

wasserstoffes bei 20° gesättigt und enthielt Bödenkörper ausgeschieden. Für die Untersuchung des Körpers in Chloroform verwandten wir eine Lösung des Kohlenwasserstoffes von 1.24 %.

Wir beobachteten folgende Absorptionserscheinungen:

| | Absorption | |
|---|------------------------------------|------------------------------------|
| | beginnt bei | vollständig bei |
| Para-xylylen } Benzol (Thiele) in } Chloroform | $\lambda = 545$ $\lambda = 532$ | $\lambda = 526$ $\lambda = 476$ |
| Meta-xylylen } Benzol Chloroform | $\lambda = 510$ $\lambda = 532$ | $\lambda = 471$ $\lambda = 438$ |

Die angegebenen Zahlen erheben nicht den Anspruch auf absolute Genauigkeit. Sie sollen später mit verbesserter Apparatur kontrolliert werden, doch zeigen sie jedenfalls evident die Analogie des Thieleschen Parachinoids mit unserem Metachinoid.

330. O. Fischer und K. Neundlinger:
Elektrolytische Oxydation von cyclischen Ammoniumbasen.
(Darstellung von N-Methyl- α -pyridon usw.)
 [Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]
 (Eingegangen am 1. August 1913.)

Vor etwa 15 Jahren¹⁾ hat der eine von uns eine allgemeine Methode beschrieben, nach der man von den N-Methyl-pyridonen und Chinolalen mittels Phosphorpentachlorid direkt zu den Chlor-pyridinen bzw. Chinolinen gelangen kann. Von diesen sind insbesondere die α -Chlor-pyridine usw. sehr reaktionsfähig. Es konnte damals z. B. aus dem α -Chlorpyridin in guter Ausbeute 2-Amino-pyridin (α -Amino-pyridin) gewonnen werden. Da wir in der neueren Zeit größere Mengen des 2-Amino-pyridins für synthetische Versuche brauchten, haben wir uns wieder mit seiner Darstellung beschäftigt.

Während die Umwandlung des N-Methyl- α -pyridons in 2-Chlor-pyridin glatt verläuft, ist die Darstellung des N-Methyl- α -pyridons nach dem bisherigen Verfahren umständlich und bezüglich Ausbeute noch unbefriedigend. Zwar haben die Hrn. H. Decker und A. Kaufmann²⁾ die früheren Vorschriften erheblich verbessert und z. B. im

¹⁾ O. Fischer, B. 31, 611 [1898]; 32, 1297, 1307 [1899].

²⁾ J. pr. [2] 84, 435.

Fall des Methyl-pyridons 75 % der Theorie an Ausbeute erhalten. Lästig bleiben aber immer die großen Quantitäten an Ferricyankalium, die man braucht, und die nicht unbeträchtlichen Mengen sehr unangenehm riechender Harze bei der Darstellung. Auch die großen Flüssigkeitsmengen, die man dabei ausschütteln muß, sind unbequem.

Wir kamen daher auf den Gedanken, die Oxydation solcher cyclischen Ammoniumbasen auf elektrolytischem Wege auszuführen und hatten dabei günstigen Erfolg. Wir gingen, wie Decker und Kaufmann, vom *N*-Methyl-pyridiniumsulfat aus und oxydierten dies an der Anode, die durch ein Diaphragma (Tonzelle) von der Kathode getrennt war. Als Elektroden dienten Eisenbleche. Als wir in die Auflösung des Sulfats in Natronlauge den Strom schickten, trat eine lebhafte Sauerstoff-Entwicklung ein, so daß also die Oxydation nicht eintrat. Es mußte daher nach einem Katalysator gesucht werden. Nach einigen vergeblichen Versuchen mit andren Salzen wurde mit Ferricyansalzen ein guter Erfolg erzielt. Als Katholyth nahmen wir Natronlauge (1.15 spez. Gew.), als Anolyth etwas stärkere Natronlauge (ca. 1.17 sp. Gew.), von der man soviel zusetzte, daß die Anode vollständig eintauchte. Jetzt wurde auf 50 g Pyridin etwa 2 g Ferricyankalium zugesetzt und bei 28 Volt und 3 Amp. elektrolysiert, indem von Zeit zu Zeit der Kathode etwas stärkere Natronlauge zugefügt wurde. Die Zeitspanne der Operation läßt sich leicht berechnen. 78 g Pyridin beanspruchen 16 g Sauerstoff = 52 Amperestunden. Bei Anwesenheit des Ferricyankaliums trat bei der Elektrolyse freier Sauerstoff in sichtbarer Menge nicht auf; auch war keine Spur von Harzbildung zu beobachten. Wir schüttelten das *N*-Methyl-pyridon mit Benzol aus, trockneten mit Natriumsulfat und destillierten. Schon beim ersten Versuch gewannen wir aus 10 g Pyridin 10 g reines, wasserhelles, bei 250° siedendes *N*-Methyl- α -pyridon von charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch.

0.3427 g Sbst.: 0.8231 g CO₂, 0.1961 g H₂O.

C₆H₇NO. Ber. C 66.1, H 6.4.

Gef. » 65.5, » 6.4.

Zur Identifizierung wurde noch das Quecksilberchlorid-Doppelsalz, das, wie auch das nach dem alten Verfahren gewonnene, bei 128° schmolz (farblose Nadeln), sowie das anscheinend noch nicht beschriebene Pikrat dargestellt, welches aus *N*-Methyl-pyridon (nach früherem und nach elektrolytischem Verfahren) gewonnen, aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 145° krystallisierte.

So hat man nun ein einfaches und bequemes Verfahren zur Darstellung des *N*-Methyl- α -pyridons.

Dieselbe Methode ließ sich auch mit sehr gutem Erfolg auf das *N*-Methyl-chinoliumsulfat anwenden, wobei das *N*-Methyl-*α*-chinolon in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Wir behalten uns vor, von der weiteren Anwendung der Methode demnächst ausführlicher zu berichten.

381. Sigmund Fränkel und Paul Löwy: Über Arsen-Verbindungen der Chinolin-Gruppe.

[Aus dem Chemischen Institut der Ludwig-Spiegler-Stiftung in Wien.]
(Eingegangen am 19. Juli 1913.)

Durch die Konstitutions-Erforschung des Atoxyls, sowie durch die Synthese des Salvarsans hat sich das Interesse in der Arzneimittel-Synthese wieder ungemein den organischen Arsenderivaten zugewendet. Die bis jetzt dargestellten Mittel aus diesen Reihen leiten sich, der Hauptsache nach, insofern sie aromatisch sind, vom Anilin oder der Salicylsäure ab. Wir haben nun die Synthese einer neuen Reihe versucht, welche sich vom Chinolin ableitet, in der Hoffnung, daß wir eine sehr spezifisch wirksame Substanz bekommen, da Chinolin die Grundsubstanz einer Reihe von Alkaloiden bildet, und es ja an und für sich schon sehr stark wirksam ist. Es hat bereits Schiff¹⁾ Chinolin mit Arsentrichlorid behandelt, es fehlen jedoch Analysen der erhaltenen, überhaupt nicht genau beschriebenen Verbindung. Wir haben nun Chinolin, 8-Oxy-chinolin und Tetrahydro-chinolin mit Arsentrichlorid behandelt und die resultierenden Verbindungen analysenrein dargestellt.

Beim Studium dieser Verbindungen ergab es sich, daß es sich in allen Fällen um ein Additionsprodukt handelt. Alle diese Verbindungen sind luftbeständig, zerlegen sich aber schon mit Wasser allein, ebenso auch mit Lauge in die Base, Salzsäure und Arsentrioxyd. Sie entstehen durch Addition von einem Molekül der Base mit einem Molekül Arsentrichlorid. Wir haben diese Körper durch Zusammenbringen der essigätherischen Lösung von Chinolin, Oxy-chinolin oder Tetrahydro-chinolin mit der essigätherischen Lösung von Arsentrichlorid dargestellt; bei Vermischen dieser Lösungen fällt sofort die gewünschte Verbindung krystallisiert heraus.

Diese additive Verbindung wird auch bei Behandlung mit Aluminiumtrichlorid nicht kondensiert.

¹⁾ A. 131, 116.