

Salzes fällt beim Ansäuern rein weisse Naphtylphenylelessigsäure nieder, die nach Krystallisation aus Alkohol constant bei 141° schmilzt. Die Verbrennung dieser Säure gab folgende Zahlen:

0.1605 g Substanz gaben 0.4830 g Kohlensäure und 0.0770 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} COOH \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$		Gefunden
C	82.44	82.05 pCt.
H	5.33	5.34 „

Diese Säure bildet prismatische Säulen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind, weniger leicht in Benzol und gar nicht in Wasser.

Die hier mitgetheilte Synthese von aromatischen Nitrilen besitzt ein zweifaches Interesse, da sie gestattet, sonst sehr schwierig darstellbare Körper leicht in jeder Quantität zu erhalten und sie ermöglicht deshalb das Verhalten solcher Nitrile¹⁾ gegen Natrium leichter zu studiren.

Wir beabsichtigen die neuen Nitrile in dieser Beziehung zu untersuchen, sowie Versuche über die Condensation von anderen aromatischen, sowie auch fetten Hydroxynitrilen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen anzustellen, und möchten uns die weitere Ausarbeitung dieses Themas vorbehalten.

238. Julius Tafel: Ueber die Oxydation hydrirter Pyridin- und Chinolinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über das Strychnin²⁾ machte sich mir der Mangel einer Methode fühlbar, die Derivate des Piperidins und des Tetrahydrochinolins glatt in die entsprechenden Pyridin- und Chinolinkörper überzuführen. Einzelne derartige Uebergänge sind allerdings schon bekannt. So hat A. W. v. Hofmann³⁾ durch Destillation des Coniinchlorhydrats mit Zinkstaub Conyryn gewonnen und das Auftreten von Chinolin als Oxydationsproduct des Tetrahydrokörpers ist bei der Einwirkung einer Reihe von Oxy-

¹⁾ V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 250, 118.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 268, 234.

³⁾ Diese Berichte XVII, 825.

dationsmitteln ¹⁾, zuletzt von Lellmann und Reusch ²⁾ bei der Anwendung von Nitrobenzol beobachtet worden. Ferner hat J. Ziegler ³⁾ aus dem salzsauren Salze des Bz-Nitrosotetrahydrochinolins durch Kochen mit Wasser das Hydrochlorat des Bz-Amidochinolins erhalten. Aber diese Operationen bieten bei Derivaten so complicirter Natur, wie sie in manchen Alkaloïden vorliegen, keinerlei Aussicht auf Erfolg. Ich habe daher die verschiedensten Oxydationsmittel in ihrem Verhalten gegen Piperidin und Tetrahydrochinolin einer erneuten Untersuchung unterworfen und speciell auf ihre Brauchbarkeit für die erwähnten Zwecke geprüft.

Das Tetrahydrochinolin reducirt Silbernitrat schon in der Kälte ⁴⁾, dabei tritt Geruch nach Chinolin auf. Reibt man die Base mit trockenem Silberoxyd zusammen, so tritt häufig spontan, sicher beim Erwärmen die Oxydation unter heftiger Feuererscheinung und so starker Wärmeentwicklung ein, dass das gebildete Silber zu einer kompakten Masse zusammensintert. Etwas gemässiger verläuft die Reaction bei Anwendung von Quecksilberoxyd. Erbitzt man ein Gemenge desselben mit Tetrahydrochinolin vorsichtig, bis die Reduction eben beginnt, so destilliren reichliche Mengen von Chinolin ab, während ein grosser Theil Substanz verharzt. Auch beim Kochen des Hydroderivats mit Quecksilberoxyd in Xylollösung tritt Oxydation ein, aber die Bildung amorpher Producte überwiegt auch dann. Dagegen habe ich in einer wässerigen Lösung von essigsauerm Quecksilberoxyd ein vorzügliches Mittel gefunden, aus Tetrahydrochinolin glatt Chinolin zu gewinnen. Das Salz wirkt offenbar schon in der Kälte auf die Hydrobase ein, doch bildet sich dabei noch kein oder nur ganz wenig Chinolin. Erst wenn im geschlossenen Rohr auf 130 bis 150° erhitzt wird, erfolgt glatte Oxydation unter Abscheidung metallischen Quecksilbers ⁵⁾.

Das Piperidin verhält sich gegen Silberoxyd ähnlich, wie das Tetrahydrochinolin und wird auch von einer wässerigen Quecksilberacetatlösung bei 130° angegriffen, aber es werden dabei nur geringe Mengen von Pyridin gebildet. Als brauchbares Mittel zur Gewinnung des letzteren aus Piperidin hat sich das Silberacetat erwiesen, welches auf eine essigsaurer Lösung der Base bei ca. 180° unter Abscheidung metallischen Silbers einwirkt. Desgleichen konnte ich durch Silberacetat Conyryn in befriedigender Ausbeute aus Coniïn gewinnen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 735.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1390.

³⁾ Diese Berichte XXI, 866.

⁴⁾ Leo Hoffmann und W. Koenigs, diese Berichte XVII, 730.

⁵⁾ Aehnlich wirkt Kupferacetat. Seine Verwendung bietet aber vor der des Quecksilbersalzes keine Vorzüge.

nen. Auf Tetrahydrochinolin wirkt Silberacetat nicht in der gewünschten Richtung ein.

Gemeinschaftlich mit Herrn Ignatz Vogel bin ich damit beschäftigt, die genannten Oxydationsmittel auf eine grössere Zahl hydrirter Basen wirken zu lassen und auch die bisher unberücksichtigt gelassenen Nebenreactionen zu untersuchen.

Pyridin aus Piperidin.

2.5 g reines Piperidin wurden in 25 ccm 10procentiger Essigsäure gelöst und mit 30 g Silberacetat in einer Röhre von Kaliglas 4 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entweichen beträchtliche Mengen Kohlensäure. Das Silberacetat ist vollkommen verschwunden und das Silber hat sich als graue schwammige Masse ausgeschieden. Die Flüssigkeit ist braun gefärbt. Sie wird filtrirt, das Silber mit wenig Wasser gewaschen, das Filtrat mit viel festem Kali versetzt und direct destillirt. Dabei geht eine heftig nach Pyridin riechende, aber noch stark alkalisch reagirende Flüssigkeit über, welche neben Wasser und Pyridin unverändertes Piperidin enthält. Die Trennung dieser beiden Basen gelingt sehr einfach und vollständig auf folgende Weise: Die Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie eben Lackmus schwach röthet und dann aus einem 140° heissen Oelbade destillirt, bis nichts mehr übergeht. Das jetzt erhaltene Destillat reagirt noch schwach auf Kurkuma, enthält also neben Pyridin noch geringe Mengen Piperidin. Wenn man aber dieselbe Behandlung einmal wiederholt, so bleibt alles Piperidin als Sulfat zurück. Die wässerige Lösung von Pyridin wird wieder mit festem Kali destillirt und das Destillat mit Baryumoxyd völlig entwässert. Seine Menge betrug dann auf 10 g Piperidin 3.5 g, während aus dem bei der Destillation zurückgebliebenen Sulfat durch Destillation mit Alkali und Trocknen des Destillates über Baryumoxyd 2.5 g wasserfreies, zwischen 107 und 108° siedendes Piperidin regenerirt wurden.

Das Oxydationsproduct siedete bis zum letzten Tropfen zwischen 114 und 116°. Seine Identität mit Pyridin wurde durch die Analyse und durch die Vergleichung der Platindoppelsalze und der Quecksilberchloridverbindungen¹⁾ ausser Zweifel gesetzt.

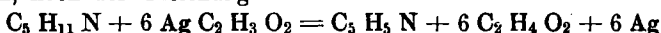
0.2579 g gaben 0.7166 g Kohlensäure und 0.1520 g Wasser.

0.1076 g gaben 16.9 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm Druck.

	Ber. für C ₅ H ₅ N	Gefunden
C	75.95	75.78 pCt.
H	6.33	6.55 »
N	17.72	17.64 »

¹⁾ Vergl. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 247, 5.

Nach den angegebenen Zahlen werden 50 pCt. des überhaupt angegriffenen Piperidins in Pyridin verwandelt, wenn man, wie ich dies gethan, noch der Gleichung



berechnete Menge Silberacetat anwendet. Bei entsprechender Vermehrung des Oxydationsmittels wird wohl alles Piperidin angegriffen werden. Ich habe aber vorgezogen, bei dieser Untersuchung stets mit den berechneten Mengen zu arbeiten, weil ich glaube, dabei das klarste Bild von der Wirkung der verschiedenen Oxydationsmittel zu erhalten.

Conyryn aus Coniin.

4 g reines Coniin wurden in 25 ccm Wasser und 2 g Eisessig gelöst und mit 32 g Silberacetat 6 Stunden auf 180° erhitzt. Auch hier war die Reduction vollständig, beim Oeffnen des Rohrs entwich viel Kohlensäure. Das dunkelbraune Filtrat wurde mit festem Kali aus einem 210° heissen Oelbade destillirt, das alkalisch reagirende Destillat mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuert und wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde über Kali getrocknet und destillirt. Nachdem der Aether übergegangen, stieg das Thermometer rapide auf 166° und das Ganze ging bis 169° über. Von diesem Producte habe ich aus 8 g Coniin 2.6 g erhalten, während aus der schwefelsauren Lösung durch Destillation mit Alkali etc. 3.5 g Coniin regenerirt werden konnten. Von dem überhaupt angegriffenen Coniin sind also bei Anwendung der berechneten Menge Silbersalz nahezu 60 pCt. in Conyryn verwandelt worden. Zur Analyse wurde das Oxydationsproduct nochmals über Baryumoxyd destillirt.

0.1962 g gaben 0.5709 g Kohlensäure und 0.1634 g Wasser.

0.1500 g gaben 14.9 ccm Stickstoff bei 11° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_8 H_{11} N$	Gefunden
C	79.34	79.36 pCt.
H	9.09	9.25 »
N	11.57	11.69 »

Nach seinem Siedepunkt, seiner Löslichkeit, seinem Geruch und endlich dem Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes zu schliessen, ist das Product ohne jeden Zweifel identisch mit dem von A. W. v. Hofmann (l. c.) dargestellten Conyryn.

Chinolin aus Tetrahydrochinolin.

5 g reines, aus dem mehrmals umkrystallisirten Hydrochlorat¹⁾ bereitetes Tetrahydrochinolin wurden in einer Röhre zu der heissen Lösung von 25 g essigsauerm Quecksilberoxyd in 25 ccm Wasser ge-

¹⁾ Vergl. W. Koenigs, diese Berichte XVII, 729.

geben. Dabei tritt zuerst eine milchige Trübung auf und nach kurzer Zeit erstarrt der Rohrinhalt zu einer amorphen Masse. Die zugeschmolzene Röhre wird 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Es ist dann alles Quecksilberacetat reducirt und das Quecksilber hat sich neben wenig Harz in Kügelchen abgeschieden. Darüber steht eine braunrothe Lösung. Ueberdruck ist nicht vorhanden. In die mit Alkali übersättigte Lösung wird Wasserdampf eingeblasen, wobei ein nach Chinolin riechendes Oel übergeht. Zur Entfernung von unverändertem Tetrahydrochinolin wird das Oel mit Salzsäure aufgenommen und zu der Lösung Natriumnitrit zugefügt. Nach mehrstündigem Stehen werden die geringen Mengen gebildeten Nitrosamins sorgfältig mit Aether ausgezogen. Die saure Lösung wird dann mit Alkali übersättigt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und mit Kali getrocknet. Nach völligem Abdestilliren des Aethers hinterblieben 3.7 g eines Oels, welches sich nach Geruch, Siedepunkt und Analyse als reines Chinolin erwies.

0.1861 g gaben 0.5690 g Kohlensäure und 0.0955 g Wasser.

0.1700 g gaben 16.5 ccm Stickstoff bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für C_9H_7N	Gefunden
C	83.72	83.39 pCt.
H	5.43	5.70 >
N	10.85	11.08 >

Die Menge des Productes entspricht 75 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute. Die Nebenproducte der Oxydation scheinen dieselben amorphen Stoffe zu sein, wie sie bei Anwendung anderer Oxydationsmittel als Hauptproducte erhalten werden.

Im Anschluss an das Vorstehende habe ich Silberacetat auf eine wässrige Lösung von Nicotin einwirken lassen und dabei eine in Wasser schwer lösliche, nicht alkalisch reagirende Base vom Siedepunkt 275° (uncorr.) erhalten, welche aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem von Cahours und Etard¹⁾ durch Erwärmen des Nicotins mit Alkali und rothem Blutlaugensalz erhaltenen Körper ist.

Herrn cand. chem. Vogel, welcher mich bei der vorliegenden Arbeit, wie überhaupt bei meinen Untersuchungen der beiden letzten Semester in schätzenswertheater Weise unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

¹⁾ Bulletin de la Soc. chimique 34, 452.