

365. Hendrik Byvanck: Derivate des β -Aethyllepidins
(β -Aethyl- γ -Methylchinolins).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

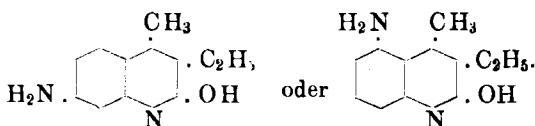
(Eingegangen am 1. August.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. W. Königs ausgeführt; dieselben bezweckten hauptsächlich die Synthese des β -Aethyl- γ -Methylpyridins, welches höchstwahrscheinlich dem Cincholoipon von Skraup zu Grunde liegt. Das β -Aethyl- γ -Methylpyridin wurde von Oechsner de Koninck¹⁾ durch Destillation von Cinchonin mit Aetzkali, von Königs²⁾ aus dem Merochinen durch Abspaltung von Kohlensäure mittels Sublimat und verdünnter Salzsäure in geringer Menge erhalten.

Zur Gewinnung der gewünschten Base wurde derselbe Weg eingeschlagen, welcher Hr. Dr. Besthorn und mich³⁾ zur Synthese der Lepidinsäure (γ -Methylpyridindicarbonsäure) geführt hatte. Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher *m*-Phenyldiamin auf Acetessigester einwirkt, reagirt dasselbe auch auf Aethylacetessigester.

Erhitzt man *m*-Phenyldiamin und Aethylacetessigester in äquimolekularen Mengen mehrere Stunden im Einschmelzrohr, so bildet sich unter Ringschluss ein Chinolinderivat, das Amido- α -Oxy- β -Aethyllepidin, welches sich durch schöne blaue Fluorescenz auszeichnet.

Ihm dürfte eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen:



Dieser Körper lässt sich leicht diazotiren, wobei man das Oxy- α -Oxy- β -Aethyllepidin erhält, welches stark saure Eigenschaften zeigt. Durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid lässt sich das Hydroxyl im Amido- α -Oxy- β -Aethyllepidin leicht durch Chlor ersetzen. Auf zweierlei Weise versuchte ich, an Stelle des Chlors Wasserstoff einzuführen. Längeres Stehen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure blieb ohne Erfolg, jedoch wurde durch 18-stündigtes Kochen des Körpers mit constant siedender Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und amorphem Phosphor glatt der chlorfreie Körper erhalten. Das ge-

¹⁾ Oechsner de Koninck, Ann. d. Chem. [5] 27, 469.

²⁾ Königs, diese Berichte 27, 1502.

³⁾ Besthorn und Byvanck, diese Berichte 31, 796.

wonnene Product, das Amido- β -Aethyllepidin zeichnet sich durch sein in feinen gelben Nadeln krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches Jodhydrat aus. Eine Diazotirung des Amido- β -Aethyllepidins giebt nur sehr schlechte Ausbeuten; aus dem gebildeten Phenol erhielt ich durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung Krystalle, welche noch nicht näher untersucht sind. Das Amido- β -Aethyllepidin liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (14 pCt. Anhydrid) eine Sulfosäure, welche jedoch bei der Oxydation nicht das gewünschte Resultat ergab. Es bildete sich eine Säure, die ein sehr schwer lösliches Baryumsalz giebt, das selbst durch concentrirte Salzsäure sich nicht zersetzen liess.

Aus dem Amido- β -Aethyllepidin kann man leicht ein Homologes des Chinolins gewinnen, indem man das Hydrazin darstellt und dieses durch Kochen in wässriger Lösung mit Kupfervitriol¹⁾ in das β -Aethyllepidin überführt.

Nachdem die obigen Versuche zur Gewinnung einer Pyridindicarbonsäure mir nicht geglückt waren, schlug ich einen andern Weg ein, um zu der Säure zu gelangen. Das Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidin lässt sich leicht diazotiren, das entstandene Chlorphenol, in alkalischer Lösung einer Oxydation mit Permanganat unterworfen, ergab, neben etwas Harz, auch eine gut krystallisirte Säure, welche der von Dr. Besthorn und mir dargestellten α -Chlorlepidinsäure in Verhalten und Farbreaction entspricht. Dieselbe soll noch genauer untersucht werden, sie ist wahrscheinlich die α -Chlor- β -Aethyl- γ -Methylpyridindicarbonsäure, durch deren Entchlorung man wahrscheinlich zur α ' β '-Dicarbonsäure des β -Aethyl- γ -Methylpyridins gelangen wird.

Anschliessend an die Darstellung des Amido- β -Aethyllepidins aus dem Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidin wurde auch versucht, aus dem Oxy- α -Chlor- β -Aethyllepidin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Jodkali und Phosphor den chlorkreinen Körper zu erhalten, aber vergebens; das Chlorphenol blieb unverändert.

Zuletzt machte ich noch einige Versuche zur möglichst quantitativen Darstellung des Lepidins. Aus Chlorlepidin, welches nach der Methode von Knorr²⁾ dargestellt wurde, konnte weder durch Behandeln mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure, noch durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und Phosphor das Chlor entfernt werden; hingegen gelang es, das Chlorlepidin in Jodlepidin überzuführen, aus welchem durch mehrtägiges Stehenlassen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure Lepidin in ca. 80-prozentiger Ausbeute erhalten wurde.

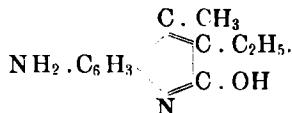
¹⁾ Haller, diese Berichte 18, 92.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 236, 97.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. W. Königs für die liebenswürdige Leitung, welche derselbe der Arbeit in ihrem ganzen Verlauf hat angedeihen lassen, meinen besten Dank auszudrücken.

Experimenteller Theil.

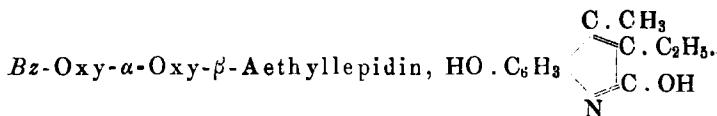
Bz - Amido - α - Oxy - β - Aethyllepidin,



10 g *m*-Phenylendianin und 16 g Aethylacetessigester werden 5—6 Stunden im eingeschmolzenen Rohr auf 165—170° erhitzt. Die gelb gefärbte, krystallinische Reactionsmasse wird mit Methylalkohol aus dem Rohr herausgespült und durch Waschen mit Methylalkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit. Das schon ziemlich reine Rohproduct beträgt 9 g, also ca. 50 pCt. der Theorie. Für die weiteren Versuche wurde das Rohproduct mit wenig Sprit ausgekocht, worin es ziemlich schwer löslich ist; die Verunreinigungen werden vom Alkohol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Amido- α -Oxy- β -Aethyllepidin in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln aus, die, im Schmelzpunkttröhrchen erhitzt, bei 277° anfangen sich zu zersetzen und bei 284° schmelzen. Es ist in Benzol und Aether sebr schwer löslich, etwas leichter in Aethyl- und Methyl-Alkohol, deren Lösungen prachtvoll blaue Fluorescenz zeigen. Das Amidophenol besitzt die Eigenschaften einer Base und einer Säure, löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure und wird durch kohlen-saures Natrium wieder ausgefällt. Das salzaure Salz krystallisiert in radial gruppirten, feinen Nadeln; auf Zusatz von Salpetersäure zu in Wasser suspendirtem Amido- α -Oxy- β -Aethyllepidin färbt sich die Flüssigkeit roth und nach einiger Zeit scheidet sich das salpeter-aure Salz in derben Prismen aus. Die salzaure Lösung des Amidophenols giebt mit Chlорcadmium ein in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Das Quecksilberchlorid- und Chlorzink-Doppelsalz krystallisiren in braungefärbten Prismen. Mit Eisenchlorid giebt das Amido- α -Oxy- β -Aethyllepidin eine braune Färbung.

Die mehrmals aus Alkohol umkrystallisierte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 71.29, H 6.93, N 13.86.
Gef. » 71.08, » 7.07, » 13.88.



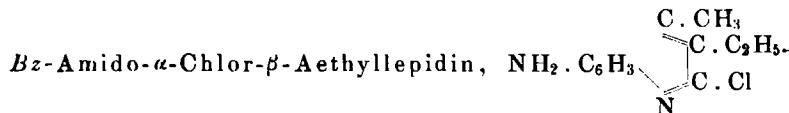
(*Bz-Oxy- γ -Methyl- β -Aethylcarbostyryl.*)

4 g Amido- α -Oxy- β -Aethyllepidin werden in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, hierzu 250 g klein geschlagenen Eises zugesetzt und mit 10 ccm einer Nitrit-Lösung (1 : 5) diazotirt. Die Lösung, welche röthlich gefärbt ist, wird zur Gewinnung des Phenols auf dem Wasserbade erhitzt, bis aller Stickstoff entwichen ist; es scheiden sich wenig dunkelgefärbte Producte aus, von denen filtrirt wurde. Während der Filtration scheidet sich direct aus der heissen schwefelsauren Lösung das Phenol in hellgelben Nadelchen aus. Dieselben werden mit wenig Wasser erhitzt und durch Zusatz von überschüssiger concentrirter Salzsäure in das in langen Nadeln krystallisirende Chlorhydrat übergeführt. Das freie Phenol erhält man hieraus durch gutes Auswaschen mit Wasser, weil dasselbe stark saure Eigenschaften zeigt und seine Salze leicht dissociiren. Das auf diese Weise schon gut gereinigte Phenol wird aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisiert.

C₁₂H₁₃NO₂. Ber. C 70.93, H 6.40.

Gef. » 70.81, » 6.55.

In Aether ist das *Bz-Oxy- α -Oxy- β -Aethyllepidin* nicht löslich, ebenso wenig in Benzol und Ligroin; Sprit und Methylalkohol nehmen es sehr leicht auf, schwieriger Chloroform, woraus es in weissen Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; es beginnt bei 263° sich zu zersetzen und schmilzt bei 273°.



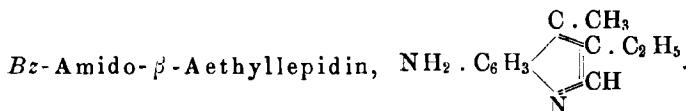
Um das Hydroxyl im Amido- α -Oxy- β -Aethyllepidin durch Chlor zu ersetzen, werden 10 g des Amidophenols durch Eindampfen ihrer Lösung in 200 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Salzsäure in das salzaure Salz übergeführt. 10 g des gut getrockneten salzauren Salzes werden nun mit 80 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler im Oelbad auf 135 – 140° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was gewöhnlich nach 2½ – 3 Stunden der Fall war. Es ist nicht ratsam, länger zu erhitzen, da die Reactionsflüssigkeit dunkler und das entstandene Product unreiner wird. Die heisse, rothbraun gefärbte Flüssigkeit wird in wenig heisse, concentrirte Salzsäure eingegossen. Nach lebhafter Salzsäureentwicklung verdünnt man mit Wasser und fällt nach Zusatz von Eisstückchen die Amido-chlorbase mit Ammoniak aus. Das im Exsiccator getrocknete hell-

gelbe Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidin wird in der Kälte mit Aether ausgeschüttelt — es ist dies die beste Art, die Base von den Verunreinigungen zu befreien —, vom Ungelösten abfiltrirt, und der Aether verdampft. Das zurückbleibende, fast weisse Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidin wird aus heissem, hoch siedendem Ligroin, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert; es scheidet sich in langen, weissen, sehr feinen Nadeln aus, die bei 138° scharf schmelzen.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 85 pCt der Theorie. In Methyl- und Aethyl-Alkohol ist die Base schon in der Kälte mit schön blauer Fluorescenz sehr leicht löslich, ebenso in Benzol; in niedrig siedendem Ligroin hingegen löst es sich ziemlich schwer. Die Salze mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure sind mit prächtig grüner Fluorescenz leicht löslich: das pikrinsaure Salz scheidet sich in schönen Tafeln aus. Von den Doppelsalzen des Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidins sind zu erwähnen: das Quecksilberchloriddoppelsalz, welches sich aus der anfangs trüben Flüssigkeit in Prismen ausscheidet, und das Zinkchloriddoppelsalz, welches zuerst ölige Tropfen bildet, die bei längerem Stehen zu gelben Flocken erstarren. Fügt man zu der salzauren Lösung der Amidochlorbase Goldchloridlösung, so wird diese Lösung beim Erwärmen dunkel, und es fällt metallisches Gold aus. Mit Eisenchlorid giebt das Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidin keine Färbung; Kaliumdichromat giebt in schwefelsaurer Lösung unter Dunkelfärbung ein schwer lösliches Chromat.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

$C_{12}H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 16.10. Gef. Cl 15.96.



Nachdem Prof. W. Königs mit Erfolg bei den gechlorten Chinabasen die Entchlorung derselben mittels Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure durch längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt hatte, versuchte ich, das Chlor des Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidins auch auf diese Weise durch Wasserstoff zu ersetzen; aber ohne Erfolg. Viel besser gelingt die Entchlorung letzteren Körpers mittels Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und Phosphor. Zu dem Zwecke werden 3 g Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidin mit 3 g Jodkalium, 1.5 g amorphem Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gewicht) 18 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Die gelb gefärbte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, gekocht und vom Phosphor abfiltrirt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das jodwasserstoffsäure Salz in feinen, hellgelben Nadeln aus, die filtrirt, gut abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen

werden. Nach zweimaliger Krystallisation aus Wasser ergab die Analyse, dass nur ein Molekül Jodwasserstoffsäure an die Base gebunden ist.

$C_{12}H_{14}N_2 \cdot HJ$. Ber. J 40.44. Gef. J 40.11.

Das jodwasserstoffsäure Salz zersetzt sich bei 260° , es schmilzt bei 276° .

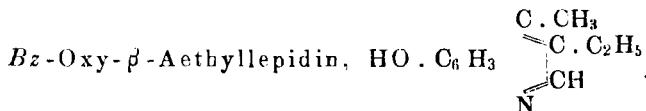
Um die freie Base zu gewinnen, wird die vom Phosphor abfiltrirte wässrige Lösung mit Natronlauge versetzt, die freie Base mit Aether aufgenommen, dieser mit wenig Wasser gewaschen und abgedampft. Zur Reinigung wird das entchlorte Product aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Amido- β -Aethyllepidin ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser etwas schwerer, in Ligroin schwer löslich. Aus der ätherischen Lösung der Base scheiden sich nach Zusatz von wenig Ligroin schöne, farblose, prismatische Krystalle ab. Zur Analyse wurde das Amido- β -Aethyllepidin zweimal aus Wasser umkristallisiert, die wässrige Lösung zeigt schöne grüne Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 84° .

$C_{12}H_{14}N_2$. Ber. C 77.42, H 7.53.

Gef. » 77.28, » 7.66.

Eisenchlorid wirkt auf die wässrige Lösung der Base nicht ein, Kaliumdichromat erzeugt in verdünnter schwefelsaurer Lösung analog der Einwirkung auf Amidolepidin eine dunkelrothe Färbung. Auf Zusatz von wässriger Pikrinsäure scheidet sich das pikrinsaure Salz in gelben Flocken aus; mit alkoholischer Pikrinsäure erhält man schwer lösliche, feine, gelbe Nadelchen.

Das Amido- β -Aethyllepidin geht durch Diazotiren und Verkochen der Diazolösung in das betreffende Phenol über.



Zur Darstellung dieses Körpers werden 2 g Amido- β -Aethyllepidin in der Kälte in 200 ccm Wasser und 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann nach und nach 5 ccm Nitritlösung (1:5) zugegeben; die aufangs gelbe Flüssigkeit färbt sich dunkelroth. Die Diazolösung wird auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung beendet ist, wobei die Lösung immer dunkler wird. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung geht. Von diesen Flocken wird abfiltrirt und aus der alkalischen Lösung das Phenol mittels Kohlensäure gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung kocht man das Rohproduct mit Benzol, filtrirt von Verunreinigungen.

nigungen ab und dampft das Filtrat sehr weit ein; das Phenol scheidet sich aus der Lösung in farblosen Krystallen aus. Die Ausbeute ist sehr gering. Nach nochmaliger Krystallisation aus Aether schmolz die so gereinigte Substanz bei 189° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{12}H_{13}NO$. Ber. C 77.00, H 6.95.
Gef. » 76.64, » 7.20.

Bz - Amido- β -Aethyl- γ -Methylchinolinsulfosäure.

1 g Amido- β -Aethyl- γ -Methylchinolin wird mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure (14 pCt. Anhydrid) so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die hellgelb gefärbten Flocken, die durch Eingießen einer Probe der braungefärbten Flüssigkeit in Wasser entstehen, sich in Natronlauge vollständig lösen. Die Reaction ist in ca. 6 Stunden beendet. Die ganze Lösung wird auf wenig Eis gegossen, die Sulfosäure abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Zur Analyse wurde die Sulfosäure aus Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert; man erhält so schöne gelbe Nadeln, welche über 300° schmelzen. Eine abgewogene Menge verlor beim Erhitzen im Toluolbad nicht an Gewicht; es zeigte die Analyse, dass die Sulfosäure kein Krystallwasser enthält. Die Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

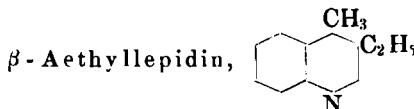
$C_{12}H_{14}N_2SO_3$. Ber. S 12.03.
Gef. » 12.22.

Die Amido- β -Aethyl- γ -Methylchinolinsulfosäure zeigt in verdünnter wässriger Lösung hellblaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün, ebenso die Lösung in Eisessig. Mit Chlorbaryum und Calciumacetat giebt die Sulfosäure keine Salze.

Oxydation der Amido- β -Aethyl- γ -Methylchinolinsulfosäure.

$\frac{1}{2}$ g Amido- β -Aethyl- γ -Methylchinolinsulfosäure wird in einer Lösung von $\frac{1}{2}$ g Kali in 50 ccm Wasser gelöst, und bei gewöhnlicher Temperatur zu dieser Flüssigkeit allmählich 60 ccm einer dreiprozentigen Permanganatlösung zugegeben. Das Ende der Reaction ist nicht besonders scharf. Nach der Oxydation kocht man die Flüssigkeit nach Zugabe von wenig absolutem Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Permanganats, bis sich der Braunstein gut abgesetzt hat, filtrirt von demselben ab, kocht ihn mehrmals unter jedesmaligem Zusatz von wenig Pottasche gut aus, vereinigt die Filtrate und dampft sie ziemlich weit ein. Nachdem man die Lösung schwach essigsauer gemacht hat, fällt auf Zusatz von essigsaurem Calcium ein weisser Niederschlag aus, welcher, ausser oxalsaurem Calcium, auch das Calciumsalz des Oxydationsproduktes enthält. Durch essigsaures Blei entsteht keine Fällung der Säure, hingegen ist das Baryumsalz, welches man

erhält, durch Zugabe von essigsaurem Baryum zur schwach essigsauren Lösung der Säure, ein dicker, weisser Niederschlag, welcher selbst in concentrirter Salzsäure sich nicht löst. Die entstandene Säure ist demnach eine sehr starke Säure, woraus man annehmen kann, dass bei der Oxydation nicht eine Dicarbonsäure, sondern vielleicht eine Tetracarbonsäure entstanden ist, indem sowohl die Methyl- wie die Aethyl-Gruppe im Pyridinkern zu Carboxylen oxydiert worden sind. Die event. Bildung einer Amido- β -Aethyl- γ -Methyl- α -Sulfochinolinsäure ist höchst unwahrscheinlich, da nur bei hohen Temperaturen die Sulfogruppe in den Pyridinkern geht. Mit Kupferacetat erhält man ein graugrün gefärbtes Kupfersalz. Durch Zersetzen dieses Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher nach starkem Einengen sich ein Körper in weissen Nadeln ausscheidet, dessen wässrige Lösung mit Eisenvitriol eine intensiv gelbe Färbung gab.



Diesen Körper gewinnt man am besten auf folgende Weise:

Man stellt zunächst nach dem von V. Meyer und Lecco¹⁾ angegebenen Verfahren das Hydrazin dar, indem man 2 g Amido- β -Aethyllepidin in 20 g concentrirter Salzsäure löst, die Lösung gut abkühlt und allmählich eine Lösung von 0.8 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugiebt; die Diazolösung, welche durch Ausscheidung von etwas Chlornatrium trüb ist, färbt sich hellroth. Zu dieser stark sauren Lösung fügt man eine Lösung von 4.5 g Zinnchlorür in 4.5 g concentrirter Salzsäure; es bildet sich ein gelblicher Brei des salzsäuren Hydrazins, welcher durch ein Colirtuch filtrirt wird. Das freie Hydrazin wird aus dem salzsäuren Salz durch Zusatz von Alkali erhalten; es wird in Aether aufgenommen, derselbe mehrmals gewaschen und abgedampft. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Hydrazin als braunes Oel ab. Zur Ueberführung des Hydrazins in das Homologe des Chinolins wird dasselbe mit wenig Wasser versetzt, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und nach und nach eine 10-procentige Kupfervitriollösung²⁾ zugegeben, bis die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung angenommen hat. Die schmutzig gefärbte Lösung wird mit Natronlauge versetzt und das β -Aethyllepidin mit Wasserdampf destillirt. Die alkalisch gemachte Destillationsflüssigkeit wird mit Aether aufgenommen — derselbe zeigt schwach blaue Fluorescenz, welche durch Zusatz von Säuren wieder ver-

¹⁾ Victor Meyer und Lecco, diese Berichte 16, 2976.

²⁾ Haller, diese Berichte 18, 92.

schwindet —, dieser gut gewaschen und das β -Aethyllepidin durch verdünnte Salzsäure aus der ätherischen Lösung ausgezogen.

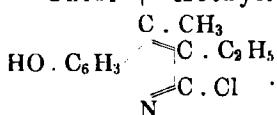
Der auf diese Weise erhaltene Körper giebt ein in gelben, glänzenden Blättchen schön krystallisirendes Platinsalz. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser. Es sintert bei 196° zusammen und schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

$(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 25.83. Gef. Pt 25.81.

Das Pikrat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in gelben Nadeln vom Schmp. 202° ab.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz erhält man aus der salzauren Lösung des β -Aethyllepidins in dicken, gelb gefärbten Prismen, das Chlorzinkdoppelsalz in gelblichen Flocken.

Bz-Oxy- α -Chlor- β -Aethyllepidin,



10 g Amido- α -Chlor- β -Aethyllepidin werden in 250 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung durch Zusatz von 400 g klein gestossenen Eises verdünnt, und nach und nach 19 ccm Nitritlösung (1 : 5) zugegeben, wobei die anfangs gelbe Lösung sich roth färbt. Die Diazolösung, welche vollständig klar geblieben ist, wird auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist; von wenig abgeschiedenen Flocken wird abfiltrirt, und die Lösung erkalten gelassen. Zu der Lösung des Phenols giebt man so viel Natronlauge, bis sich das frei gemachte Phenol gelöst hat, kühlt die durch Zugabe der Natronlauge warm gewordene Flüssigkeit gut ab und setzt das Oxy- α -Chlor- β -Aethyllepidin durch Einleiten von Kohlensäure in Freiheit; es fällt als gelbes Pulver aus. Zur Reinigung führt man das Chlorphenol in das salzaure Salz über, welches aus der concentrirten salzauren Lösung in langen, gelbrothen Nadeln krystallisiert, filtrirt die Krystalle ab und wäscht sie gut mit Wasser aus. Das Oxy- α -Chlor- β -Aethyllepidin hat stark saure Eigenschaften; das salzaure Salz dissociirt auf Zusatz von Wasser, die anfangs glänzenden Nadeln erscheinen vollständig matt. Der so schon ziemlich gereinigte Körper wurde zur Analyse aus Methylalkohol umkrystallisiert.

$C_{12}H_{13}NOCl$. Ber. C 65.01, H 5.41.

Gef. » 64.92, » 5.55.

Die Ausbeute ist ziemlich gut; aus 10 g des Amidokörpers erhält man ca. 6.5 g reines Phenol.

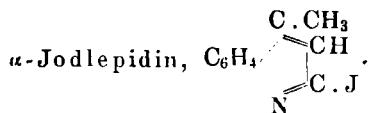
Das Oxy- α -Chlor- β -Aethyllepidin ist in Aether sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und Methylalkohol. Im Capillarrohr erhitzt, zeigt es den Schmelzpunkt scharf bei 227°.

Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und amorphem Phosphor konnte nicht das chlorfreie Phenol erhalten werden; es wurde bei diesem Versuche garnicht verändert. Nach der Reaction schied sich nur das jodwasserstoffsäure Salz des Chlorphenols in hellgelben Nadeln aus, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.



(α -Chlor- β -Aethyl- γ -Methylpyridindicarbonsäure.)

1 g Oxy- α -Chlor- β -Aethyllepidin wird in einer Lösung von 1 g Kali in 100 ccm Wasser gelöst und unter Kühlen nach und nach 280 ccm einer 1-prozentigen Permanganatlösung zugegeben. Nachdem das Filtrat vom Braunstein schwach salpetersauer gemacht worden, die Oxalsäure mittels essigsauren Calciums entfernt worden ist, fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei ein dicker weisser Niederschlag aus, welcher sehr gut mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Beim Eindampfen der vom Schwefelblei filtrirten Lösung tritt jedesmal eine Trübung auf, beim Erkalten scheidet sich ein Harz aus, welches von Aether zum Theil, von Alkohol ganz gelöst wird. Die harzigen Bestandtheile reagiren in wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin unter Bildung eines gelb gefärbten, kristallinischen Körpers; in verdünnter kalter Sodalösung ist das Harz grössttentheils unlöslich. Es ist also anzunehmen, dass die Oxydation nicht glatt verlaufen und vielleicht die Aethylgruppe zum Theil mit angegriffen worden ist. Zur Gewinnung der chlorhaltigen Säure wird vom Harz abfiltrirt und die Lösung stark eingedampft; die Säure, welcher immer noch etwas Harz anhaftet, wird durch Behandeln mit wenig Aether von demselben befreit und nochmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkoble umkristallisiert. Sie scheidet sich in weissen, schönen Krystallen aus. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, mit Eisenchlorid eine gelbliche Trübung. In Wasser ist die Säure leicht, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich.



Nachdem Knorr¹⁾ bereits das α -Chlorlepidin durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 170° glatt in Lepidin übergeführt hat, versuchte ich, dasselbe aus

¹⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 236, 99.

Chlorlepidin durch Stehenlassen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure sowie durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und Phosphor unter geringem Quecksilberüberdruck zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Ich stellte daher zunächst das Jodlepidin dar, welches sich mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure zu Lepidin reduciren lässt.

Zur Darstellung des Jodlepidins verfährt man folgendermaassen: 1 g Chlorlepidin, welches nach den Versuchen von Knorr¹⁾ aus γ -Methyl-Carbostyrol, Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid dargestellt wurde, wird mit 1 g Jodkalium, $\frac{1}{2}$ g amorphem Phosphor und 10 ccm constant siedender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit ist nach einiger Zeit durchsetzt von schönen gelben Nadeln des jodwasserstoffsauren Jodlepidiūs. Nach Beendigung der Reaction fügt man so viel Wasser zu, dass die ausgeschiedenen Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes eben in Lösung gehen, und filtrirt vom Phosphor ab. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Jodlepidinjodhydrat, welches in Wasser schwer löslich ist, aus: die Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. Das Jodlepidin wird aus der alkalischen Lösung mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, darnach vollkommen abgedampft.

Es zeigt in der Art der Bildungsweise sowie in seinen Eigenschaften genau dasselbe Verhalten wie das von Friedländer und Weinberg²⁾ dargestellte α -Jodchinolin. Das Jodlepidin erhält man durch Umkristallisiren aus Ligroin in farblosen, langen Nadeln, die bei 90° schmelzen.

$C_{10}H_8N\cdot J$. Ber. J 47.21. Gef. J 47.14.

Es löst sich mit grosser Leichtigkeit in Aether, ebenso in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin. Das salzaure Salz krystallisiert in farblosen Nadeln.

Reduction des Jodlepidins zu Lepidin.

Die Reduction geschieht einfach in der Weise, dass man Jodlepidin in verdünnter Schwefelsäure löst und einige Tage mit Eisenfeile stehen lässt. 0.5 g Jodlepidin zeigte nach einer Woche keine Jodreaction mehr. Die Reactionsflüssigkeit wird vom überschüssigen Eisen filtrirt und mit Natronlauge versetzt. Im Niederschlage befindet sich ausser dem Eisen auch das Lepidin, welches mit Wasserdampf destillirt wird. Die destillirte Flüssigkeit macht man stark alkalisch, nimmt mit Aether auf und trocknet denselben mit festem

¹⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 236, 97.

²⁾ Friedländer und Weinberg, diese Berichte 18, 1351.

Aetznatron. Zur Charakterisirung des Lepidins wurde dasselbe in das schwefelsaure Salz übergeführt, indem man zur ätherischen Lösung des Lepidins ein Gemisch von einem Theil reiner Schwefelsäure und 10 Theilen Alkohol zugab. Das so erhaltene schwefelsaure Salz zeigt den Schmp. 224°, während Beilstein denselben zwischen 228 und 229° angibt. Ausser diesem schwefelsauren Salz wurde mit alkoholischer Pikrinsäure das Pikrat dargestellt; es fielen gelbe Nadelchen aus, die den Schmp. 208° zeigten.

366. Otto Dimroth: Directe Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August.)

Im letzten Hefte dieser »Berichte« berichtet K. A. Hofmann über die Einwirkung von Quecksilberoxyd und Natronlauge auf Alkohol. Es wird dabei an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff direct durch Hg(OH) -Gruppen substituirt. Dies veranlasst mich mitzutheilen, dass Versuche in der aromatischen Reihe, mit welchen ich zur Zeit beschäftigt bin, mir gezeigt haben, dass directer Ersatz von Wasserstoffen des Benzolkerns durch die einwerthigen Reste von Quecksilberoxydsalzen HgX eine allgemeine und leicht durchführbare Reaction zu sein scheint.

Man braucht nur Benzol mit trocknem Quecksilberacetat mehrere Stunden auf 110° zu erhitzen, dann ist sämmtliches Quecksilberacetat verschwunden, und man erhält neben freier Essigsäure das von Dreher und Otto¹⁾ zuerst beschriebene Phenylquecksilberacetat: $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OCOCH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Ganz analog verhält sich Toluol.

Besonders leicht erfolgt die Reaction mit Phenol. Werden concentrirte wässrige Lösungen von Phenol und Quecksilberacetat gemischt, so scheiden sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch auf dem Wasserbad reichliche Mengen weisser, zu kugeligen Aggregaten vereinigter Krystallnadelchen ab, welche aus Oxyphenyldiquecksilberdiacetat, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{Hg} \cdot \text{OCOCH}_3)_2$, bestehen. Zur Analyse wurde der Körper aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Schmp. 216—217°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Hg}_2\text{O}_5$. Ber. C 19.67, H 1.64, Hg 65.57.
Gef. » 19.36, » 1.65, » 65.42.

¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 117.