

421. Leopold Kirchner: Ueber die Phenyllutidindicarbonsäure und die Phenyllupetidindicarbonsäure.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg unternahm ich es, die Phenyllutidindicarbonsäure zu Phenyllupetidindicarbonsäure oder Hexahydrophenyllutidindicarbonsäure zu reduciren. Da die Phenyllutidindicarbonsäure und ihre Salze noch nicht bekannt sind, so untersuchte ich erst diese Körper. Als Ausgangsmaterial diente der von Schiff und Puliti condensirte Hydrophenyllutidindicarbonsäureäthylester. Derselbe wurde mit salpetriger Säure oxydirt, und der gebildete salpetersaure Phenyllutidindicarbonsäureester mit kohlensaurem Natron und Wasser im Mörser innig verrieben. Es entsteht der bei 65° schmelzende freie Diäthylester der Säure. Derselbe wird durch 6stündiges Kochen auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der berechneten Menge Kali in alkoholischer Lösung verseift, das gebildete Kalisalz der Säure durch absoluten Aether von unverseiftem Ester befreit und mit überschüssiger Kupferacetatlösung versetzt. Beim anhaltenden Kochen schied sich das Kupfersalz der Säure ab. Dasselbe wurde in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wurde in Schalen eingedampft. Es schieden sich bald auf der Oberfläche krystallinische Schuppen ab, die beim weiteren Eindampfen sich zu einer festen Haut vereinigten.

Die Ausbeute an Säure entsprach bei Weitem nicht der Menge des zerlegten Kupfersalzes. Die Untersuchung des Schwefelkupfers zeigte bald, dass dasselbe von kleinen blitzenden Säurekrystallen durchsetzt war, die sich sofort beim Zerlegen ausgeschieden hatten. Die Säure ist also schwer löslich in Wasser. Sie konnte daher aus dem Kalisalz direct durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure gewonnen werden. Sie fiel dabei als hellgelber sandiger Niederschlag zu Boden. Beim langsamen Erkalten einer gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt die Säure in langen flachen Nadeln, die farnkrautartig aneinander sitzen. Dieselben enthalten Krystallwasser, das sie aber schon beim Erwärmen der Lösung wieder abgeben. Die Säure schwärzt sich beim Erwärmen zwischen 275 und 280° und schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOH)_2$
C	66.46	—	66.42 pCt.
H	5.05	—	4.8 »
N	—	5.56	5.2 »

Das salzsaure Salz ist nur wenig beständig und bildet sich nur in der Kälte beim langsamen Verdunsten einer Auflösung der Säure in verdünnter Salzsäure. Beim Eindampfen scheidet sich die schwerlösliche Säure aus. Es bildet feine weisse Nadelchen, die sich in Wasser leicht lösen. Beim Erhitzen giebt es langsam Salzsäure ab und zeigt den Schmelzpunkt der freien Säure.

Das salzsaure Salz wurde lufttrocken verbrannt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOH)_2HCl$
C	58.6	—	58.55 pCt.
H	4.9	—	4.6 »
N	—	4.68	4.56 »

Das Platinsalz konnte nicht erhalten werden. Das Goldsalz wurde zwar in kleinen gelben Nadeln und Schuppen erhalten, zeigte jedoch beim Umkrystallisiren so grosse Neigung sich zu zersetzen, dass es zur Analyse nicht geeignet war.

Es schwärzt sich bald über 200° und schmilzt unter Zersetzung bei 258° .

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in kleinen, wasserhellen, an beiden Seiten zugespitzten Nadelchen, die sich in Wasser ziemlich schwer lösen. Das Salz schwärzt sich bei 250° und schmilzt bei 261° .

Das Kupfersalz scheidet sich beim Kochen des Kalisalzes mit Kupferacetat als fast unlöslicher blaugrüner amorpher Niederschlag ab. Es wurde zur Reindarstellung der Säure benutzt.

Das Silbersalz wird aus einer ausserordentlich verdünnten Lösung des Kalisalzes auf Zusatz einer berechneten Menge salpetersauren Silbers beim langsamen Eindunsten erhalten. Es krystallisirt in kleinen spitzen wasserhellen Nadelchen, die ausserordentlich lichtempfindlich sind. Das Salz schwärzt sich bei 215° und schmilzt einige Grade höher unter Zersetzung.

Das Baryumsalz wird durch Kochen der Säure mit kohlen-sau-rem Baryt bis zur neutralen Reaction erhalten. Aus der bis zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung krystallisirt dasselbe beim Stehen über Schwefelsäure in grossen sechsseitigen wasserhellen Tafeln. Das Salz ist luftbeständig, verwittert aber schon über Schwefel-säure.

Die Krystallwasserbestimmung ergab folgende Daten:

	Gefunden		Berechnet
			für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COO)_2Ba + 7H_2O$
H ₂ O	23.33		23.68 pCt.

1) Diese Berichte XVI, 1607.

Von der krystallwasserfreien Substanz wurde eine Barytbestimmung gemacht.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COO)_2Ba$
Ba	33.64	33.74 pCt.

Das Calciumsalz von analoger Zusammensetzung, wie das Barytsalz, wird wie dieses dargestellt. Es krystallisirt mit Krystallwasser in grossen rhombischen Tafeln und Spiessen. Wie das Barytsalz ist das Kalksalz bis über 280° beständig.

Das Ammoniumsalz wird durch Uebergiessen der Säure mit wässerigem Ammoniak erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus demselben in seidenglänzenden Nadeln und warzenartigen Krystallanhäufungen. Das Salz bräunt sich bei 280° und schmilzt bei 288° .

Dimethylester der Säure.

Bei einem Versuch durch Einschmelzen des Natronsalzes der Säure mit überschüssigem Jodmethyl ein Jodmethyladditionsproduct zu erhalten wurde der Dimethylester der Säure erhalten. Derselbe krystallisirt in seidenglänzenden ausserordentlich feinen Nadelchen und Schuppen, die in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht, in Wasser ganz unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei $139-140^{\circ}$. Eine Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5C_5N(CH_3)_2(COOCH_3)_2$
	I.	II.	
C	68.37	—	68.26 pCt.
H	5.98	—	5.7 »
N	—	5.0	4.7 »

Das Goldsalz des Esters krystallisirt in schönen gelben Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. In wässriger Lösung erwärmt, schmilzt das Salz, bevor es sich löst, zu einem Oel und fällt auch als solches wieder aus, das dann krystallinisch erstarrt. Es schmilzt und zersetzt sich bei 151° . Es wurde von dem Salze eine Goldbestimmung gemacht.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_5N(COOCH_3)_2 \cdot HClAuCl_3$
Au	30.94	30.83 pCt.

Die Reduction der Phenyllutidindicarbonsäure geschah nach der von Ladenburg angegebenen Methode mit Natrium und Alkohol.

Nachdem verschiedene Reductionsversuche mit absolutem Aethylalkohol und der 4—10fachen theoretischen Menge Natrium, so gut wie keine Ausbeute an reducirter Substanz gegeben hatten, wurde Amylalkohol zur Reduction verwandt. Verschiedene Versuche er-

gaben, dass die befriedigendste Ausbeute bei Anwendung der 7 bis 8fachen theoretischen Menge Natriums erhalten wird. Dieselbe beträgt dann ca. 60 pCt. des Ausgangsmaterials. Das reducirte salzsaure Salz wurde durch die Nitrosoverbindung von dem unreducirten salzsauren Salz getrennt. Die Nitrosoverbindung krystallisirt im reinen Zustande in kurzen dicken weissen Krystallnadeln, die in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser nur sehr schwer löslich sind.

Die Substanz schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5C_5H_5(CH_3)_2(COOH)_2N.NO$
C	58.6	—	58.8 pCt.
H	6.2	—	5.88 »
N	—	9.35	9.15 »

Die Nitrosoverbindung wurde durch Einleiten von Salzsäure in der Wärme zerlegt. Das salzsaure Salz fällt aus der bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure gesättigten Lösung aus. Das Salz wird abfiltrirt, durch Schütteln mit Aether und Kochen mit Thierkohle von den Schmieren befreit und mehrere Male aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt.

Das Salz krystallisirt aus derselben in kleinen blitzenden Nadeln bei mässiger Concentration der Lösung, während es in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist und aus demselben als weisse Masse ausfällt, die den Eindruck eines erstarrten Oeles macht. Das Salz bräunt sich bei 275° und ist bei 280° vollständig zersetzt. Eine Reihe von Analysen ergab, dass das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt, das bei 70—80° anfängt zu entweichen, aber selbst durch andauerndes Erhitzen auf 130° nicht vollständig vertrieben werden kann. Die Substanz wurde lufttrocken verbrannt.

	Gefunden		Berechnet für
			$C_6H_5C_5H_5N(CH_3)_2(COOH)_2HCl+H_2O$
C	54.1	— —	54.28 pCt.
H	6.89	— —	6.65 »
N	—	4.66 —	4.22 »
Cl	—	— 10.55	10.68 »

Die Darstellung der freien Säure wurde versucht aus dem salzsauren Salz mit Silberoxyd, aus dem schwefelsauren Salz durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Barythydrat, durch Zerlegung des Kupfersalzes; jedoch zeigte es sich in jedem der drei Fälle, dass beim Eindampfen der die freie Säure enthaltenden Lösungen, die Flüssigkeiten sich bald färbten, schillernde Häute auf der Oberfläche abgeschieden wurden und bald eine vollständige Zersetzung stattfand. Unter Ab-

schluss von Luft, in einer Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffatmosphäre, konnte die Zersetzung nur verzögert werden. Sobald die Lösung concentrirt wurde, färbte sie sich auch hier schnell dunkel. Es konnte schliesslich nur eine missfarbige glasige, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten werden, die sich zur Analyse natürlich nicht eignete.

Das Platinsalz ist nicht erhältlich.

Das Goldsalz fällt aus schwach saurer Lösung als dickes dunkelgelbes Oel aus, das jedoch trotz wochenlangen Stehens in der Kälte nicht fest erhalten werden konnte. Ebenso ist es nicht gelungen, das Quecksilberdoppelsalz, das sich aus stark concentrirter Lösung als hellgelbes Oel abschied, fest zu erhalten.

Das Kupfersalz bildet nach sorgfältiger Reinigung ein schön smaragdgrünes amorphes Salz, das in Wasser so gut wie unlöslich ist. Es zersetzt sich bei 280°.

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Natronsalzes, auf Zusatz von salpetersaurem Silber als hellgelber amorpher Niederschlag, der in Wasser ausserordentlich schwer löslich ist. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 220°.

Das Baryumsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, so dass die Lösung zur Krystallisation fast ganz eingedampft werden muss. Es bildet dann eine glasige poröse Masse. In Alkohol ist das Salz nur sehr wenig löslich. Es wird durch denselben aus wässriger Lösung in leichten gelblichen Flocken gefällt. Das Salz schmilzt bei 92° im Krystallwasser. Bei 100° getrocknet bräunt es sich bei 250° und zersetzt sich bei 258°.

Das Quecksilbersalz wird durch Zusatz von Quecksilberchlorid zur Lösung des Barytsalzes gewonnen. Es scheidet sich beim Abkühlen einer concentrirten Lösung in Oeltropfen ab, die bald fest werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 136°. Es wurde umkrystallisirt und sein Quecksilbergehalt bestimmt.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COO)_2Hg$
Hg	41.9	42.1 pCt.

Es wurde vergebens versucht, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung des salzsauren Salzes einen Ester zu erhalten.

Beim Einschmelzen des Natronsalzes der Säure mit Jodmethyl im Ueberschuss bildete sich das Jodmethylat des Dimethylesters der reducirten Säure. Dasselbe bildet ein hellgelbes, dickes Oel, das nicht fest wurde.

Es wurde in alkoholischer Lösung mit Chlorsilber geschüttelt und so das Chlormethylat gebildet. Dasselbe giebt mit Platin- und Goldchlorid Salze.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlormethylats sofort als dicker, weisser, amorpher Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als ein erstarrtes Oel erwies. Das Salz ist in schwach saurer Lösung schwer, in stark saurer Lösung leicht löslich.

Es sintert bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 185° .

	Berechnet
Gefunden	für $[C_6H_5 \cdot C_5NH_6(CH_3)_2 \cdot (CO_2CH_2)_2CH_3Cl]_2 Pt \cdot Cl_4$
18.47	18.56 pCt.

Das Goldsalz fällt ebenfalls als hellgelber amorpher Niederschlag aus. Beim Erwärmen mit schwach saurem Wasser schmilzt es zu einem Oel, das sich sehr schwer löst, leichter auf Zusatz von Salzsäure und Alkohol. Beim Abkühlen fällt das Salz wieder als Oel aus, das bald fest wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 68° .

Eine Goldbestimmung gab folgende Zahlen:

	Berechnet
Gefunden	für $C_6H_5C_5NH_6(CH_3)_2(COOCH_3)_2 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$
29.7	29.86 pCt.

Beim Kochen des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl und Alkohol auf dem Wasserbade bildete sich nicht, wie man erwarten konnte, der Aethylester, sondern wiederum das Jodäthylat des Diäthylesters der hydrirten Säure. Durch Schütteln mit überschüssigem Chlorsilber wurde dasselbe in das Chloräthylat verwandelt. Dasselbe bildet ein hellgelbes Oel, das ein Platin- und ein Goldsalz giebt.

Das Goldsalz fällt zuerst als öliger Niederschlag aus. Derselbe wurde durch Zusatz von Alkohol und Salzsäure gelöst. Beim langsamen Verdunsten krystallisirt dann das Salz in kleinen harten Würfeln.

Es sintert bei 157° und schmilzt bei 164° .

Das Platinsalz fällt als milchiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöst. Aus der stark eingedampften Lösung fallen dann dicke Oeltropfen aus, die bald zu warzenähnlichen Gebilden mit strahliger Structur erstarren.

Bei 110° getrocknet schmilzt es bei 165° und zersetzt sich bei 180° . Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat.

	Berechnet
Gefunden	für $[C_6H_5C_5H_6N(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2C_2H_5Cl]_2 Pt \cdot Cl_4$
Pt 17.55	17.2 pCt.