

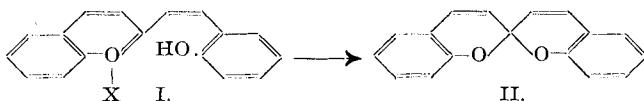
allmählich mit der Lösung von 0.75 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde kurz auf 60° weiter erhitzt, mit Kaliumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und im Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Aceton ausgekocht, das Aceton verdampft. Das erhaltene Produkt kam aus Alkohol in farblosen Krystallen. Sie stellten das 6-Methyl-4-amino-5-oxy-methyl-pyrimidin dar. Schmp. 166°. Mit dem aus XXXIX gewonnenen Produkt trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

353. Kurt Maurer und Hans Starck: Ein Spiranderivat der Chinolinreihe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 31. August 1937.)

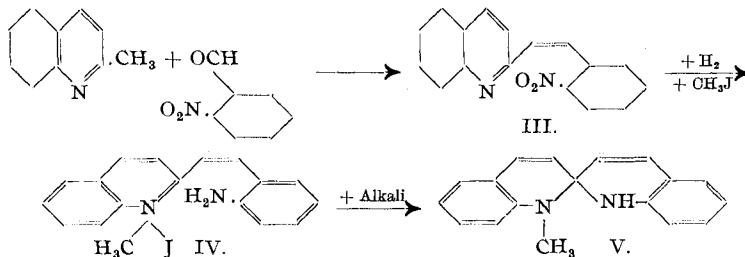
Im Jahre 1908 haben H. Decker und H. Felser¹⁾ gezeigt, daß aus dem Salz des 2-[2-Oxy-styryl]-phenopyryliums durch Alkalien ein innerer Äther gebildet wird, der ein Dipheno-spiropyran darstellt (Formel I—II).



Die Gruppe der Spiropyane, deren Eigenschaften schon von Decker eingehend beschrieben wurden, hat später das Interesse einiger Forscher erregt, da an ihnen eine eigenartige Farberscheinung beim Erhitzen beobachtet wurde, zu der Löwenbein und Katz, Dickinson und Heilbron sowie Dilthey und Mitarbeiter²⁾ Erklärungen gegeben haben.

Über die entsprechenden Stickstoff-Analoga ist bisher nichts bekannt; wir haben daher die Synthese eines Spiro-dihydrochinolins durchgeführt, um diese Gruppe von Verbindungen in einem Vertreter kennen zu lernen. Dieses Molekül schien uns außer durch die oben erwähnten Beobachtungen noch interessant, da es als Salzbildner vielleicht von Bedeutung sein konnte, ferner durch die an ihm u. U. zu findende molekulare Asymmetrie³⁾.

Der Weg der Synthese ist aus folgenden Formelbildern sofort klar:



Das 2-[2-Nitro-styryl]-chinolin (III) war bereits bekannt, es ist von Loew⁴⁾ beschrieben worden. Da nach den von Loew gemachten Angaben

¹⁾ B. 41, 2997 [1908].

²⁾ B. 61, 963 [1928].

³⁾ Angew. Chem. 50, 435 [1937].

⁴⁾ B. 36, 1666 [1903].

stets das zugehörige Alkin entstand (Erhitzen der Komponenten im Rohr), führten wir die Kondensation unter Zusatz von Chlorzink im offnen Gefäß bei 140° durch. Die Ausbeute betrug etwa 60%. Die Reduktion zu dem Aminoprodukt gelang mit Zinnchlorür und Salzsäure quantitativ. Dieses Amin ist im Rahmen der Cyaninfarbstoff-Forschung von Belang gewesen, wir fanden aber trotzdem keine Angaben über seine Herstellung und Eigenschaften⁵⁾. Es schmilzt bei 158° und bildet ein prächtig krystallisierendes dunkelrotes Mono-jodmethyлат (IV). Löst man dieses in Benzol, in dem es sehr schwer löslich ist, so zeigt es in der Kälte violetten Farnton, in der Wärme tiefblaue Farbe. Setzt man zu dieser Lösung Wasser, so verschwindet die Farbe beim Schütteln sehr rasch und lässt sich durch Entwässern auch nicht wieder hervorbringen.

Mit Alkalien unter den verschiedensten Bedingungen verändert sich das Jodmethyлат des 2-[2-Amino-styryl]-chinolins (IV) sehr rasch und geht unter Verlust des Jods über die Carbinolbase in einen gelben Körper, das gesuchte Spiranderivat, über. Zur Reinigung dieser Base hat sich der Weg über ein Salz am besten bewährt. Am brauchbarsten war das *d*-Campher-sulfonat, das sich mit Ammoniak recht leicht zerlegen ließ. Das so gereinigte *N*-Methyl-dihydro-spiro-chinolin V ist eine gelbe Substanz mit dem Schmp. 115°. Es ist gegen Alkalien gut beständig, verändert sich zum Beispiel beim Kochen mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge nicht und bildet mit Mineralsäuren meist tiefrote Salze. Sehr schön krystallisieren das Perchlorat, das Pikrat, das Camphersulfonat, das weinsaure Salz, welches gelb-braune Farbe zeigt und einige Metallsalze. Besonders empfindlich ist die Rotfärbung mit Fe-Salzen. Es genügt, die Substanz mit gewöhnlicher Tierkohle umzu-krystallisieren, um Rotfärbung hervorzurufen. Das α, α' -Dipyridyl und das *o*-Phenanthrolin zeigen ähnliches Verhalten und haben daher Eingang zur colorimetrischen Bestimmung von kleinen Eisenmengen gefunden.

Das in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut lösliche Spiroprodukt zeigt in Benzol-Lösung eine intensive grünliche Fluorescenz, die Aminoverbindung dagegen nur eine ganz schwache. Über die Salze des Amins wie des Spirokörpers gibt folgende Tabelle Auskunft:

	Salze des Amins	Salze des Spirans
Pikrat	Schmp. 218°. Aus Alkohol rote Nadeln.	Schmp. 233°, dunkelrot.
Di-perchlorat	Zers.-Pkt. 261°. Rot. Bei 120° unter H ₂ O-Abgabe gelb.	Gelbe Krystalle. Mit Wasser sofort rot. Bei 150° schwarz. Zers.-Pkt. 180—190°.
<i>racem.</i> Camphersulfonat	Schmp. 201°. Rote Nadeln.	Schmp. 218°. Rot.
<i>d</i> -Camphersulfonat	Schmp. 205°. Rote Nadeln.	Schmp. 230°. Tiefrote Nadeln.
<i>d</i> -weinsaures Salz	Schmp. 212—213°. Gelb, orangefarbig, aus heißem Wasser umkrystallisierbar.	Schmp. 192°. Rotbraun, fleischrot, aus Wasser umkrystallisierbar.
Ferrosalz		
Ferrisalz	dunkel-violettrot. Leicht löslich in Wasser.	dunkel-rotviolett. In Wasser leicht löslich.

⁵⁾ F. Mayer, Chemie der organ. Farbstoffe, S. 148 [1934].

Wir führten mit den Campher-sulfonaten und den weinsauren Salzen verschiedene fraktionierte Krystallisationen durch, doch gelang es in keinem Falle, zu einer optisch aktiven Form zu kommen. Die Zerlegung der Salze mit Ammoniak machte keine Schwierigkeiten und lieferte stets ein sehr reines Spiroprodukt zurück. Da der Verdacht nahe lag, daß unter der Wirkung des Ammoniaks Racemisierung eingetreten war, ließen wir in einem Versuch von 8.6 g *d*-Camphersulfonat 4 g aus Alkohol auskrystallisieren und zerlegten die Chloroform-Lösung des Salzes mit Ammoniak. Auch auf diese Weise wurde nur inaktives Material erhalten.

Beschreibung der Versuche.

2-[2-Nitro-styryl]-chinolin.

Wir änderten die Methode von Loew folgendermaßen ab. Eine Mischung aus 18 g *o*-Nitro-benzaldehyd und 16.2 ccm Chinaldin wurde mit 9 g Chlorzink 4 Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt. Die bald beginnende Reaktion machte sich durch Blasenentwicklung und Dunkelfärbung der Reaktionsmasse bemerkbar. Das Kondensationsprodukt wurde mit viel heißer verd. Salzsäure behandelt, bis alles 2-[2-Nitro-styryl]-chinolin als salzaures Salz gelöst war. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Nach dem Alkalischmachen mit festem Ätzkali fiel die Base zunächst als braune, harzige Masse aus. Aus Alkohol schieden sich gelbe Krystalle ab. Schmp. 103°.

Erhält man bei der Reaktion (Reaktionstemp. 100°) einmal das zugehörige Alkin, so kocht man es 4 Stdn. mit Acetanhydrid und arbeitet in der üblichen Weise auf.

2-[2-Amino-styryl]-chinolin.

5.2 g Nitrostyryl-chinolin wurden mit einem Gemisch von 100 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm verd. Salzsäure erwärmt und diese Lösung in kleinen Anteilen in eine Lösung von 23 g Zinncchlorür (+ 2H₂O) in 90 ccm Wasser, 100 ccm verd. Salzsäure und 45 ccm Alkohol eingetragen. Nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade hatte die Lösung tiefrote Farbe angenommen. Nach Zusatz von 300 ccm Wasser wurde noch 45 Min. zum Sieden erhitzt und die nur wenig abgekühlte Lösung im Überschuß mit festem Ätzkali versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das grüngelbe Pulver abgenutscht. Aus Alkohol oder Benzol lange, dünne gelbe Nadeln. Schmp. 158°. Ausbeute quantitativ.

4.242, 5.281 mg Sbst.: 0.410 ccm N (16°, 755 mm), 0.524 ccm N (19°, 754.5 mm).
C₁₇H₁₄N₂ (246). Ber. N 11.38. Gef. N 11.34, 11.51.

Monoacetyl-aminostyryl-chinolin: 3.7 g wurden mit 20 ccm Acetanhydrid kurz zum Sieden erhitzt, in der üblichen Weise aufgearbeitet und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 181—182°.

5.268 mg Sbst.: 0.432 ccm N (753.5 mm, 16°).
Ber. N 9.72. Gef. N 9.60.

Das Jodmethylat des Amins: 5 g Amin wurden mit 6.3 ccm (12 g) Jodmethyl in 100 ccm Alkohol 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde tiefrot, und schon während des Kochens fiel ein Teil des Salzes aus. Aus sehr viel Alkohol ließ sich das Salz umkrystalli-

sieren. Es bildete dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 233°. Ausbeute fast quantitativ.

4.560, 4.696 mg Sbst.: 0.293, 0.294 ccm N (20°, 18.5°, 754, 753.5 mm).

Ber. N 7.22. Gef. N 7.27, 7.43.

In Benzol löst sich das Jodmethyлат sehr schwer. In der Kälte zeigt es blauen Farbton, der nach violett spielt, in der Wärme wird es tief dunkelblau. Schüttelt man mit wenig Wasser, so verschwindet die Farbe rasch, die wässrige Lösung bleibt farblos, die Benzol-Schicht ist grünlich-gelb. Wegen der äußerst geringen Löslichkeit des Salzes in Benzol haben wir diese Reaktion nicht näher untersucht.

Salze des Amins: Pikrat. Das Amin wird in Alkohol gelöst und mit überschüssiger alkohol. Pikrinsäure versetzt. Sofort fällt ein braunes kristallines Pulver aus. Aus sehr viel Alkohol kommt es in dunkelroten Nadeln. Schmp. 218°.

Perchlorat: 1 g Amin wird mit 30 ccm 18-proz. Perchlorsäure übergossen. Man erhitzt zum Sieden, bis alles gelöst ist. Nach dem Erkalten tiefrote irisierende Plättchen. Aus Perchlorsäure umkristallisierbar. Erhitzt man das rote Salz im Vak. über Phosphorpentoxyd 4 Stdn. auf 80°, so ändert sich die Farbe nach gelb, wobei Wasser abgegeben wird, wie die folgenden Analysen erkennen lassen.

Gelbes Salz: Diperchlorat. 0.1728 g, 0.1637 g Sbst.: 0.1125, 0.1064 g AgCl.

Ber. Cl 15.84. Gef. Cl 16.10, 16.08.

Rotes Salz: 0.1901, 1.1618 g Sbst.: 0.0806, 0.0709 g AgCl.

Ber. für Diperchlorat + 12H₂O: Cl 10.71. Gef. Cl 10.62, 10.84.

Das Spiran.

Nach verschiedenen Mißerfolgen wurde schließlich folgender Weg als der beste erkannt.

5 g Jodmethyлат wurden mit einer Lösung von 7.5 g KOH in 50 ccm Alkohol übergossen, wobei sich sofort das rote Salz in ein gelbes Produkt verwandelte. Nach gründlichem Durcharbeiten mit dem Glasstab wurde das Gemisch in viel Wasser eingegossen und am anderen Tag abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin, wobei der größte Teil des rückgebildeten Amins ungelöst blieb, erhielt man gelbe Nadeln, die unscharf bei 100—110° schmolzen.

Das so bereitete Spiran enthält meist noch eine kleine Menge des 2-[2-Amino-styryl]-chinolins, die sich nur schwer abtrennen lässt.

Die Umsetzung zum Spiran gelingt auch mit konz. Ammoniak. Das dabei erhaltene Produkt verfärbt sich aber leicht an der Luft und wird braun, später violett und schwarz. Die Löslichkeit des Spiran in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist gut. Aus Ligroin oder Alkohol und Wasser lässt es sich umkristallisieren.

Zur völligen Reinigung wird am besten das Campher-sulfonat dargestellt. 2.6 g Spiroprodukt vom Schmp. 100—110° werden in 140 ccm Alkohol gelöst und dann 2.6 g *d*-Campher-sulfonat, in 60 ccm Alkohol gelöst, zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot und nach kurzem Stehenlassen fallen rote Nadeln aus. 2.1 g. Nach 24 Stdn. ist der größte Teil des Salzes abgeschieden. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt die Verbindung bei 230°.

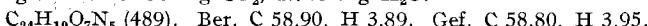
Die Zerlegung des Campher-sulfonats in wäßriger Suspension gelingt nur mit konz. Basen. Beim Übergießen mit konz. Ammoniak bildet sich sofort eine gelbe Paste, die sorgfältig mit Ammoniak durchgearbeitet wird und nach dem Dekantieren mehrmals mit Wasser verrieben wird. Man löst hierauf das Pulver in heißem Alkohol, setzt Wasser bis zur Trübung zu und läßt krystallisieren. Schmp. 115°.

4.480 mg Sbst.: 13.585 mg CO₂, 2.480 mg H₂O. — 2.915 mg Sbst.: 0.265 ccm N (21° 778 mm).



Salze: Das Pikrat fällt mit alkoholischer Pikrinsäure sofort aus. Es läßt sich aus sehr viel Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 233°.

4.986 mg Sbst.: 10.750 mg CO₂, 1.740 mg H₂O.



Das Perchlorat bildet sich beim Übergießen des Spirans mit 18-proz. wäßriger Perchlorsäure. Es fallen gelbe Krystalle. Übergießt man sie mit Wasser, so werden sie sofort tiefrot. Man krystallisiert am besten aus 18-proz. Perchlorsäure um. Die Krystalle werden bei 120° weich, bei 150° tritt Schwärzung ein, bei 180—190° erfolgt Zersetzung.

0.1496, 0.1626 g Sbst.: 0.0958 g, 0.1028 g AgCl.

Ber. für ein Diperchlorat: Cl 15.43. Gef. Cl 15.59, 15.84.

354. Hellmuth Stamm und Hellmut Wintzer: Parachormessungen an Alkylthiosulfiten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. September 1937.)

Läßt man unter geeigneten Bedingungen alkoholfreies Natriumalkylat auf Schwefelchlorür einwirken, so erhält man bekanntlich¹⁾ Alkylthiosulfite, Verbindungen, die sich vom S₂Cl₂ durch Ersatz des Chlors durch OR ableiten. Die Struktur des Schwefelchlorürs ist bis jetzt nicht völlig geklärt. In letzter Zeit sind zur Lösung dieser Frage im wesentlichen physikalische Methoden angewandt worden. Jedoch führte die Anwendung verschiedener Meßmethoden zu verschiedenen Ergebnissen. So hat Julius Meyer²⁾ das Raman-Spektrum von S₂Cl₂ gemessen und aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß die heute meist angenommene asymmetrische Struktur S : S—Cl/Cl richtig sei, während beispielsweise durch Versuche von Ackermann und Mayer³⁾ über die Elektronenstrahlenbeugung des S₂Cl₂ die symmetrische Struktur Cl·S·S·Cl nahegelegt wird. Uns interessierte vor allem die Art der Bindung der beiden Schwefelatome untereinander, d. h. die Frage, ob

¹⁾ F. Lengfeld, B. 28, 449 [1895]; A. Meuwsen, B. 68, 121 [1935]; H. Stamm, B. 68, 673 [1935].

²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 203, 146 [1931]; andere Autoren schließen aus dem Raman-Spektrum auf die symmetrische Struktur, vergl. z. B. Morino u. Mizushima, Scient. Pap. Inst. physic. chem. Res. 32, 220 [1937].

³⁾ Journ. chem. Physics 4, 377 [1936] (C. 1937 I, 1087).