

$C_{17}H_{15}O_3N_5$ . Ber. C 60.52, H 4.46, N 20.78.  
Gef. » 60.30, 60.03, » 4.66, 4.83, » 21.18, 21.04.

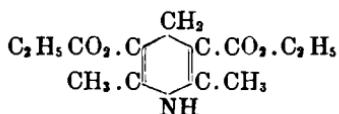
Beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge bildet die Substanz ein gelbes Salz, das an der Luft zerfließt. In konzentrierter Schwefelsäure gibt sie auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung.

**163. Erich Benary: Einwirkung von Äthylenbromid, Methylenjodid und Jod auf Amino-crotonsäureester.**

(Eingegangen am 3. April 1913.)

Da sich aus Amino-crotonsäureester und Chlor-acetylchlorid, wie in der voranstehenden Mitteilung beschrieben, ein Pyrrolderivat gewinnen lässt, erschien es möglich, in ähnlicher Weise den Aminoester mit Äthylenbromid unter Bildung eines Methyl-pyrrolinesters in Reaktion zu bringen. Erhitzt man jedoch die beiden Substanzen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin mit einander, so gelangt man zu einer Verbindung, die sich mit Dihydro-kollidin-dicarbonsäureester als identisch erwies. Äthylenbromid wirkt demnach in diesem Falle ebenso wie Acetaldehyd; bekanntlich reagiert dieser mit Amino-crotonester unter Bildung des Dihydroesters. Wahrscheinlich entsteht Acetaldehyd während der Operation aus Äthylenbromid, wie ja ein Übergang von Alkylenbromiden in Aldehyde resp. Ketone oft beobachtet worden ist.

In dem Zusammenhang erschien auch der Reaktionsverlauf zwischen Methylenjodid und Aminocrotonester von Interesse. Dabei wurde eine bei  $73^\circ$  schmelzende Base isoliert, die sich als Lutidin-dicarbonsäureester erwies. Seine Bildungsweise erklärt sich so, daß zunächst, wie aus Formaldehyd, Acetessigester und Ammoniak<sup>1)</sup>, Dihydro-lutidin-dicarbonsäureester:



entsteht, der unter den Versuchsbedingungen zu der Base oxydiert wird.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Amino-crotonsäureesters untersucht. Dabei resultierte eine jodhaltige Substanz von der Zusammensetzung eines Jod-amino-crotonsäureesters. Eine entsprechende Bromverbindung ist bereits

<sup>1)</sup> Schiff und Prosio, G. 25, II, 70 [1895].

bekannt. Sie wurde von Behrend<sup>1)</sup> aus Bromacetamid und Amino-crotonsäureester erhalten. Da in dieser Substanz das Halogen am Stickstoff haftet, so ist das gleiche für die Jodverbindung anzunehmen, die sich ihr analog verhält. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in  $\alpha$ -Jod-acetessigester übergeführt; eine entsprechende Wanderung des Halogens vom Stickstoff an den Kohlenstoff ist schon bei dem Bromderivat beobachtet worden.

### Experimentelles.

#### Amino-crotonsäureester und Äthylenbromid.

25 g Amino-crotonsäureester, 38 g Äthylenbromid und 32 g Pyridin wurden in alkoholischer Lösung 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei erstarrt das Gemisch zu einer gelbbraunen Krystallmasse. Nach dem Verdampfen des Alkohols erstarrt der Rückstand auf Zusatz von Wasser krystallinisch. Die Substanz scheidet sich aus heißem Alkohol in bläulich fluoreszierenden Nadeln vom Schmelzpunkt des Dihydro-kollidin-dicarbonsäureesters ab.

0.1508 g Sbst.: 0.3489 g CO<sub>2</sub>, 0.1045 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 62.92, H 7.86.

Gef. » 63.10, » 7.75.

#### Amino-crotonsäureester und Methylenjodid.

5 g Amino-crotonsäureester, 5 g Methylenjodid und 5 g Pyridin wurden in alkoholischer Lösung 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb ein gelb gefärbter Rückstand, der auf Zugabe von Wasser zu einer halbfesten Masse erstarrte. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in weichen Nadeln, die bei 73° schmelzen. Ausbeute etwa 2 g.

0.1597 g Sbst.: 8.0 ccm N (23°, 757 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 5.58. Gef. N 5.68.

#### Jod-amino-crotonsäureester, CH<sub>3</sub>.C(NHJ):CH.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Zu der in absolutem Äther aus 2.3 g fein verteiltem Natrium und 12.9 g Amino-crotonsäureester bereiteten Natriumverbindung fügt man in kleinen Portionen unter Umschütteln eine Lösung von 12.7 g Jod in absolutem Äther. Es findet momentan Umsetzung statt und es scheidet sich reichlich Jodnatrium ab. Man filtriert davon ab und verdunstet die Ätherlösung. Auf Zusatz von Wasser erstarrt der Rückstand größtenteils. Aus Alkohol scheidet sich die so gewonnene Jodverbindung auf Zugabe von Wasser in weichen Blättchen ab, die bei 83—84° schmelzen. Ausbeute etwa 2 g.

<sup>1)</sup> A. 318, 376 [1901].

0.1528 g Sbst.: 0.1604 g CO<sub>2</sub>, 0.0577 g H<sub>2</sub>O. — 0.2066 g Sbst.: 0.1896 g AgJ.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 28.23, H 3.96, J 49.77.

Gef. » 28.63, » 4.22, » 49.60.

Der Jod-amino-crotonsäureester ist gegen verdünntes Alkali ziemlich beständig, dagegen äußerst empfindlich gegen Säuren. Übergießt man ihn mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt sofort Verflüssigung der Krystalle ein. Beim Ausäthern erhält man ein braunes Öl, das hauptsächlich aus  $\alpha$ -Jod-acetessigester besteht. Um das zu zeigen, wurde es mit der berechneten Menge Thioharnstoff in wässriger Suspension zur Reaktion gebracht. Dabei verschwindet das Öl fast völlig, die filtrierte Lösung gab auf Zusatz von Ammoniak einen weißen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 175° schmolz und mit  $\mu$ -Amino- $\alpha$ -methyl-thiazol- $\beta$ -carbonsäureester identisch war, der allgemein aus  $\alpha$ -Halogen-acetessigestern und Thioharnstoff sich bildet<sup>1)</sup>.

#### 164. Wilhelm Biltz und Wilhelm Truthe: Über die Molekulargröße von Dextrin $\beta$ .

(Eingegangen am 7. April 1913.)

Die HHrn. Hans Pringsheim und Alfred Langhans bemerkten vor einiger Zeit<sup>2)</sup>, das Hauptinteresse bei der von ihnen unternommenen Untersuchung zweier krystallisierter Dextrine konzentriere sich auf die Ermittlung der Molekulargröße dieser Stoffe. Auf kryoskopischem Wege konnten sie für das Dextrin  $\alpha$  die Formel einer Tetra-amylose, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, feststellen. Bei dem Dextrin  $\beta$  versagte diese Methode wegen der hohen Molekulargröße und der geringen Löslichkeit (1.76 % bei 22°). Nur Wahrscheinlichkeitsgründe ließen sich für die Annahme beibringen, der Stoff sei eine Hexa-amylose, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>6</sub>. Es traf sich, daß wir seit längerer Zeit mit der Messung des osmotischen Druckes hochmolekularer Stoffe<sup>3)</sup> und gerade zurzeit des Erscheinens der zitierten Abhandlung mit der Messung der Molekulargröße von Dextrinen auf direktem osmotischen Wege beschäftigt waren. Auf unsere Bitte hatte Hr. Pringsheim die Freundlichkeit, uns das nötige Material zur Verfügung zu stellen,

<sup>1)</sup> Hantzsch, A. 278, 61 [1894]; Conrad, B. 29, 1042 [1896].

<sup>2)</sup> B. 45, 2534 [1912].

<sup>3)</sup> Ph. Ch. 68, 357 [1909]; 73, 481 [1910]; 77, 91 [1911].