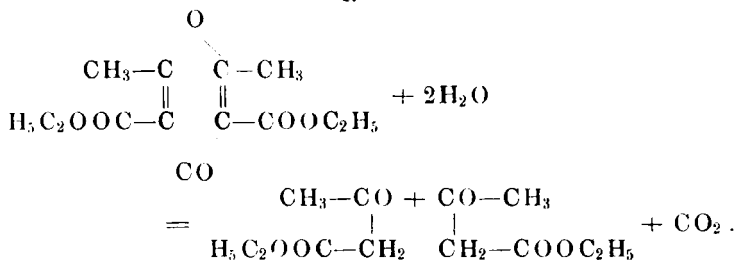
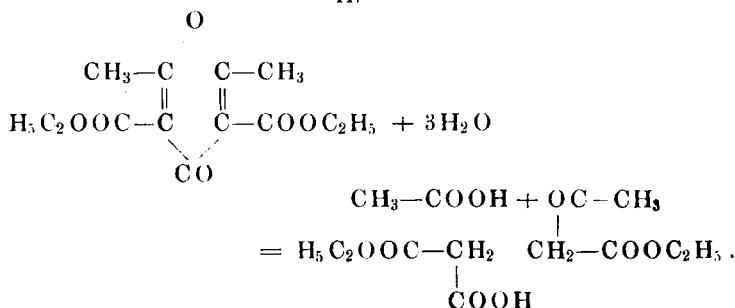


I.



II.



Selbstverständlich werden diese ersten Zersetzungsproducte durch Barytwasser in bekannter Weise weiter verändert.

### 34. M. Conrad und M. Guthzeit: Einwirkung von Ammoniak und primären Aminbasen auf Dimethylpyrondicarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

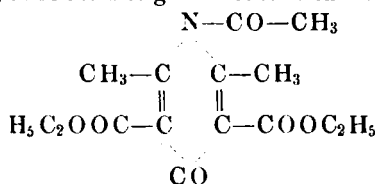
Vermischt man die warme alkoholische Lösung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten und nach dem Verdunsten des Alkohols der Lutidondicarbonsäureester aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist vollkommen rein zu erhalten<sup>1)</sup>. Da bei der Analysenangabe in unserer ersten Mittheilung ein Druckfehler sich befindet, wollen wir hier die betreffenden Zahlen nochmals anführen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 24.

Ber. für $C_{13}H_{17}NO_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	58.43	58.42	58.22 pCt.
H	6.37	6.71	6.67 »

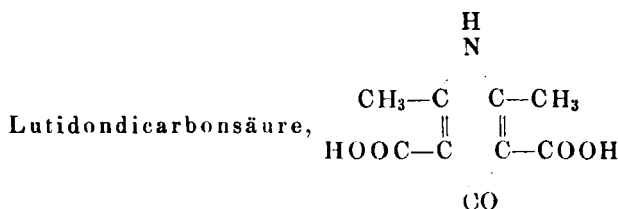
Der Lutidondicarbonsäureester löst sich sehr wenig in Wasser, Aether, Benzol und kaltem Alkohol (100 Theile Alkohol lösen bei 20° 1 Theil Ester) dagegen sehr leicht in siedendem Alkohol, Chloroform, Eisessig und concentrirter Salzsäure. Er schmilzt bei 221° ohne Zersetzung. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches, orangegelb gefärbtes; krystallinisches Doppelsalz  $(C_{13}H_{17}O_5NHCl)_2PtCl_4$ , das bei 190° schmilzt.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Lutidondicarbonsäureester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 140°–150° entsteht eine krystallinische Acetylverbindung wahrscheinlich von der Formel:



Ihr Schmelzpunkt liegt bei 65°. Sie ist leicht löslich in Aether und kochendem Weingeist.

Theorie für $C_{15}H_{19}NO_5$		Versuch
H	6.15	6.10 pCt.
C	58.25	58.48 »



Der Lutidondicarbonsäureester verseift sich vollkommen glatt und ohne Entwicklung von Ammoniak beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von alkoholischer concentrirter Kalilauge. Das entstandene Kalisalz bildet eine weisse, voluminöse, gallertartige Masse, die nach dem Verdunsten des Alkohols in Wasser vollständig löslich ist. Essigsäure bewirkt keine Fällung, dagegen wird durch Salzsäurezusatz die freie Lutidondicarbonsäure ausgeschieden.

Die Säure löst sich fast gar nicht in kaltem und nur wenig in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in Prismen auskrystallisirt. Alkohol und Aether nehmen sie nur in sehr geringer Menge auf; von

concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird sie dagegen leicht gelöst.

Theorie für $C_9H_9NO_5$		Versuch
H	4.26	4.50 pCt.
C	51.18	51.05 »

Bei  $267^0$  schmilzt sie unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure.

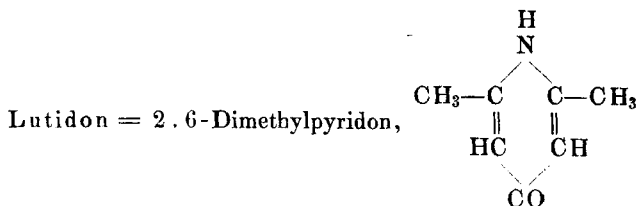
Die wässrige Lösung ihres neutralen Ammonsalzes giebt mit Chlorbaryum einen schleimigen, mit Chlорcalcium einen feinpulverigen und mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag. Alle diese Niederschläge sind in kochendem Wasser leicht löslich. Das Bleisalz fällt auf Zusatz von Bleiacetat als weisse, voluminöse, flockige Masse aus. Kupfersulfat erzeugt beim Erhitzen eine hellblaue Ausscheidung. Die Sulfate von Zink, Magnesium, Kobalt und Nickel geben keine Fällung. Mit Eisenchlorid und Eisenvitriol entsteht nur eine hellgelbe Färbung nicht aber eine röthlichgelbe, wie sie nach Skraup's Untersuchungen<sup>1)</sup> für alle  $\alpha$ -Pyridincarbonensäuren charakteristisch ist.

Analysirt wurde das aus heissem Wasser umkrystallisirte exsiccatorrockene Calciumsalz.

Theorie für $Ca_9H_7NO_5 + 2aq.$		Versuch	
		I.	II.
H	3.86	4.35	— pCt.
C	37.89	37.79	— »
Ca	14.03	14.35	13.70 »

Für das bei  $100^0$  getrocknete Kupfersalz ergab sich die Formel  $CuC_9H_7NO_5 + 1\frac{1}{2}aq.$

Theorie		Versuch
H	3.38	3.37 pCt.
C	36.12	35.71 »
Cu	21.08	21.77 »



Wird Lutidondicarbonsäure in einem geräumigen Proberöhrchen im Schwefelsäurebade so lange auf  $270^0$ — $290^0$  erhitzt, als noch Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar ist, so erhält man ein bräunlich gefärbtes, beim Erkalten alsbald erstarrendes Product, das durch mehr-

<sup>1)</sup> Monatshefte 7, 210.

maliges Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle oder besser durch Destillation aus einer kleinen Retorte rein zu erhalten ist.

Die Elementaranalyse der destillirten, aus Wasser umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Substanz lieferte die für die Formel  $C_7H_9NO$  berechneten Werthe.

	Theorie	Versuch
H	7.32	7.35 pCt.
C	68.29	68.03 »

Das Lutidon löst sich sehr reichlich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform. — Aus der concentrirten wässerigen Lösung, die nur äusserst schwach alkalisch reagirt, scheiden sich wasserhaltige, glänzende Nadeln oder auch gut ausgebildete, farblose, durchsichtige grosse Krystalle aus, die an der Luft nach einiger Zeit verwittern.

Die krystallographische Untersuchung, welche im mineralogischen Institut des Hrn. Professor Groth ausgeführt wurde, verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. W. Muthmann. Derselbe theilte uns folgende Daten mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch

$$a : b : c = 1.1396 : 1 : 2.6179$$

$$\beta = 85^\circ 11'$$

Beobachtete Flächen:  $(\bar{1}11) + P$ ,  $(111) - P$ ,  $(0.011) o P$ .

Sehr spitze, anscheinend rhombische Pyramiden mit kleiner Basisfläche.

	Gemessen	Berechnet
$(001) : (111) =$	$*71^\circ 21'$	—
$(001) : (\bar{1}11) =$	$*76^\circ 54'$	—
$(111) : (\bar{1}11) =$	$*90^\circ 30'$	—
$(111) : (\bar{1}11) =$	$78^\circ 52'$	$78^\circ 56'$
$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$93^\circ 45'$	$93^\circ 47'$

Spaltbar vollkommen nach 001.

Gegen Kante  $(001) : (111)$  und  $(001) : (\bar{1}11)$  gleiche Neigung der Schwingungsrichtung circa  $48^\circ - 50^\circ$ . — Scheinbarer Axenwinkel in Luft mit Natriumlicht  $110^\circ 41'$ . Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Diese Krystalle, welche ihr Krystallwasser an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam abgeben, verlieren dasselbe beim Erwärmen auf 120° rasch und vollständig. Seine Menge wurde gefunden entsprechend der Formel  $C_7H_9NO + 3aq$ .

	Theorie	Versuch
H <sub>2</sub> O	30.51	31.00 pCt.

Die krystallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 225° und siedet beinahe ganz unverändert bei 349—351°.

Eisenchlorid giebt mit Lutidon eine braunrothe Färbung, beim Erhitzen einen ebenso gefärbten Niederschlag.

Lutidonchloroplatinat. Die concentrirte salzsaure Lösung der Lutidons scheidet auf Zusatz von Platinchlorid nach einiger Zeit einen orangegelben Niederschlag in Form mikroskopischer, vollständig durchsichtiger Blättchen ab. Die bei 100° getrocknete Verbindung schmilzt bei 224° — 225°.

	Theorie für $(C_7H_9NOHCl)_2PtCl_4$	Versuch
H	3.05	3.11 pCt.
C	25.66	25.56 „
Pt	29.67	29.78 „

Lutidondichromat scheidet sich auf Zusatz von Chromsäure zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Lutidon in Form gut ausgebildeter gelbrother Prismen aus. Es ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol. — Der Schmelzpunkt liegt bei 125°, bei welcher Temperatur die Substanz sich gleichzeitig zersetzt.

	Theorie für $(C_7H_9NO)_2H_2Cr_2O_7$	Versuch
Cr	22.58	22.13 pCt.

Lutidonpikrat. Versetzt man die alkoholische Lösung von Lutidon mit alkoholischer Pikrinsäure, so bildet sich ein gelber, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag von Lutidonpikrat, das nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 219° bis 220° schmilzt.

	Theorie für $C_7H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Versuch
H	3.41	3.94 pCt.
C	44.32	44.75 „

Einwirkung von Brom auf Lutidon. Mit Bromwasser giebt die kalte, verdünnte, wässerige Lösung des Lutidons sofort ein schwer lösliches weisses Dibromsubstitutionsproduct. Dasselbe wird von Aether nicht aufgenommen und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

	Theorie für $C_7H_7NOBr_2$	Versuch
Br	56.93	57.46 pCt.

Seinem ganzen Verhalten nach ist das von uns eben beschriebene Lutidon als ein Derivat des Pyridons aufzufassen, das von Ost<sup>1)</sup> aus Komansäure und von Lieben und Haitinger<sup>2)</sup> sowie von Lerch<sup>3)</sup> aus Chelidonsäure dargestellt wurde. Ein Lutidon, das nach unserer Ansicht mit dem aus Dimethylpyrondicarbonsäureester erhaltenen

<sup>1)</sup> Journal für prakt. Chem. 29, 64.

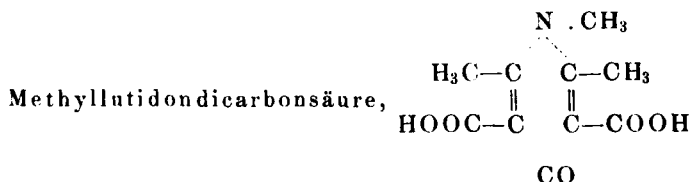
<sup>2)</sup> Monatshefte 6, 298. Diese Berichte XVIII, 929.

<sup>3)</sup> Monatshefte 5, 402.

identisch sein musste, ist vor einiger Zeit von Haitinger<sup>1)</sup> aus Dehydracetsäure gewonnen worden. Da die Eigenschaften desselben noch nicht beschrieben sind, so stellten wir es nach Haitinger's Vorschrift dar.

Es wurde Dehydracetsäure mit einem Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe etwa 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, die Reaktionsmasse dann eingedampft, scharf getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 349° — 351° über und erstarrte sofort beim Erkalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 225°. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhaltene Verbindung verlor beim Erhitzen auf 120° 29.45 pCt. Wasser entsprechend der Formel  $C_7H_9NO + 3aq$ .

Wir stellten das Chromat, Pikrat sowie das Chloroplatinat dar und constatirten, dass die Löslichkeit, die Krystallform, der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der Salze des aus Dehydracetsäure gewonnenen Lutidons mit denen des oben beschriebenen Lutidons vollständig übereinstimmen.



Der Methyllutidondicarbonsäureester ist von den HHrn. von Gerichten und Runkel dargestellt worden. Es wurden uns hierüber folgende Angaben zur Verfügung gestellt:

Der Ester bildet sich beim Vermischen der eisessigsäuren Lösung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mit Methylamin. Er krystallisirt in rosettenförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 193°.

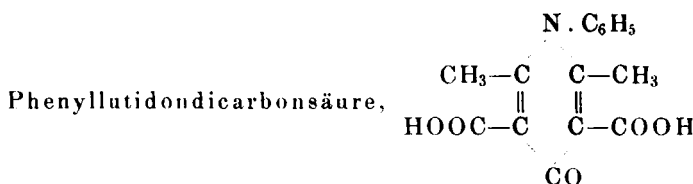
Beim Erhitzen des Methyllutidondicarbonsäureesters mit starker alkoholischer Natronlauge scheidet sich ein krystallinisches Natriumsalz der Dicarbonsäure aus. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Durch Salzsäure wird die freie Säure daraus gefällt.

Die Methyllutidondicarbonsäure schmilzt bei 255° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Methyllutidon.

Das Methyllutidon ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich. Es krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 110°—111° schmelzen.

Das Methyllutidon giebt mit Bromwasser zuerst ein gelbes Additionsproduct, welches beim Schütteln sich rasch in ein weisses Substitutionsproduct umwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 452.



Die Darstellung des Esters dieser Säure ist bereits in unserer früheren Abhandlung beschrieben worden. Er schmilzt bei 171°. In Aether ist er nur wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen des Esters mit concentrirter alkoholischer Kalilauge scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallinisches Kaliumsalz aus. Wird dasselbe nach dem Verdunsten des Alkohols in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Phenyllutidondicarbonsäure resp. von 1-Phenyl-2.6-Dimethyl-3.5-Pyridondicarbonsäure. Die Säure ist leicht löslich in kochendem Weingeist, aus dem sie sich beim Erkalten in Nadeln oder Prismen ausscheidet. Von Aether. Benzol und Wasser wird sie nur wenig aufgenommen.

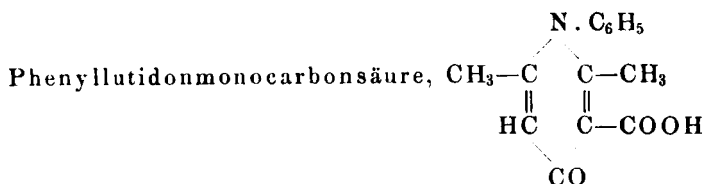
	Theorie	Versuch
H	4.53	4.56 pCt.
C	62.72	62.97 »

0.448 g Säure erforderten zur Neutralisation 6.2 ccm halbnormales Ammoniak, wie es für eine zweibasische Säure von dieser Zusammensetzung erforderlich ist.

Die neutrale wässrige Lösung des Ammonsalzes der Phenyllutidondicarbonsäure giebt mit Chlорcalcium, Magnesiumsulfat und Zinksulfat keine Niederschläge; Chlorbaryum verursacht in concentrirter Lösung und beim Erwärmen eine Fällung. Bleiacetat erzeugt einen in der Hitze sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Silbernitrat und Quecksilberchlorid fällen krystallinische Verbindungen; Kupferacetat giebt eine solche erst beim Erwärmen als schweren, lasurblauen Niederschlag.

Das saure Baryumsalz wurde dargestellt durch Versetzen einer genau abgewogenen Quantität Säure mit der hierzu erforderlichen Menge Barytwassers. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Eindampfen. — Die Analyse des exsiccatorgetrockneten Salzes führte zur Formel  $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_2 + \text{aq.}$

	Theorie	Versuch
H	3.76	4.07 pCt.
C	48.32	48.19 »
Ba	18.39	17.67 »

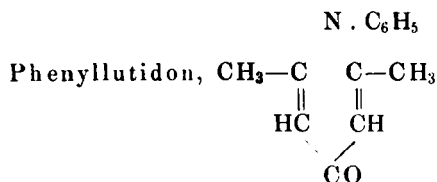


Wird Phenyllutidondicarbonsäure in einem Röhrchen im Schwefelsäurebade bis zu ihrem Schmelzpunkte, also auf 227° erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab und erstarrt, nachdem sie einen Gewichtsverlust von etwa 12 pCt. erlitten hat, wieder krystallinisch. Es ist nun Phenyllutidonmonocarbonsäure entstanden, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Weingeist rein zu erhalten ist.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>		Gefunden	
H	5.35	5.91	5.59 pCt.
C	69.14	68.84	69.20 »

Die Säure bildet lange, seidenglänzende Nadeln. Sie schmilzt bei 257° unter Zersetzung und Entwicklung von Kohlensäure.

Die neutrale, wässrige Ammonsalzlösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Zink-, Magnesiumsulfat keine Niederschläge; Kupferacetat erzeugt in der Kälte beim Reiben einen himmelblauen, krystallinischen Niederschlag, während bei der Phenyllutidondicarbonsäure hierdurch erst beim Erwärmen eine lasurblaue Fällung entsteht. Silbernitrat giebt ein weisses sehr schwer lösliches Silbersalz, das unter dem Mikroskope betrachtet rautenförmige Täfelchen bildet.



Erhitzt man Phenyllutidondicarbonsäure solange auf 270°, als noch Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar ist, so erhält man das Phenyllutidon, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle leicht gereinigt werden kann.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO		Gefunden	
H	6.54	6.73	pCt.
C	78.39	78.05	»

Das Phenyllutidon schmilzt bei 196°—197° und destillirt über 360° beinahe unzersetzt. Aus Wasser oder heissem Benzol krystallisirt es in Nadeln. Die HHrn. von Gerichten und Runkel, die dieses Product schon vor uns in Händen hatten, machten uns bereits auf-



merksam, dass dasselbe wohl identisch sein dürfte mit dem von Perkin<sup>1)</sup> beschriebenen aus Dehydracetsäuremethylester und Anilin erhaltenen Körper.

Hr. Perkin hat uns in freundlichster Weise eine Probe von letzterem zur Verfügung gestellt. Dieses Präparat schmolz gleichzeitig mit unserem am selben Thermometer bei 197°, es zeigte dieselbe Krystallform und lieferte dasselbe Platindoppelsalz, das wir aus der concentrirten salzsauren Lösung des Phenyllutidons mit Platinchlorid erhielten.

Das Platindoppelsalz ist ein gelbes Pulver, welches aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen sich zersetzt, ohne vorher zu schmelzen.

	Theorie	Versuch
für $(C_{13}H_{13}NOHCl)_2PtCl_4$		
H	3.46	3.6 pCt.
C	38.52	38.9 »
Pt	24.32	24.1 »

Das Pikrat bildet schwer lösliche, gelbe, durchsichtige Plättchen, die bei 95° schmelzen. Krystallform und Schmelzpunkt waren übereinstimmend mit dem aus Perkin's Präparat dargestellten Salz.

### 35. M. Conrad und W. Epstein: Lutidinderivate aus Lutidondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um einen sicheren Anhaltspunkt für die Constitution der in den vorausstehenden Mittheilungen abgehandelten Körper zu gewinnen, suchten wir deren Umwandlung in Pyridinderivate zu bewerkstelligen.

Das Lutidon wird nach unseren bisherigen Versuchen von den meisten Reductionsmitteln nicht angegriffen. Dagegen gelingt es leicht, demselben durch Destillation mit Zinkstaub seinen Sauerstoff zu entziehen. Ein Gemenge von Lutidondicarbonsäure mit etwa dem zwölffachen Gewichte Zinkstaub destillirten wir bei schwacher Rothgluth aus einer Glasröhre und fingen die entweichenden Dämpfe in einem mit Salzsäure gefüllten Absorptionsapparate auf. Aus der ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 683.