

Ammoniakwasser mit Alkohol oder durch direktes Einleiten von Ammoniakgas aus einer Bombe in Alkohol her.

Das Dibenzoylderivat wurde mit der alkoholischen Ammoniaklösung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zwei Stunden erhitzt, wobei es sich allmählich unter Gelbfärbung löste. Dann wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Produkt, aus 70-prozentigem Alkohol und dann aus Benzol-Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 169—170°. Mit dem Dibenzoylderivat von ungefähr gleichem Schmelzpunkt zusammen erhitzt gibt es eine Schmelzpunktserniedrigung von über 20°. Leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Eisessig, Benzol; schwerer löslich in Petroläther, Ligroin.

0.1796 g Sbst.: 14.0 ccm N (20.1°, 772 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 8.86. Gef. N 9.02.

In alkoholischer Lösung gibt das Produkt mit Eisenchlorid eine dunkelblaugrüne Färbung; es enthält also eine freie Hydroxylgruppe und ist anzusehen als *N*-Benzoyl-[*o*-oxy-benzyliden]-phenylhydrazin. Dieses ist bereits von K. Auwers und K. Hannemann¹⁾ durch Umlagerung aus dem *O*-Benzoat durch 7-stündiges Erhitzen mit Eisessig dargestellt worden. Die Konstitution dieses Monobenzoylderivates wurde auch dadurch bestätigt, daß es bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub *o*-Oxy-benzylamin (128—129°) und Benzanilid (161—162°) ergab.

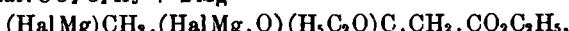
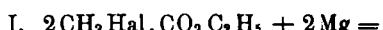
Die alkoholische Ammoniaklösung wirkt also in der Hitze bei der partiellen Verseifung in der gleichen Weise wie alkoholische Kalilauge in der Kälte, indem sie von den beiden Säuregruppen die an den Hydroxylsauerstoff gebundene abspaltet.

121. D. K. Alexandrow:

Darstellungsmethode des γ -Chlor acetessigesters.

(Eingegangen am 6. März 1913.)

Die Ester der Haloidderivate der Essigsäure und ihrer Homologen reagieren in Ätherlösung mit metallischem Magnesium unter Kondensation von zwei Estermolekülen nach einem der folgenden Schemata:



¹⁾ A. 365, 319 [1909].

Nach der Zersetzung mit Wasser sind im ersten Falle Acetessigester oder dessen Alkylderivate und im zweiten Falle die betreffenden γ -haloidsubstituierten Acetessigester zu erwarten. Sal-kind¹⁾, sowie Reformatsky und Zeltner²⁾ haben durch ihre Versuche festgestellt, daß die Ester der α -bromsubstituierten Säuren im Sinne der ersten Gleichung unter Bildung von Acetessigestern reagieren. Nur im Falle des α -Brom-essigsäure-äthylesters verläuft die Reaktion auch nach der zweiten Gleichung, so daß, wie Stollé³⁾ gezeigt hat, γ -Brom-acetessigester in kleiner Menge neben dem Acetessigester resultiert.

Ich habe die Einwirkung von Magnesium auf α -Chlor-essigsäure-äthylester untersucht. Die Reaktion verläuft nach der zweiten Gleichung, sogar auch dann, wenn Magnesium im Überschuß vorhanden ist. Die Zersetzung des gebildeten Produktes mit Wasser ergab γ -Chlor-acetessigester in so guter Ausbeute, daß sich diese Reaktion als Darstellungsmethode des γ -Chlor-acetessigesters empfiehlt.

Die Ausführung der Reaktion geschah in folgender Weise: In einer Kochflasche mit Rückflußkühler, der durch ein Chlорcalcium-Rohr vor Luftfeuchtigkeit geschützt war, wurden 50 g α -Chloressigester (vom Sdp. 44—46° bei 13 mm) mit 100 ccm Äther (über Natrium destilliert) verdünnt und nach Zugabe von 5 g Magnesiumpulver (1/2 Molgew.) schwach erwärmt. Beim Eintragen eines Körnchens Jod setzte eine so heftige Reaktion ein, daß Abkühlung nötig war. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei findet fast vollständige Lösung des Magnesiums und Ausscheidung eines gelben Niederschlags statt. Der abgekühlte Kolbeninhalt wurde dann vorsichtig mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Die abgetrennte Ätherschicht wurde mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Den nach dem Eindunsten des Äthers bleibenden ölichen Rückstand fraktionierte ich im Vakuum bei 14 mm, wobei bis zu 105° als Vorlauf nur wenig Acetessigester und Anfangsprodukt überging. Eine bei 105—109° übergehende Fraktion enthielt den größten Teil des Destillats. Beim weiteren Erhitzen stieg die Temperatur gleichmäßig weiter unter teilweiser Zersetzung der destillierenden Substanzen.

Der Hauptteil der Fraktion 105—109° ging bei erneuter Destillation bei ca. 107° als ein farbloses Produkt, welches beim Aufbewahren sich gelblich färbte, über (die Ausbeute betrug 12 g oder ca. 35 % vom theoretisch Möglichen). Es hat einen schwachen, doch stechenden Geruch. Mit Eisenchlorid-Lösung gibt es eine rote Färbung.

¹⁾ *K. 38*, 97. ²⁾ *B. 41*, 589 [1908]; *K. 38*, 103; *J. pr. [2] 78*, 97.

³⁾ *B. 41*, 954 [1908].

Semicarbazid-chlorhydrat in Kaliumacetat-Lösung liefert keinen Niederschlag.

$d_4^{20} = 1.2157$; $d_4^{16} = 1.2182$. Molekulargewichts-Bestimmung: 0.2440 g Sbst. in 13.43 g Eisessig erniedrigen den Erstarrungspunkt um 0.436°.

$C_6H_9O_3Cl$. Ber. M. 164.5. Gef. M. 162.5.

0.1305 g Sbst.: 0.2080 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$C_6H_9O_3Cl$. Ber. C 43.76, H 5.51.

Gef. » 43.47, » 5.47.

Molekularrefraktions-Bestimmung (sofort nach dem Destillieren): $n_D^{17} = 1.4546$; $d_4^{17} = 1.2176$ (Mol.-Gew. 164.54).

$C_6H_9O_3Cl$. Ketoform. Ber. 36.32.

Enolform. » 37.36.

Der frisch destillierte Ester ist also in der Hauptsache eine Keto-Verbindung und nur wenig enolisiert.

Es gelingt, den so erhaltenen γ -Chlor-acetessigester durch Schütteln mit wässriger Kupferacetat-Lösung im Überschuß und einigen Tropfen Essigsäure in sein Kupfersalz überzuführen. Dieses ist ein hellgrüner Niederschlag, welcher nur schwer in Wasser und ein wenig mehr in Äthyl- und Methylalkohol löslich ist; Äther und im besonderen warme Kohlenwasserstoffe lösen es leicht. Das Salz krystallisiert aus Benzol in Form sehr dünner verfilzter Nadelchen vom Schmp. 168—169° (unter Zersetzung).

0.4211 g Sbst.: 0.0682 g Cu. — 0.4320 g Sbst.: 0.3132 g AgCl.

$C_{12}H_{16}O_6Cl_2Cu$. Ber. Cu 16.38, Cl 18.15.

Gef. » 16.20, » 17.92.

Beim Schütteln des Esters mit wässriger Lösung von Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und wenig Ammoniak findet die Ausscheidung von weißem Magnesiumsalz des Esters statt. Das Salz ist schwer löslich in Wasser und ziemlich leicht in Äther.

Das Magnesiumsalz, wie auch der freie Ester, sind schon unfähig, mit metallischem Magnesium zu reagieren, sogar beim stundenlangen Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenem Robr. Es gelang auch nicht, die einem Molekül Magnesium entsprechende Menge mit Chloressigester in Reaktion zu bringen. Es blieb in diesem Falle ca. die Hälfte des angewandten Magnesiumpulvers, sogar nach 4-stündigem Kochen im Wasserbade, zurück. Dabei blieb nach der betreffenden Aufarbeitung des Gemisches die Ausbeute an γ -Chlor-acetessigester dieselbe, wie bei Anwendung einer halb so großen Magnesiummenge. Der von mir dargestellte Ester scheint, wie aus seinen physikalischen Konstanten und Zusammensetzung hervorgeht, mit dem Ester von Lespieau¹), M. Pischau²) und wahrscheinlich auch mit jenem von Schlotterbeck³)

¹) C. r. 138, 421. ²) M. 27, 1245. ³) B. 42, 2571 [1909].

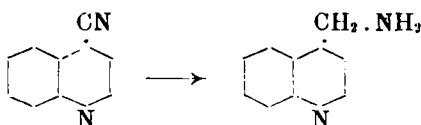
identisch zu sein. Der ein wenig höhere Siedepunkt des Schlotterbeckschen Esters beruht vielleicht auf der Beimischung eines fremden Körpers. Wahrscheinlich konnte Schlotterbeck deshalb seinen Ester auch durch Destillation (sogar bei 0.8 mm Druck) nicht farblos erhalten.

Moskau, 2. März 1913. Höhere Frauenkurse. Laboratorium für quantitative Analyse.

122. Paul Rabe: Über Lepidylamin.

[Aus dem Laborat. f. organ. Chemie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 5. März 1913.)

Die vorliegende Mitteilung schließt sich an die synthetischen Versuche¹⁾ im Gebiet der China-Alkaloide an. Es wurde nämlich gefunden, daß das γ -Cyan-chinolin, das Nitril der Cinchoninsäure²⁾, durch Behandeln mit naszierendem Wasserstoff oder durch Schütteln mit elementarem Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumsol,



in das γ -Aminomethyl-chinolin oder Lepidylamin übergeht.

Die genauere Untersuchung dieser Klasse von Chinolinderivaten behalte ich mir ausdrücklich vor³⁾.

Reduktion des γ -Cyan-chinolins mit Zink und Salzsäure. 3 g Nitril wurden mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure und granuliertem Zink auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Isolierung des gebildeten Lepidylamins wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Der ätherischen Lösung entzog die eben ausreichende Menge verdünnter Salzsäure das Amin. Seine Reinigung geschah über das Dichlorhydrat hinweg.

Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Eine Auflösung von 15.4 g Nitril in 100 ccm heißem Eisessig wurde allmählich mit 30 g Zinkstaub versetzt und die lebhafte Reaktion durch gelindes Kühlen gemäßigt. Das vom Zink befreite Filtrat gab nach Zugabe überschüssigen Alkalis das Lepidylamin an Äther ab.

¹⁾ B. 45, 2163 [1912].

²⁾ H. Meyer, M. 23, 904 [1902]; A. Kaufmann und R. Widmer, B. 44, 2058 [1911].

³⁾ Mit der Überführung der Amine in Alkohole und Aldehyde ist Hr. F. Walter beschäftigt.