

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.

geengten salzsauren Lösung schied sich auf Zusatz von Kalilauge ein Oel ab, das durch Wasserdämpfe leicht übergetrieben werden konnte. Dasselbe mischt sich mit kaltem Wasser, fällt aber schon bei gelindem Erwärmen wieder aus. Es besitzt stark basische Eigenschaften, einen brennenden Geschmack und den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen.

Das Platindoppelsalz dieser Base fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu ihrer salzsauren Lösung als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser leicht löst und daraus in compacten, sechsseitigen, orangeroth gefärbten Prismen krystallisirt. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 208°. Die Analyse ergab die für ein Platindoppelsalz des Lutidins berechneten Werthe

Ber. für $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
H 3.21	3.58 pCt.
C 26.95	27.32 „
Pt 31.20	31.10 „

Lutidinpikrat fällt aus wässriger Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäure als krystallinischer Niederschlag. Die umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 159°.

Mit Quecksilberchlorid giebt die salzsaure Lösung der Base einen dicken, weissen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in prismatischen Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Quecksilberdoppelsalzes liegt bei 186°.

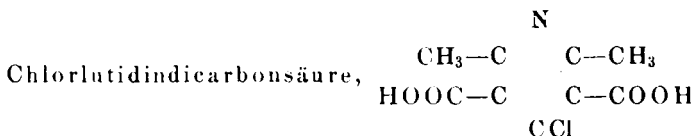
Ohne Zweifel haben wir es hier mit demjenigen Lutidin zu thun, das von Epstein<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylpyridintricarbonsäure, sowie von

<sup>1)</sup> Letzteres Lutidin habe ich zur Vergleichung in der in Ann. Chem. Pharm. 231, 19 beschriebenen Weise nochmals dargestellt. Hierbei nahm ich zugleich Gelegenheit, meine früheren Schmelzpunktbestimmungen zur Prüfung gegenüber den Einwänden von C. F. Roth und C. Lange (diese Berichte XIX, 786) zu wiederholen. Die ganz besonders sorgfältig gereinigte Base siedete wie früher bei 144—145° (Roth und Lange fanden 142°). Den Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes erhielt ich, wie Prof. Ladenburg angegeben hat, zu 208° bei etwas langsamem Erhitzen, bei nur wenig rascherem Steigern der Temperatur aber wie früher genau bei 216°. Ebenso fand ich durch eine grosse Anzahl von Bestimmungen den Schmelzpunkt der  $\alpha$ - $\alpha$ -Pyridindicarbonsäure als zwischen den Grenzen 238—234° in vereinzelt Fällen selbst bis 231° abwärts schwankend (226° konnte nicht beobachtet werden).

Hiernach muss ich annehmen, dass sowohl der Schmelzpunkt des Lutidinplatindoppelsalzes als der der Pyridindicarbonsäure — beide sind zugleich Zersetzungsproducte — von der Art des Erhitzens etwas beeinflusst werden, worauf schon früher A. Hantzsch beziehentlich Weidel und Herzog hingewiesen haben.

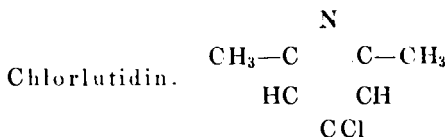
W. Epstein.

Engelmann<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ - $\beta$ -pyridindicarbonsäure synthetisch dargestellt und von Ladenburg<sup>2)</sup> aus dem Thieröl isolirt wurde.



Zur Darstellung dieser Säure wurde Lutidondicarbonsäure mit ihrem dreifachen Gewicht Phosphorpentachlorid gemischt und unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid im Oelbad auf 140° so lange erhitzt, als sich noch Salzsäure entwickelte. Die grösste Menge von Phosphoroxychlorid wurde dann abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und die wässrige Lösung nach Abfiltriren ausgeschiedener schwarzer Flocken auf dem Wasserbade eingengt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wurde durch Abpressen von anhaftender Mutterlange befreit und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Wir erhielten so die Chlorlutidindicarbonsäure in Form weisser, prismatischer Krystalle, die beim Erhitzen auf 217° sich bräunen und bei 224° schmelzen, wobei deutlich der für Chlorlutidin charakteristische Geruch wahrnehmbar ist.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> NCl	Gefunden
H 3.48	3.84 pCt.
C 47.06	47.20 "



Um dieses zu gewinnen, vermengten wir 20 g bei 120° getrocknetes Lutidon mit 35 g Phosphorpentachlorid und erhitzen in einem Kolben am Rückflusskühler nach Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid so lange auf 140°, bis die Salzsäureentwicklung beendet war. Nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wurde die braun gefärbte, halb-feste Reaktionsmasse mit Wasser übergossen, das darin gelöste Chlorlutidin durch Zusatz von Kalilauge zur Abscheidung gebracht und mit Aether ausgeschüttelt. Wir destillirten hierauf den Aether ab und trieben den Rückstand mit Wasserdämpfen über. Es wurde so das Chlorlutidin als farbloses, stark lichtbrechendes, schweres Oel erhalten. Nach dem Trocknen über Kalistücken siedet dasselbe unzersetzt bei 178°. Im Ganzen gewannen wir hierbei 17.8 g reines Chlorlutidin.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 231, 54.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 51; XIX, 786.

Ber. für $C_7H_8ClN$	Gefunden
H 5.65	5.59 pCt.
C 59.41	59.20 »

Das Chlorlutidin, dessen specifisches Gewicht zu 1.105 bei 17° gefunden wurde, mischt sich nur wenig mit Wasser. Es erscheint dabei in Form klar durchsichtiger, im Wasser zu Boden sinkender Tropfen, die sich schon bei Handwärme trüben. Es besitzt einen dem Lutidin ähnlichen, aber unangenehmeren Geruch.

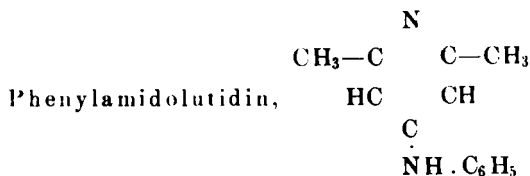
Die salzsaure Verbindung des Chlorlutidins krystallisirt beim Eindampfen in feinen Nadeln. Sie giebt mit Platinchlorid einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der bei 225° sich zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Die exsiccator-trockene Substanz ist wasserfrei.

	Berechnet für $(C_7H_8ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	24.30	24.47	pCt.
Pt	28.08	28.05	28.10 »

Mit Goldchlorid entsteht eine ölige Abscheidung, die nach einiger Zeit zu einer hellgelben, krystallinischen Masse erstarrt, mit Quecksilberchlorid eine schwer lösliche Verbindung. Letztere schmilzt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 155°.

Das in Wasser suspendirte Chlorlutidin giebt nachfolgende Reactionen. Mit Silbernitrat entsteht ein weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag; mit Pikrinsäure eine gelbe, flockige Fällung, aus welcher man durch Umkrystallisiren feine Nadelchen erhält, die bei 143° zusammensintern, bei 150—156° schmelzen. Das Dichromat scheidet sich auf Zusatz von Chromsäure aus. Es bildet orangefarbte Krystalle, die bei 140° sich schwärzen. Kupfersulfat giebt einen blauen, im Ueberschuss der Base nicht löslichen Niederschlag.

Beim Erhitzen von Chlorlutidin mit alkoholischer Lösung von Natriumäthylat auf 150—160° scheidet sich die berechnete Menge Kochsalz ab. Das Reactionsproduct, jedenfalls Aethoxylutidin, ist ein farbloses Oel, das bei 217° destillirt.



Bringt man Chlorlutidin und Anilin im Verhältniss ihrer Moleculargewichte zusammen und erhitzt im zugeschmolzenen Rohr 1 Stunde auf 195°, so erhält man eine feste, krystallinische Masse von chlorwasserstoffsäurem Phenylamidolutidin. Dasselbe löst sich in Wasser

und wird von Natronlauge unter Abscheidung der freien Base zersetzt. Letztere siedet unverändert zwischen 335—338° und erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 150°.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$		Gefunden
H	7.07	7.34 pCt.
C	78.79	78.82 »

Das Phenylamidolutidin löst sich leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Wird ein Körnchen der Base mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann eine Spur Salpetersäure hinzugebracht, so entsteht eine blutrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser oder mehr Salpetersäure wieder verschwindet.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag hellgelber, feiner Nadelchen, welche bei 209° unter Zersetzung schmelzen.

Die Untersuchung der auf dem eben geschilderten Wege erhaltenen Producte der Umwandlung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters in Pyridinderivate hat uns zu einem befriedigenden, vorläufigen Abschlusse geführt und die Richtigkeit unserer früheren Anschauungen bestätigt.

Die gefundenen Reactionen stehen zugleich in vollem Einklang mit den neueren Pyrrol- und Pyridinsynthesen. Es sind in dieser Beziehung vor Allem anzuführen:

1. Die Umwandlung des Diacetbernsteinsäureesters in Dimethylpyrroldicarbonsäure<sup>1)</sup>.
2. Die Ueberführung der Cumalinsäure in Oxynicotinsäure<sup>2)</sup>.
3. Die schon erwähnte Darstellung der Chelidonaminsäure und des Pyridons aus Chelidonsäure<sup>3)</sup>.
4. Die verschiedenen stickstoffhaltigen Producte, die aus der Mekonsäure und deren Derivaten dargestellt worden sind<sup>4)</sup>.
5. Die Arbeiten von Hantzsch über die Synthese von Pyridinderivaten aus Acetessigester und Aldehydammoniakverbindungen.

Schliesslich wollen wir nochmals darauf hinweisen, dass die von uns ausgeführten Synthesen die Constitution der Dehydracetsäure aufgeklärt und ihren Zusammenhang mit der Dimethylpyrondicarbonsäure sicher dargethan haben.

Die Arbeiten über den Dimethylpyrondicarbonsäureester und die Lutidonderivate werden fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 299, 1558.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2385.

<sup>3)</sup> Monatshefte 6, 285.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 19, 177; 27, 257; 29, 57; 32, 176.