

Addition von Brom an Itaconsäureanhydrid.

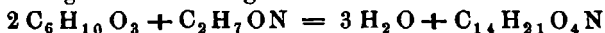
Itaconsäureanhydrid, im gleichen Gewichte Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt, addirt freiwillig das Brom unter so lebhafter Wärmeentwicklung, dass das Chloroform in's Sieden geräth. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb nach dem Erkalten eine leicht gelb gefärbte Krystallmasse, welche, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, kleine, gut ausgebildete, glänzende Krystalle lieferte, die dem rhombischen System angehörten und bei 50° schmolzen. Nach der Analyse lag Itadibrombrenzweinsäureanhydrid vor, das mit Wasser in Isodibrombrenzweinsäure überging und sowohl im Vacuum (bei 174—175°) als bei gewöhnlichem Druck (bei 240—250°) destillirt sich in das flüssige Bromitaconsäureanhydrid unter Bromwasserstoffabspaltung umsetzte. Letztere Reaktionen bedürfen noch einer sorgfältigeren Durcharbeitung, indem noch aus den verschiedenen gebromten Brenzweinsäurehydraten die Anhydride mit Acetylchlorid zum Vergleich dargestellt werden müssen.

302. A. Hantzsch: Condensationsprodukte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen.

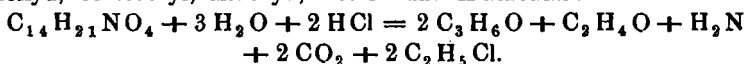
(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter zahlreichen von mir angestellten Versuchen zu einfachen und glatt verlaufenden Synthesen pyridinartiger Basen haben diejenigen zu einigen bemerkenswerthen Resultaten geführt, denen der Gedanke zu Grunde lag, aus Aldehydammoniak und Ketonen (eventuell auch Aldehyden) ähnliche Basen darzustellen, wie solche aus Aldehyden und Ammoniak, oder direkt aus Aldehydammoniaken gebildet werden. Vorliegende kurze Notiz über die theilweise noch unfertige Arbeit bezweckt nur, mir ihre ungestörte Fortführung zu sichern. Eine detaillirte Beschreibung der in Untersuchung genommenen Körper und ihrer Bildungsprocesse wird zugleich mit den analytischen Belegen in einer demnächst zu publicirenden ausführlicheren Mittheilung gegeben werden.

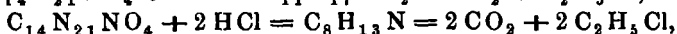
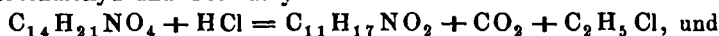
Während durch die Condensation von Aldehydammoniak mit Aceton ein sehr complexes, von 150° bis über 360° siedendes Gemenge basischer Körper gebildet wird, in welchem ich vorläufig nur als directes Condensationsprodukt des Aldehydammoniaks Collidin nachgewiesen habe, liefert Acetessigester, als ein Derivat der Acetoncarbonsäure, mit Aldehydammoniak bei Gegenwart von Zinkchlorid einen wohlcharakterisirten Körper von der Formel $C_{14}H_{21}O_4N$, welcher zufolge der Gleichung:



entsteht. Er schmilzt bei 131° , siedet unter sehr starker Zersetzung gegen 310° , ist beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien, und wird nur von concentrirter Salzsäure reichlich aufgenommen, beim Kochen dieser Lösung aber total zerstört, unter Bildung von Kohlendioxyd, Chloräthyl, Aldehyd, Aceton und Ammoniak.

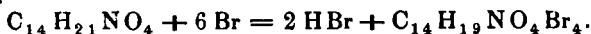


Dagegen werden aus ihm durch gemässigte Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs mehrere Basen gebildet. Zwei derselben, von den Formeln $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ und $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$, entstehen unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Chloräthyl:



zwei andere dagegen, von noch nicht erforschter Zusammensetzung, bilden sich auf eine schwierig zu erklärende Weise zugleich mit geringen Mengen stickstofffreier Verbindungen.

Durch Brom wird das ursprüngliche Condensationsprodukt in einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Br}_4$ übergeführt, derzufolge derselbe zugleich Additions- und Substitutionsprodukt ist:



Für diese Auffassung spricht ebenfalls die Thatsache, dass die zur Bromirung nöthige Menge Brom annähernd mit der für 6 Atome geforderten übereinstimmt. Rauchende Salpetersäure liefert ein wasserstoffärmeres Derivat $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{Br}_4$ vom Schmelzpunkte 102° .

Durch Oxydation, die am besten in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure vorgenommen wird, entsteht aus dem indifferenten Condensationsprodukt $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ ein ausgesprochen basisches, bei 310° siedendes Oel von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Dieses ist Collidindicarbonsäurediäthylester, da er zu dem Kaliumsalz einer Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4 = \text{C}_8\text{H}_9\text{N} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ verseift werden kann, welche durch Erhitzen mit Kalk in fast quantitativer Ausbeute Collidin liefert.

Die Natur der zuletzt erwähnten Körper giebt auch für die Auffassung der übrigen einige Anhaltspunkte. Ich unterlasse es indessen, in dieser kurzen Notiz über Constitution und Bildungsweise Betrachtungen anzustellen und erwähne nur noch, dass weder substituirte Acetessigester, noch Pyrotraubenester in analoger Weise sich mit Aldehydammoniak zu condensiren vermögen. Hierdurch gewinnt die auch zur Erklärung der Bildung des Collidins nöthige Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass die mit dem Carbonyl in Verbindung stehende Methylengruppe des Acetessigesters an der Condensation sich betheiligt.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium.