53.33, H 4.89, N 6.22.

Gef. » 53.36, » 5.13, » 6.11.

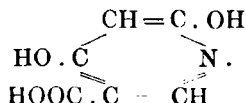
Der Monoacetyldioxynicotinsäureester krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen, flachen Nadeln, aus Benzol, in welchem er schwer löslich ist, in kleinen dicken Krystallen; er schmilzt bei 147 — 148° , wird von kochendem Wasser gelöst und langsam verseift; die Verseifung findet sofort beim Lösen in wässrigem Ammoniak und beim Fällen mit Säuren statt. Ein Diacetylderivat darzustellen, ist mir nicht geglückt.

Monobromverbindung, $C_5H_3BrNO_2 \cdot COOC_2H_5$.

Aus einer wässrigen kalten Lösung des Esters schlägt Bromwasser eine weisse Substanz nieder. Man beseitigt mit einigen Tropfen von einer Lösung schwefliger Säure das überschüssige Brom, filtrirt und krystallisirt aus Weingeist. Weisse derbe Nadeln, die am Licht sich gelb färben, im Capillarrohr erhitzt, sich unter Schwärzung bei etwa 225° zersetzen, ohne zu schmelzen; in Wasser, Benzol, Ligroin unlöslich, werden sie von wässrigen Alkalien leicht aufgenommen.

$C_5H_3BrNO_4$. Ber. Br 30.53. Gef. Br 30.62.

2.4-Dioxypyridin-5-carbonsäure (Dioxynicotinsäure),



Zur Gewinnung dieser Säure kocht man einige Minuten lang eine wässrig-alkalische Lösung des entsprechenden Esters. Mit Salzsäure

¹⁾ Diese Berichte 31, 771.

fällt ein fast farbloser, in gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren kaum löslicher Niederschlag, welcher aber aus viel siedendem Wasser in Gestalt äusserst feiner mikroskopischer Nadeln krystallisirt. Von concentrirter Schwefelsäure wird er gelöst und aus dieser Lösung von Wasser unzersetzt gefällt. Er schmilzt bei etwa 310° .

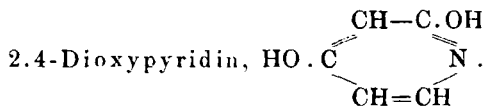
$C_6H_5NO_4$. Ber. C 46.45, H 3.23, N 9.03.

Gef. » 46.64, » 3.44, » 8.76.

Aus einer wässrig-ammoniakalischen, durch Kochen vom überschüssigen Ammoniak befreiten Lösung fällt Silbernitrat ein weisses Salz, welches abgesaugt, mit Wasser und Weingeist gewaschen, in Alkohol vertheilt und mit Aethyljodid gekocht, den Ester wieder herstellt. Die Esterificirung durch Alkohol und Salzsäure wollte mir nicht gelingen, wahrscheinlich der Unlöslichkeit der Säure wegen.

Die Monobromverbindung, $C_5H_3BrNO_2 \cdot COOH$, entsteht aus dem entsprechenden Ester durch Verseifung mit wässrigen Alkalien. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol leichter löslich, und scheidet sich daraus als ein krystallinisches Pulver ab. Im Capillarrohr erhitzt, verkohlt sie bei etwa 250° , ohne zu schmelzen.

$C_5H_3BrNO_4$. Ber. Br 34.19. Gef. Br 34.14.



Die Base wird leicht und in theoretischer Ausbeute durch Erhitzen der Dioxynicotinsäure resp. deren Ester mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr erhalten. Je 2 g des Esters, in 7–8 ccm starker Salzsäure gelöst, werden in ein Einschmelzrohr eingeschlossen und zwei Stunden lang bei etwa 160° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man die Säure in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages abgeschieden; die Rohre werden geöffnet, um das Aethylchlorid entweichen zu lassen, wieder zugeschmolzen und nunmehr einige Stunden bei $190-200^{\circ}$ erhitzt. Selbstverständlich erhitzt man, wenn man von der Säure statt von dem Ester ausgeht, sofort auf die höhere Temperatur. Beim Oeffnen der Rohre entweicht Kohlensäure, und die klar gewordene und ungefärbte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft. Der syrupdicke, noch überschüssige Salzsäure enthaltende Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniakwasser genau neutralisirt. Die saure Reaction auf Lakmus verschwindet, sobald das Chlorhydrat der Base vollständig zersetzt ist. Die Base scheidet sich als sandiges krystallinisches Pulver aus und wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

$C_5H_3NO_2$. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 53.86, » 4.74, » 12.41.

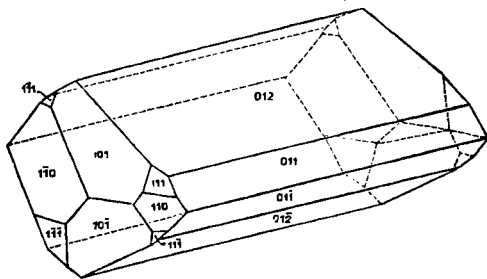
Das 2.4-Dioxypyridin schmilzt unter Zersetzung bei 260–265°, scheidet sich aus Wasser in grossen weissen, undurchsichtigen, aus Alkohol in glänzenden durchsichtigen Krystallen ab. deren Messung Hr. Prof. La Valle übernommen hat, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche. Die Resultate, welche er mir gütigst mittheilte, sind die folgenden:

Krystallsystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0.61340 : 1 : 1.29473.$$

Beobachtete Formen und Combinationen

$$\{110\}, \{120\}, \{011\}, \\ \{101\}, \{111\}.$$



Winkel	Gemessen		Berechnet	N
	Grenzwerte	Mittelwerthe		
101 : 10 $\bar{1}$	50° 40' – 50° 44'	50° 42'	—	2
110 : 110	63° 2' – 63° 5'	63° 3'	—	2
110 : 011	65° 21' – 65° 37'	65° 30'	65° 33' 20"	4
101 : 011	74° 37' – 75° 10'	74° 56'	74° 49' 42"	4
012 : 011	19° 16' – 19° 24'	19° 23'	19° 24' 5"	4
111 : 101	—	22° 2'	21° 59' 28"	1
111 : 110	28° 35' – 28° 37'	28° 36'	29° — 4"	2
011 : 01 $\bar{1}$	75° 7' – 75° 27'	75° 17'	75° 21' 44"	2

»Die Krystalle sind immer nach der Axe \times gewachsen und einige tafelförmig nach $\{011\}$. Alle zeigen gut entwickelt die Terminalflächen, $\{110\}$, $\{101\}$, schlecht entwickelt aber die Pyramidentflächen $\{111\}$. Die, die Prismenzone parallel der Axe \times bildenden Flächen zeigen fast immer mehrfache Bilder. Die Kleinheit der Kryställchen gestattete nicht, die optischen Beobachtungen zu ergänzen.«

Die Base ist sehr wenig in kaltem Wasser und Alkohol löslich, fast garnicht in Aether; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung, fällt nicht durch Platinchlorid. Dampft man eine Lösung von Dioxypyridin in Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine weisse, strahlige, krystallinische Masse des in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzsäuresalzes.

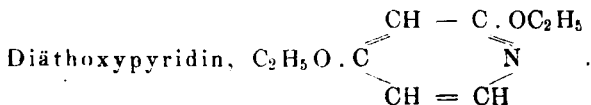
Dibromdioxypyridin, $C_5H_3Br_2NO_2$.

Diese Verbindung entsteht beim Versetzen einer wässrigen kalten Lösung des Dioxypyridins mit Bromwasser und beim Beseitigen des

überschüssigen Broms durch schweflige Säure. Langsam scheidet sich eine weisse Fällung aus, die man aus siedendem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. Man erhält im ersten Falle weisse Nadeln, im zweiten harte kleine Prismen, deren Analyse ergab:

$C_5H_3Br_2NO_2$. Ber. Br 59.48. Gef. Br 59.11.

Das Dibromdioxypyridin löst sich in kaltem Wasser kaum, leichter in warmem und in Alkohol. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch Säuren gefällt und ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich. Eine sehr charakteristische Fällung wird durch Silbernitrat in einer warmen wässrigen Lösung der Substanz hervorgerufen; langsam scheiden sich schimmernde weisse, in Ammoniakflüssigkeit und Salpetersäure leicht lösliche Blättchen aus, deren Salpetersäurelösungen beim Kochen unter Abscheidung einer gelben Substanz, wahrscheinlich Bromsilber, sich zersetzen. Das Dibromdioxypyridin färbt sich, im Capillarrohr erhitzt, bei etwa 225^0 und ist bei 240^0 vollständig in eine schwarze Masse umgewandelt.



Dioxypyridin wird in einer bimolekularen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und geschüttelt, bis der anfänglich braune, silberoxydhaltige Niederschlag fast weiss geworden ist. Das Silbersalz wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, über Nacht mit Alkohol und überschüssigem Jodäthyl stehen gelassen und zuletzt auf dem Wasserbade eine Stunde lang gekocht. Die Flüssigkeit wird filtrirt, mit Salzsäure stark angesäuert und auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Der syrupdicke Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Kalilauge versetzt, die eine ölige Scheidung hervorruft, und mit Wasserdampf destillirt. Das wässrige Destillat mit den übergegangenen, schweren, öligen Tropfen wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kaliumhydratstücken getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand rectificirt. Die ganze Menge destillirte bei etwa $230-232^0$ und gab folgende Analysenzahlen:

$C_9H_{13}NO_2$. Ber. C 64.67, H 7.78, N 8.38.

Gef. » 64.93, » 7.99, » 8.32.

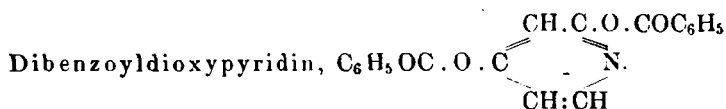
Die Base besitzt intensiven Pyridingeruch, ist sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig, schwerer als Wasser; beim Eindampfen mit Salzsäure hinterbleibt kein festes Salz.

Das Platindoppelsalz fällt durch Platinchlorid aus der alkoholischen Lösung der Base als Niederschlag, der aus Weingeist in orangefarbenen Nadeln krystallisirt.

Die Quecksilberchloridverbindung krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in weissen Nadeln, die bei 167° schmelzen und nach der Base riechen.

Der Mangel an Substanz erlaubte mir nicht, die Spaltungsproducte der Base zu untersuchen, jedoch lassen ihre Eigenschaften kaum einen Zweifel, dass in ihr der Sauerstoffäther vorliegt. Man vergleiche die zwei Aether des α -Oxypyridins (α -Pyridon)¹⁾.

Der einzige Versuch, den Stickstoffäther einer tautomeren Form des Dioxypyridins darzustellen, ist mir nicht gelungen. Ein Gramm der Base im Einschmelzrohr mit überschüssigem Jodäthyl auf etwa 200° erhitzt, gab nur eine braune, jodhaltige Schmiere.



Die Verbindung entsteht beim Schütteln einer schwach alkalischen Lösung des Dioxypyridins in Kalilauge mit überschüssigem Benzoylchlorid. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. Glänzende, in Wasser, Basen und Säuren unlösliche, in Weingeist leicht lösliche Blättchen, die bei 103° schmelzen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.59.

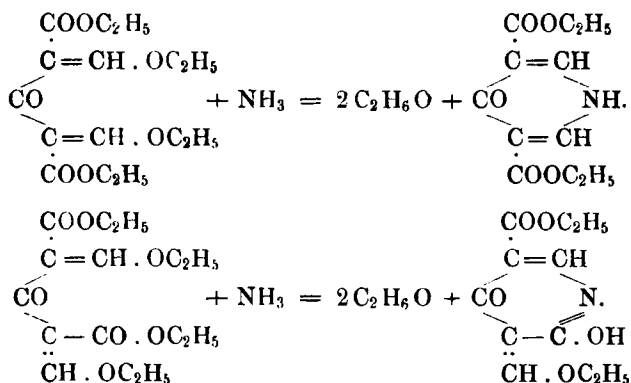


20 g Acetondicarbonsäureester (1 Molekül), 30 g Orthoameisensäureester (2 Moleküle) und 41 g Essigsäureanhydrid (4 Moleküle) wurden unter Rückfluss etwa eine Stunde gekocht; darauf wird alles, was unter 140° siedet, abdestillirt und der erkaltete Rückstand mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Die ausgeschiedene Masse bestand aus dem schon beschriebenen Gemisch der Ammoniumverbindungen von Oxotrimessinsäureester und Dioxynicotinsäureester. Aus der auf dem Wasserbade stark eingedunsteten Mutterlauge bildete sich beim Erkalten ein brauner krystallinischer Niederschlag, welcher mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus viel siedendem Weingeist unter Knochenkohlezusatz wiederholt umkrystallisirt wurde. Man erhielt so ca. 1 g einer in silberglänzenden flachen Nadeln krystallisirenden Substanz, welche bei der Analyse die folgenden Werthe ergab.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$. Ber. C 55.23, H 5.44, N 5.86.
Gef. » 55.21, » 5.65, » 5.80.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3144.

Nach der empirischen Formel ist die neue Substanz aus Diäthoxymethylenacetondicarbonsäureester und Ammoniak durch die Abspaltung zweier Alkoholmoleküle entstanden. Je nachdem die Alkoholabspaltung zwischen zwei Aethoxymethylengruppen oder zwischen einer Carboxäthyl- und einer Aethoxymethylen-Gruppe stattfindet¹⁾, erhält man für die Verbindung $C_{11}H_{12}NO_5$ die Constitutionsformel des Diäthylesters einer 4-Pyridon-3.5-dicarbonsäure oder einer 4.6-Di-oxypyridin-5-oxymethylen-3-carbonsäure gemäss den Gleichungen:



Die Reaction verläuft, wie später gezeigt wird, nach dem ersten Schema; demnach ist die neue Verbindung als ein γ -Pyridonderivat aufzufassen. Der 4-Pyridon-3.5-dicarbonsäureester schmilzt, rasch erhitzt, bei 251° , ist in Wasser und Benzol nicht, in Alkohol schwer, in Alkalien und starken Säuren leicht löslich; aus den sauren Lösungen wird er durch Wasser gefällt.

Wenn man den Ester im Einschmelzrohr mit starker Salzsäure einige Stunden auf 165° erhitzt, beobachtet man nach dem Erkalten die Bildung grösserer durchsichtiger Krystalle, die, aus der sauren Flüssigkeit herausgenommen und der Luft ausgesetzt oder mit Wasser benetzt, sofort undurchsichtig und porzellanartig werden. Die neue Verbindung, die aus Mangel an Substanz nicht analysirt werden konnte, aber vermuthlich die dem Ester entsprechende freie Säure ist, ist in warmem Wasser wenig, in kaltem kaum löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Farbreaction und schmilzt bei etwa 315° unter Braunfärbung und Kohlensäureentwicklung. Dieselbe Säure entsteht in Gestalt eines krystallinischen Pulvers beim Kochen des Esters mit Kalilauge und Fälen mit Salzsäure.

¹⁾ Alkoholabspaltung zwischen zwei Carboxäthylgruppen ist a priori sehr unwahrscheinlich.

Beim Erhitzen der Säure mit starker Salzsäure während einiger Stunden auf etwa 210—215° im Einschmelzrohr erfolgt klare Lösung. Beim Oeffnen des Rohrs bemerkt man Kohlensäure-Entwicklung, und die Flüssigkeit hinterlässt, in einem Uhrglas auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, farblose Nadeln eines Chlorhydrats. Die Base wird aus dem Salzsäuresalz durch Versetzen mit Sodalösung, Eindampfen bis zur Trockne und Extrahiren mit absolutem Alkohol in Freiheit gesetzt.

Durch Lösen in Wasser und freiwilliges Verdunstenlassen hinterbleibt die Base als eine krystallinische Masse, Schmp. 63°, die im Vacuum über Schwefelsäure efflorescirt, dann bei 115—120° und nach dem Waschen mit siedendem Aether bei 139—140° schmilzt. Die Base ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Chloroform löslich; mit Bromwasser versetzt, giebt sie einen in glänzenden Schuppen krystallisirenden Niederschlag, der oberhalb 300° verkohlt, ohne zu schmelzen; die nicht zu starken wässrigen Lösungen werden von Quecksilber- und Platin-Chlorid nicht gefällt.

Die sämtlichen Eigenschaften, der Schmelzpunkt der anhydrischen Base ausgenommen, treffen mit denen des γ -Pyridons zusammen; wenn man jedoch bedenkt, dass Lerch¹⁾ 94—95° als Schmelzpunkt des γ -Pyridons angiebt, den Haitinger und Lieben²⁾ bei 148° feststellten, ist kaum ein Zweifel, dass der mangelhaften Reinheit des von mir dargestellten Productes der Unterschied zuzuschreiben ist. Der ursprüngliche Ester ist also als γ -Pyridondicarbonsäureester aufzufassen, während aus einem Dioxypyridinäthoxymethylencarbonsäureester das 2,4-Dioxypyridin hätte erhalten werden müssen. Ich gedenke jedoch die Structurformel des Esters mit der Analyse der Base besser festzustellen, sobald ich über eine grössere Menge von Substanz verfügen werde.

Die Versuche, um die primär entstehenden Producte der Reaction zwischen Orthoameisensäureester und Acetondicarbonsäureester resp. einige Derivate des letzteren zu isoliren, werden fortgesetzt.

Messina. Universitätslaboratorium. Juni 1898.

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 5, 367.

²⁾ Ibid. 6, 279.