

364. Peter Knudsen: Ueber substituirte Amidoabkömmlinge des Aldehydcollidins.

(Aus dem chemischen Institut der thierärztlichen Hochschule zu Berlin).

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Das zu der vorliegenden Untersuchung verwendete Aldehydcollidin wurde nach dem von Dürkopf¹⁾ und Plath²⁾ angegebenen Verfahren aus Aldehydammoniak und Paraldehyd dargestellt. Wie Auerbach³⁾ nachgewiesen hat, besteht das durch fractionirte Destillation gereinigte nach obigem Verfahren gewonnene Aldehydcollidin nicht aus reinem Methyläthylpyridin, sondern enthält daneben in geringer Menge ein Trimethylpyridin. Auerbach trennte die beiden Basen durch Ueberführung in Quecksilberdoppelsalze von verschiedener Löslichkeit in Wasser.

Das Auerbach'sche Verfahren liefert durch eine einfache Operation ein sehr reines Methyläthylpyridin, ist aber zur Herstellung grösserer Mengen reinen Aldehydcollidins wegen der erforderlichen grossen Sublimatmengen etwas unbequem. Ich habe daher die beiden Basen mit Hülfe der Pikrate zu trennen gesucht und bin dabei zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt. Das Aldehydcollidin bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches Pikrat, während die Pikrinsäureverbindung des Trimethylpyridins leicht löslich ist.

In einem mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 60 g Pikrinsäure in 5 L siedenden Wassers gelöst und zu der Lösung 30 g Collidin vom Sdp. 170—180° fliessen gelassen. Hat sich die Base gelöst, so wird der Kolbeninhalt in eine Schale gegossen, in welcher beim Erkalten das Pikrat des Methyläthylpyridins auskristallisirt. Durch Absaugen und 1—2 maliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sehr reines Aldehydcollidinpikrat erhalten. Die daraus abgeschiedene Base zeigt einen constanten Siedepunkt von 174—175° (uncorr.).

Das Aldehydcollidin lässt sich, wie ich in einer früheren Mittheilung zeigte⁴⁾, durch Bromiren in salzsaurer Lösung im Einschlussrohr leicht in ein Bromsubstitutionsproduct verwandeln, in welchem ein Wasserstoffatom der Aethylseitenkette durch Brom ersetzt ist. Das äusserst unbeständige und sehr reactionsfähige Bromcollidin vermag, wie früher mitgetheilt, sein Halogen mit grosser Leichtigkeit gegen Hydroxyl auszutauschen. Fast ebenso glatt verlaufen die Reactionen mit primären Aminbasen. Es vereinigt sich mit diesen,

¹⁾ Diese Berichte 20, 444.

²⁾ Inaug.-Diss. Kiel, 1889.

³⁾ Diese Berichte 25, 3485.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2986.

unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung substituierter Amidocollidine:



Dieselben sind zweisäurige secundär-tertiäre Basen.

Methylamidocollidin, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$.

Man löst die bromirte Base in der nach der obigen Reaktionsgleichung berechneten Menge alkoholischer Methylaminlösung, wobei Erwärmung und Ausscheidung von bromwasserstoffsauerm Methylamin auftritt. Die Reaction wird durch mehrstündiges Digeriren im Rohr bei 100° vollendet. Man filtrirt von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen bromwasserstoffsaueren Methylamin und destillirt den Alkohol ab. Im Rückstand befindet sich das entstandene Methylamidocollidin neben bromhaltigen harzigen Condensationsproducten. Zur Trennung übergiesst man das Gemisch mit Wasser und fügt solange Weinsäure zu, bis die Lösung beginnt eine schwach saure Reaction zu zeigen. Die Methylamidobase ist vollständig in Lösung gegangen, während die schwach basischen Nebenproducte ungelöst bleiben und durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether entfernt werden können. Das weinsaure Salz wird durch Alkali zerlegt, die abgeschiedene Base über Kali getrocknet und fractionirt. Der Siedepunkt steigt sehr rasch auf 220°; der grösste Theil der Base geht zwischen 223° und 225° über.

Das Methylamidocollidin ist eine wasserhelle Flüssigkeit von einem gleichzeitig pyridinähnlichen und eigenartig stechenden Geruch; in Wasser ist die Base leicht löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$.

Procente: C 72.00, H 9.33, N 18.66.
Gef. » » 71.65, » 9.63, » 18.74.

Die physiologische Wirkung des Methylamidocollidins wurde von Hrn. Prof. Dr. Fröhner im pharmakologischen Institut der thierärztlichen Hochschule untersucht und als derjenigen des Nicotins ausserordentlich ähnlich gefunden.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Aetheralkohol in feinen Nadeln, die bei 177° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$.

Procente: Cl 31.84.
Gef. » » 31.64.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in flachen Prismen vom Schmp. 243°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$.

Procente: Pt 35.05, C 19.21, H 2.84.
Gef. » » 34.79, » 19.33, » 2.87.

Das Methylamidocollidin lässt sich, als secundär-tertiäre Base, leicht in die entsprechende Nitroso-Verbindung überführen durch Ein-

wirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz. Die Nitrosobase bildet ein gelbes, geruchloses Oel, in Wasser und verdünnter Salzsäure kaum löslich, im Vacuum nicht destillirbar.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N_3O$.

Procente: C 60.33, H 7.26, N 23.46.

Gef. » » 60.19, » 7.69, » 23.70.

Anilidocollidin, $C_6H_6N \cdot CH(NHC_6H_5)CH_3$.

Aequivalente Mengen von Anilin und Bromcollidin werden in alkoholischer Lösung etwa 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol und das nicht in Reaction getretene Anilin mit Wasserdampf abgeblasen und die Anilidobase aus der wässrigen Lösung durch Alkali abgeschieden.

Das harzige Rohproduct wird in starker Essigsäure gelöst und mit Thierkohle gekocht. Die so gereinigte freie Base krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um und erhält sie alsdann in der Form röthlich gefärbter Prismen, die bei $145-146^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$.

Procente: C 79.24, H 7.55, N 13.21.

Gef. » » 79.33, » 7.88, » 13.38.

Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. $201-202^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$.

Procente: Cl 23.43.

Gef. » » 23.48.

Das Platindoppelsalz bildet Prismen, die oberhalb 300° verkohlen ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 31.57.

Gef. » » 31.49.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Anilidocollidin in das Acetylproduct verwandelt, schöne schneeweisse Stäbchen vom Schmp. 100° , in Wasser unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$.

Procente: C 75.58, H 7.09, N 11.03.

Gef. » » 75.64, » 7.37, » 11.20.

Versuche, durch Einwirkung von Cyankalium auf Bromcollidin zu dem Nitril der Picolinpropionsäure zu gelangen, hatten ein negatives Ergebniss. Zwar fand Bildung von Bromkalium in erheblicher Menge statt; wurde aber das Wasser nicht völlig ausgeschlossen, so trat jedesmal das anderweitig beschriebene Picolylmethylalkin auf, während bei völligem Ausschluss von Wasser harzige, bromhaltige Condensationsproducte erhalten wurden, aus denen es nicht gelingen wollte, das gesuchte Nitril abzuscheiden.