

96. Norman Colli: Ueber einige Condensationsproducte des Amidoacetessigäthers mit Salzsäure. (Vorläufige Mittheilung.)
 (Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

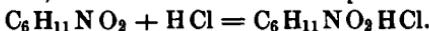
In einer früheren Mittheilung¹⁾) habe ich schon gezeigt, dass der Amidoacetessigäther sich leicht unter Bildung von Pyridinderivaten condensirt. Wird er für sich erhitzt, so bilden sich geringe Mengen von Oxylutidincarbonsäureäther gemäss der Gleichung:



Ebenso erhält man, wenn das Amid mit Paraldehyd und etwas Schwefelsäure versetzt wird, Dihydrocollidindicarbonsäureäethyläther:



Leitet man trocknes Salzsäuregas in eine Lösung des Amids in Aether oder Benzol, so entsteht ein Additionsproduct:



Diese Substanz ist in Aether oder Benzol unlöslich und scheidet sich als Oel ab, verwandelt sich aber beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in eine aus harten weissen Krystallen bestehende Masse, welche leicht zerfliesslich in Wasser löslich ist. Eine Analyse der Substanz gab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl}$	Gefunden
Cl 22.3	21.9 pCt.

Die wässrige Lösung der Substanz reagirt sauer und zersetzt sich beim Erwärmen in Acetessigäther und Ammoniumchlorid. Werden die Krystalle indessen für sich erhitzt, so beginnen sie bald zu schmelzen und bei ungefähr $130^{\circ}\text{C}.$ schäumt die ganze Masse unter Ausscheidung von Ammoniumchlorid auf. Beim Hinzufügen von Wasser zu dem erkalteten Rückstand verwandelt sich das Ganze in eine Krystallmasse, welche von dem Ammoniumchlorid und geringen Mengen eines Harzes durch Kochen mit Wasser und Filtriren getrennt werden kann. Die neue Verbindung krystallisiert dann beim Abkühlen als eine voluminöse Masse feiner Nadeln. Den Analysen zufolge scheint der Substanz die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ zuzukommen und wäre sie dann isomer mit dem Oxylutidincarbonsäureäethyläther.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	I.	II.	III.	IV.	Gefunden
C 61.54	61.30	61.95	61.51	—	pCt.
H 6.67	7.15	6.78	6.70	—	→
N 7.18	—	—	—	7.43	→

Die Substanz besitzt den Schmelzpunkt $137^{\circ}\text{C}.$ und ist ausserordentlich beständig. Sie kann in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden, wird aber durch Zusatz von Wasser aus der Lösung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 294.

unverändert niedergeschlagen. Wird sie mit festem Kalihydrat erhitzt so destillirt ein Oel über, welches Pyridingeruch besitzt, während sich zugleich Ammoniak entbindet. Erhitzt man sie dagegen mit starker Potaschelösung, so entweicht kein Ammoniak; sie löst sich vielmehr unter Abgabe von Alkohol und Bildung des Kaliumsalzes einer neuen Säure. Durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure lässt sich die freie Säure erhalten, sie scheidet sich hierbei als unlösliches, krystallinisches Pulver aus, welches durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Ber. für C ₈ H ₉ NO ₃	Gefunden
C 57.49	57.47 pCt.
H 5.39	5.71 »
N 8.38	8.27 »

Erhitzt man die Säure auf etwa 300° C., so schmilzt sie unter Kohlensäureentwicklung und es destilliert eine weisse krystallinische Substanz, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. für C ₇ H ₉ NO	Gefunden
C 68.29	68.45 pCt.
H 7.31	7.49 »
N 11.38	11.36 »

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 176° C.; sie siedet ohne Zersetzung bei 306.5° C. und stimmt in jeder Beziehung mit dem Pseudolutidostyrol überein, welches Herr Hantzsch durch Zersetzung des Methylcarboxycollidiniumhydrats erhielt¹⁾.

Wenn das Chlorhydrat des Acetessigätheramids (1 Molekül) mit dem 1 Moleküle des Amids selbst gemischt und die Mischung dann erhitzt wird, so findet scheinbar dieselbe Reaction statt als wenn das Chlorhydrat des Amids allein erhitzt wird; indessen besitzt die aus der resultirenden Masse durch Kochen mit Wasser erhaltene Verbindung den Schmelzpunkt 165° C. und nicht 137° C. Dieser Substanz scheint aber den Analysen nach ebenfalls die Formel C₁₀H₁₃NO₃ zuzukommen.

Ber. für C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 61.54	61.07	61.88	— pCt.
H 6.67	6.93	6.82	— »
N 7.18	—	—	7.42 »

Beim Erhitzen mit kaustischem Kali entwickelt sie kein Ammoniak, aber die Krystalle lösen sich unter Bildung des Kaliumsalzes einer Säure (C₈H₉NO₃), welche durch Zugabe von Schwefelsäure zu dem Kaliumsalze als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten werden kann. Durch Umkristallisiren aus Alkohol scheidet sie sich in prächtigen blattartigen Tafeln aus.

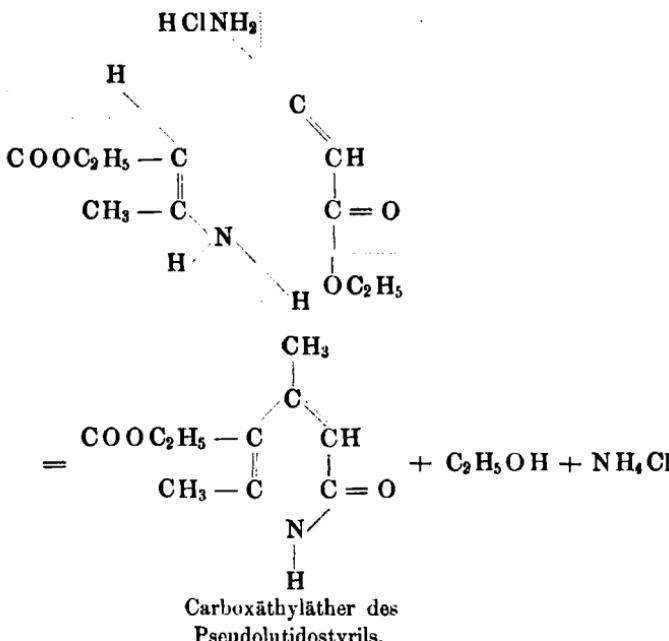
¹⁾ Diese Berichte XVII, 2903.

Ber. für C ₈ H ₉ NO ₃	Gefunden
C 57.49	57.43 pCt.
H 5.39	5.56 *
N 8.38	8.30 *

Bei 180°C . schmilzt die Säure unter Entwicklung von Kohlensäure und es hinterbleibt eine weisse, krystallinische Verbindung mit dem Schmelzpunkt 176°C . und Siedepunkt 306.5°C .; diese ist also augenscheinlich mit dem Pseudolutidostyrol von Hantzsch identisch.

Ber. für C ₇ H ₄ NO	Gefunden
C 68.29	68.53 pCt.
H 7.31	7.51 >
N 11.38	11.18 >

Die Entstehung des Pseudolutidostyrils ist leicht verständlich:



Aber ob die Substanz, welche den Schmelzpunkt 137° C. besitzt, oder die mit dem Schmelzpunkt 165° C. den Carboxäthyläther des Pseudolutidostyrls repräsentirt, vermag ich augenblicklich nicht zu sagen. Da beide Körper indessen durch Ueferführen in Säuren und darauf folgendes Erhitzen dasselbe Pseudolutidostyryl geben, so kann ihre Constitution von einander nicht sehr verschieden sein. Gegenwärtig bin ich mit der Entscheidung dieser Frage beschäftigt, sowie auch mit der Einwirkung anderer Halogenverbindungen als der Salzsäure auf das Amid des Acetessigäthers.

The Ladies College, Cheltenham.