

Annahme, dass in kürzester Frist so radicale Veränderungen in der Blüthe eintreten können, wie sie durch eine starke Neubildung flüchtiger Riechstoffe aus indifferenten Substanzen bedingt sind¹⁾).

Halle a/S., Privatlaboratorium.

349. E. Erdmann und H. Erdmann: Zur Kenntniss des Neroliöles.

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Nachdem auf die befremdliche Angabe von H. Walbaum²⁾, dass unsere Patentanmeldung E. 5958, betreffend das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im natürlichen Orangenblüthenöl, vom 28. Mai 1899 datire, eine Correctur seinerseits nicht erfolgt ist, so sehen wir uns nunmehr zu einer Berichtigung genöthigt.

Unser D. R.-P. No. 122290, um das es sich hier handelt, wurde ein volles Jahr früher, als Walbaum angiebt, nämlich am 28. Mai 1898 eingereicht und ist somit die älteste öffentliche Urkunde über das natürliche Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters.

350. A. Michaelis und K. v. Arend. Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 4. Juli 1901.)

Bringt man Amidocrotonsäureäthylester mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid zusammen, so erfolgt nach kurzer Zeit unter Entwicklung von Salzsäure eine heftige Reaction, indem eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Giesst man diese zur Zersetzung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in Wasser und versetzt die klare Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich ein Oel von eigenthümlichem Geruch aus, das durch Destillation mit Wasserdampf und Ausschütteln des Destillats mit Aether leicht isolirt werden kann.

¹⁾ Zu welchen Fehlschlüssen die Hypothese Hesse's bereits geführt hat, ersieht man aus der Annahme Walbaum's (diese Berichte 33, 1904), dass der Phenyläthylalkohol sich während des Blühens der Rosen erst »entwickle«, was bereits durch H. von Soden und W. Rojahn (diese Berichte 33, 3063) widerlegt wurde.

²⁾ Diese Berichte 33, 2994 [1900].

Die nähere Untersuchung des so erhaltenen Körpers ergab, dass derselbe die Zusammensetzung $C_9H_{12}NOCl$ besass und ein Chloräthoxyl-Lutidin war.

Zur Darstellung der Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise:

20 g des Esters (1 Mol.-Gew.) werden in 50 g wasserfreien Benzols gelöst und 40 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) Phosphoroxychlorid hinzugefügt. Eine bald eintretende Trübung der Flüssigkeit, in Folge von ausgeschiedenem Chlorammonium, zeigt die beginnende Reaction an, die durch Erwärmen am Rückflusskühler unterstützt wird. Es tritt dabei heftiges Aufwallen und starke Salzsäureentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man noch etwa 5 Minuten lang, lässt erkalten und giesst die Flüssigkeit mit dem Niederschlag in kaltes Wasser. Nach erfolgter Lösung hebt man das oben schwimmende Benzol ab und versetzt die wässrige Flüssigkeit mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuss. Das Lutidinderivat wird dann mit Wasserdämpfen als hellgelbes Oel übergetrieben, ausgeäthert und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Hierbei geht die Hauptmenge unter 15–18 mm Druck bei 130–135° über.

Zur völligen Reinigung für die Analyse wurde die Base in das Quecksilberdoppelsalz übergeführt, indem 25 g derselben in 16 g concentrirte Salzsäure und 30 g absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 36.5 g Quecksilberchlorid in 70 g heissem, absolutem Alkohol versetzt wurde. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz aus und wird dann noch zwei Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Aus diesem Salz wurde die Base abgeschieden, indem die Lösung des ersteren in viel heissem Wasser mit Natronlauge zersetzt, die Base mit Wasserdampf überdestillirt und wie oben angegeben isolirt wurde. Die Analyse ergab dann folgende Zahlen:

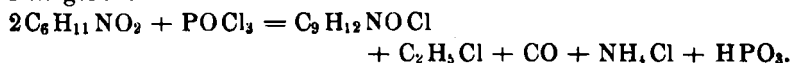
0.1637 g Sbst.: 0.3542 g CO_2 , 0.0953 g H_2O . — 0.1431 g Sbst.: 0.3069 g CO_2 , 0.0858 g H_2O . — 0.2549 g Sbst.: 16.0 ccm N (13.5°, 749 mm). — 0.1578 g Sbst.: 10.8 ccm N (25°, 721 mm). — 0.2023 g Sbst.: 0.1572 g AgCl.

$C_9H_{12}ONCl$. Ber. C 58.22, H 6.46, N 7.54, Cl 19.14.
Gef. » 58.45, 58.42, » 6.47, 6.66, » 7.30. 7.40, » 19.22.

Das Chlor-Aethoxyl-Lutidin ist eine wasserhelle, schwach nach Pfeffer riechende Flüssigkeit, welche unter 12 mm Druck bei 132°, unter Atmosphärendruck bei 257–260°, im letzteren Falle unter geringer Zersetzung siedet. Es löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, wenig in Wasser und hat das spec. Gew. 1.155 auf Wasser von 17° bezogen. Der Brechungsindex, welchen Hr. Prof. Matthiessen die Güte hatte zu bestimmen, ist bei derselben Temperatur 1.5093 g. Das Molekulargewicht ergab sich durch Bestim-

mung der Gefrierpunkterniedrigung in Benzollösung nach Beckmann zu 189, 192, 190.6, während es sich nach der Formel $C_9H_{12}ONCl$ zu 185.5 berechnet.

Die Bildung der Verbindung kann nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Es finden aber stets Nebenreactionen statt, welche die Ausbeute stark herabsetzen. Man erhält nach obiger Darstellungsmethode aus 100 g Amidocrotonsäureester 30 g Base oder 42 pCt. der theoretischen Ausbeute, berechnet nach der angegebenen Gleichung.

Das Hydrochlorat, $C_9H_{12}ONCl$, HCl , erhält man am Besten, indem man in einen Exsiccator je ein Schälchen mit der Base und und concentrirter Salzsäure stellt. Die Base ist dann nach etwa 24 Stdn. fast völlig in eine weisse Krystallmasse des salzsauren Salzes übergegangen, die zur Entfernung von unveränderter Base mit trockenem Aether gewaschen und auf Thonplatten abgepresst wird. Das Salz bildet eine weisse, krystallinische Masse, die sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löst und gegen 134° schmilzt. Es ist an der Luft sehr leicht zerfliesslich.

0.2616 g Sbst.: 0.1592 g $AgCl$. — 0.2053 g Sbst.: 11.0 ccm N (12° , 764 mm).

$C_9H_{15}ONCl_2$. Ber. Cl 15.95, N 6.31.

Gef. » 15.56, » 6.42.

Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{12}ONCl, HCl, HgCl_2$. Die Darstellung dieses Salzes ist schon oben beschrieben. Es bildet weisse, dicke Krystalle, die bei $112-113^{\circ}$ schmelzen.

0.3225 g Sbst.: 0.1509 g HgS . — 0.3752 g Sbst.: 0.1744 g HgS . — 0.6675 g Sbst.: 17.6 ccm N (12° , 746 mm).

$C_9H_{13}ONCl_4Hg$. Ber. Hg 40.57, N 2.84.

Gef. » 40.34, 40.71, » 3.07.

Platindoppelsalz, $[C_9H_{12}ONCl, HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$. Das Salz bildet, in bekannter Weise dargestellt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser rothe Krystalle, welche in heissem Wasser oder Alkohol leicht löslich sind und schmilzt bei $196-198^{\circ}$.

0.2012 g Sbst.: 0.0469 g Pt . — 0.2529 g Sbst.: 0.0574 g Pt . — 0.1517 g Sbst.: 0.1419 g CO_2 , 0.0543 g H_2O .

$C_{18}H_{26}O_2N_2PtCl_8 + 4H_2O$. Ber. Pt 22.86, C 25.33, H 3.99.

Gef. » 23.06, 22.70, » 25.51, » 3.99.

Das Gold doppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung der Base zunächst ölig aus und erstarrt erst nach einiger Zeit.

Zur Feststellung der Constitution der Base wurde dieselbe zunächst der Zinkstaubdestillation unterworfen, indem die Base im

Wasserstoffstrom aus einem Kölbchen dampfförmig durch ein Rohr geleitet wurde, das mit Zinkstaub überzogene Bimsteinstückchen enthielt und zur schwachen Rothgluth erhitzt war. Die entweichenden Dämpfe wurden in wässriger Salzsäure aufgefangen und die Lösung nach beendeter Destillation zur Trockne verdampft. Der weisse krystallinische Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure 12 Stdn. auf 180° erhitzt, wodurch, wie wir zuvor festgestellt hatten, etwa unverändert überdestillirte Base in eine phenolartige, aus alkalischer Lösung nicht flüchtige Verbindung übergeht. Der Rohrinhalt wurde nun mit Natronlauge übersättigt, die abgeschiedene, basische Substanz mit Wasserdämpfen überdestillirt und aus dem Destillat mit Aether extrahirt. Es wurde so eine farblose Flüssigkeit erhalten, von Geruch und den sonstigen Eigenschaften eines Lutidins. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt.

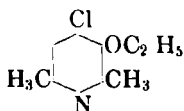
0.1495 g Sbst.: 0.0468 g Pt. — 0.1010 g Sbst.: 0.0360 g Pt. — 0.1144 g Sbst.: 0.1121 g CO₂, 0.0361 g H₂O.

(C₇H₉N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 31.25, C 26.92, H 3.21.
Gef. » 31.30, 31.58, » 26.72, » 3.51.

Das Platindoppelsalz war in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und zeigte den Schmelzpunkt 208° bei langsamem Erhitzen. Es lag danach das 2.6-Lutidin vor. Bestätigt wurde dies durch die Eigenschaften des bromwasserstoffsäuren Salzes, das entsprechend den Angaben von Wolffenstein und Marcuse¹⁾ gut krystallisirte und bei 209—210° schmolz.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem, salzsäurehaltigem dagegen leicht löslich. Es schmilzt lufttrocken bei 79—81°, bei 80° getrocknet dagegen bei 122—123°.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht die Verbindung C₉H₁₁NOCl unter Abspaltung von Chloräthyl in einem phenolartigen, gut krystallisirten Körper, durch Erhitzen mit Kalilauge in eine Verbindung C₉H₁₁NO₂K unter Ersatz des Chloratoms durch die Gruppe OK über. Die Verbindung muss danach, wie schon oben angegeben, ein Monochloräthoxyderivat des 2.6-Lutidins sein und kann etwa folgende Constitution besitzen:



wobei die Stellung des Chloratoms und der Aethoxylgruppe unsicher ist.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2525 [1899].

Diese Formel wird auch durch die Molekularrefraction der Verbindung bestätigt, welche sich nach den oben angegebenen Daten zu 50.66 berechnet, während die Formel die Zahl 48.10 verlangt.

Die Bildung von Lutidinderivaten aus Amidocrotonsäureester ist nichts ungewöhnliches. So erhielt Collie¹⁾ durch Erhitzen des salzsauren Amidocrotonsäureesters und aus den Rückständen, welche bei der Destillation des Amidocrotonsäureesters hinterbleiben, einen Oxylutidincarbonsäureester, den er anfangs als Derivat des 2.4-Lutidins betrachtete, später aber als Derivat des 2.6-Lutidins erkannte. In ähnlicher Weise erhielt Collie²⁾ einen Oxylutidinäthylester, $C_5H_9(CH_3)_2(OC_2H_5)N$, der bei 217–218° siedete und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 6-Pseudolutidostyryl und Jodäthyl lieferte. Durch Erhitzen von Acetessigester mit überschüssigem Chlorzinkammoniak erhielten ferner Canzoneri und Spica³⁾ ein Oxylutidin, das sie als Abkömmling des 2.4-Lutidins bezeichneten, ohne jedoch hierfür Beweismaterial beizubringen.

Das von uns erhaltene Chlor-Aethoxylutidin ist eine sehr reactionsfähige Substanz, die zahlreiche, gut krystallisierende Derivate liefert. Mit der näheren Untersuchung derselben ist der Eine von uns in Verbindung mit R. Hanisch beschäftigt.

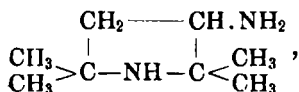
Rostock, 1. Juli 1901.

351. H. Pauly und A. Schaum: Ueber Aminopyrrolidine.

[III. (vorläufige) Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin³⁾.]

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit haben H. Pauly und J. Rossbach gezeigt, dass das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromtriacetonamin entstehende Amid der Tetramethylpyrrolincarbonsäure bei der Reduction in Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid übergeht, und erwähnen dabei, dass aus letzterem bei der Behandlung mit Brom und Kalilauge nach A. W. Hofmann's Methode β -Amino- α - α' -tetramethylpyrrolidin,



¹⁾ Ann. d. Chem. **226**, 310; diese Berichte **20**, 445 [1887]; Chem. News **62**, 306; Chem. Soc. J. **1891**, 172.

²⁾ Chem. Soc. J. **67**, 220. ³⁾ Gazz. chim. ital. **16**, 449 [1886].

³⁾ Die früheren Mittheilungen: H. Pauly und J. Rossbach, diese Berichte **32**, 2000 [1899] und H. Pauly und C. Boehm, ds. Ber. **33**, 919 [1900].