

aus. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung gelborange, dann tieforange; schließlich setzen sich orangefarbene Kryställchen ab. Mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert: Orangerote, glänzende, chlorfreie Nadelchen vom Schmp. 220°.

0.005660 g Stbst.: 0.480 cem N (18°, 725 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.49.

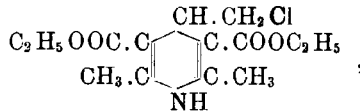
Rostock, Chem. Institut der Universität, im Januar 1918.

59. Erich Benary: Über Pyridin-Derivate aus Dichlor-äther und β -Amino-crotonsäureester, sowie verwandte Aminoverbindungen. II.

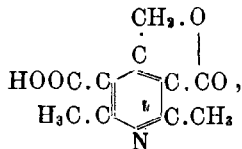
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

Wie früher mitgeteilt worden ist¹⁾, entsteht bei der Einwirkung von 1.2-Dichlor-äther auf β -Amino-crotonsäureester eine Dihydro-pyridin-Verbindung mit Halogen in der Seitenkette in Nachbarstellung zum Kern, nämlich der 4¹-Chlor-kollidin-dicarbon säureester:



der sich leicht zum entsprechenden Pyridinkörper oxydieren ließ. Es schien von Interesse, noch andere ähnliche Halogenverbindungen herzustellen und ihre Reaktionen des näheren zu studieren²⁾. Zunächst wurde der eben genannte Chlor-kollidinester bzw. seine Dihydroverbindung untersucht. Da der Dihydro-pyridin-Ring verhältnismäßig unbeständig ist, so verlaufen die Umsetzungen bei dem Kollidinester meist besser als bei seinem Dihydroderivat. So führt die Einwirkung von Natronlauge auf den Chlor-kollidinester zu einer Lacton-carbonsäure:

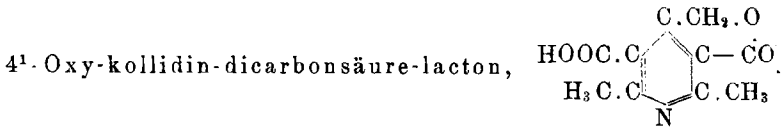


indem die gebildete Oxy-dicarbon säure zur Lactonbildung neigt. Dagegen erleidet die Dihydroverbindung bei der gleichen Behandlung

¹⁾ B. 44, 489 [1911].

²⁾ Vgl. Ernst Weiß, Inaugural-Dissertation, Berlin 1915.

ausgeschiedenen Mengen werden gemeinsam verarbeitet, abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt so etwa 54 % der theoretischen.



2 g roher 4¹-Chlor-kollidin-dicarbonensäureester (oder auch die Jodverbindung¹⁾) wurden mit 20 ccm 10-prozentiger Natronlauge und 2 ccm Alkohol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde die erhaltene Lösung bis zur eintretenden Violettfärbung von Kongopapier mit Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich die Lactonsäure meist in warzenförmigen Krystallkrusten ab. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man fast farblose, harte Nadeln, die bei 213° schmelzen.

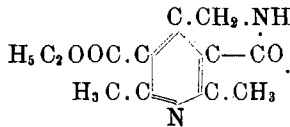
0.1512 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₀H₉NO₄. Ber. C 57.95, H 4.39, N 6.76.
Gef. » 57.65, » 4.62, » 6.96.

Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge wurde annähernd 1 Mol. Alkali verbraucht bis zur Rötung des zugesetzten Phenolphthaleins. Bei längerem Stehen der titrierten Lösung, rascher beim Erwärmen, verschwindet die rote Farbe, und man kann bis zur bleibenden Rötung noch fast ein Mol. Alkali mehr hinzufügen. Demnach erfolgt die Aufspaltung des Lactonringes zur Oxy-dicarbonensäure ziemlich leicht.

Die Lacton-carbonsäure ist in den üblichen organischen Solvenzien außer Eisessig nicht merklich löslich, ihre basische Natur ist an ihrer leichten Löslichkeit in Mineralsäuren zu erkennen.

4¹-Amino-kollidin-dicarbonestersäure-lactam,



5 g roher Chlor-kollidin-dicarbonensäureester wurden mit 33 ccm alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr 12 Stunden auf 100—110° erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene gelbe Krystallmasse

¹⁾ l. c.

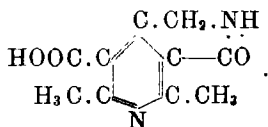
besteht aus dem Lactam neben Salmiak, den man nach dem Absaugen mit Wasser auswäscht. Ein geringer Teil des Lactams ist noch in der alkoholischen Lösung enthalten und wird durch Eindampfen gewonnen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet die Substanz feine, fast farblose Nadeln, die bei 168–169° schmelzen.

0.1564 g Sbst.: 0.3547 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.0932 g Sbst.: 9.62 ccm N (17°, 759 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₂. Ber. C 61.50, H 6.04, N 11.96.
Gef. » 61.82, » 6.11, » 11.91.

Das Lactam löst sich mäßig in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Aceton und Benzol, kaum in Äther oder Petroläther. Von Mineralsäure wird es leicht aufgenommen. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge tritt keine Veränderung ein.

4¹-Amino-kollidin-dicarbonensäure-lactam,



Kocht man die eben beschriebene Substanz mit alkoholischem Kali 1 Stunde unter Rückfluß, so scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz der Säure aus, das mit Alkohol gut gewaschen wurde.

0.1756 g Sbst.: 0.0628 g K₂SO₄.

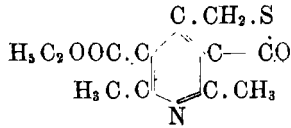
C₁₀H₉N₂O₃K. Ber. 16.01. Gef. 16.00.

Versetzt man die Lösung des Salzes mit soviel Salzsäure, daß Kongopapier gerade violett gefärbt wird, so fällt die Säure allmählich in mikroskopisch kleinen, gelblichen Nadeln aus, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Im Capillarrohr beginnt die Substanz bei 250°, sich dunkel zu färben, und zersetzt sich gegen 300° völlig.

0.1596 g Sbst.: 0.3403 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₀H₁₀O₃N₂. Ber. C 58.22, H 4.90, N 13.60.
Gef. » 58.15, » 5.85, » 13.93.

Die Säure ist schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Wasser und Alkohol, nicht in den sonstigen üblichen organischen Solvenzien. Ihre wäßrige Lösung rötet Lackmus. Beim Kochen mit verdünnten, wäßrigen Alkalien wird sie nicht verändert.

Kollidin-dicarbonestersäure-4¹-thiolacton,

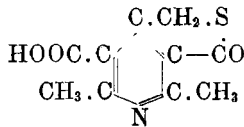
5 g 4¹-Jod-kollidin-dicarbonensäureester wurden in wenig warmem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 10 ccm 30-prozentige, wäßrige Kaliumsulfhydrat-Lösung zugegeben. Binnen kurzem tritt Reaktion ein, es fallen lange, seidenglänzende, schwach rosa gefärbte Nadeln des Thiolactons aus (ca. 3.2 g). Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 115—116°.

0.1883 g Sbst.: 0.3969 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 8.21 ccm N (17°, 764 mm). — 0.2177 g Sbst.: 0.1992 g BaSO₄.

C₁₂H₁₃NO₃S. Ber. C 57.37, H 5.23, N 5.58, S 12.75.

Gef. » 57.48, » 5.38, » 5.71, » 12.57.

Die Substanz löst sich leicht in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, sowie Salzsäure, mäßig in Alkohol, schwer in Petroläther, nicht merklich in Wasser.

Kollidin-dicarbonensäure-4¹-thiolacton,

Kocht man den eben beschriebenen Ester 1 Stunde mit alkoholischem Kali unter Rückfluß, so erfolgt Verseifung. Dampft man die alkoholische Lösung zur Trockne, nimmt dann den braunen Rückstand in wenig Wasser auf und säuert bis zur Violettfärbung von Kongopapier mit Salzsäure an, so fällt die Säure allmählich als bräunlichkrystallinischer Niederschlag aus. Es scheiden sich aus heißem Alkohol weiche, schwach bräunlich gefärbte Nadeln aus, die sich bei 272° zersetzen.

0.1648 g Sbst.: 0.3242 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.2122 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 769 mm).

C₁₀H₉NO₃S. Ber. C 53.77, H 4.04, N 6.28.

Gef. » 53.65, » 4.12, » 6.03.

Die Säure ist in den üblichen organischen Solvenzien außer Eisessig, sowie in Wasser schwer löslich.

4¹-Sulphydryl-dihydrokollidin-dicarbonensäureester.

8 g 4¹-Chlor-dihydrokollidin-dicarbonensäureester wurden mit 16 ccm 30-prozentiger Kaliumhydrosulfid-Lösung etwa 40 Minuten auf dem

Dibrom-4¹-chlor-dihydrokollidin-dicarbonssäureester-dibromid.

10 g 4¹-Chlor-dihydrokollidin-dicarbonssäureester wurden mit Chloroform übergossen und Brom bis zum Bestehenbleiben der Bromfarbe hinzugefügt. Unter Entbindung von Bromwasserstoff-Dämpfen geht der Ester in Lösung. Nach dem Einengen im Vakuum fallen auf Zusatz von wenig Alkohol schwach gelb gefärbte Nadeln aus (etwa 20 g), die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig bei 109—110° schmelzen.

0.1545 g Sbst.: 0.1550 g CO₂, 0.0385 g H₂O. — 0.1447 g Sbst.: 0.2100 g AgCl + AgBr.

C₁₄H₁₈NO₄ClBr₄. Ber. C 27.13, H 2.95, 1 Cl + 4 Br 57.34.
Gef. » 27.36, » 2.78, » 57.61.

Die Halogenverbindung löst sich leicht in Benzol, Aceton, Chloroform, mäßig in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Petroläther, nicht merklich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge tritt unter Ammoniak-Entwicklung Zersetzung ein.

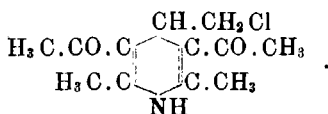
Dibrom-4¹-chlor-kollidin-dicarbonssäureester-dibromid.

5 g der eben beschriebenen Substanz wurden mit 10 ccm rauchender Salpetersäure übergossen. Es erfolgt sogleich Reaktion, unter Ausstoßung roter Dämpfe löst sich die Halogenverbindung klar auf. Zu starke Erwärmung während der Reaktion vermeidet man durch Kühlung mit kaltem Wasser. Beim Eingießen der Lösung in viel Eiswasser scheidet sich ein schwach gefärbtes Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 114—115°.

0.1599 g Sbst.: 0.1623 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 0.2162 g AgCl + AgBr.

C₁₄H₁₆NO₄ClBr₄. Ber. C 27.21, H 2.62, 1 Cl + 4 Br 57.53.
Gef. » 27.79, » 2.54, » 57.18.

Die Halogenverbindung ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, mäßig in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Petroläther, nicht merklich in Wasser. Bei längerem Kochen mit wäßrigem Alkali oder konzentrierter Salzsäure wurde sie nicht verändert. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt rasch Dunkelbraunfärbung der Lösung ein; nach dem Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Ansäuern fiel eine tiefbraune, amorphe Masse aus.

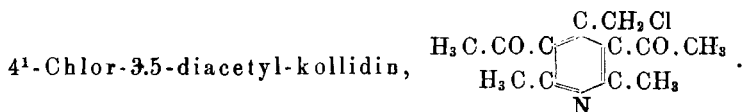
4¹-Chlor-3.5 diacetyl-dihydrokollidin,

Bei der Synthese der Substanz erwies sich die Anwendung von wäßrigem Ammoniak als Verdünnungsmittel nicht als praktisch, vielmehr wurde folgendermaßen verfahren: 5 g Acetylacetonamin wurden mit einem Gemisch von 2.5 ccm Dichlor-äther und 10 ccm Äther übergossen; nach kurzer Zeit tritt Reaktion unter Gelbfärbung und Aufsieden des Äthers ein. Nach Zugabe von Wasser erstarrt das gelb gefärbte Reaktionsprodukt, es wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute etwa 30 %. Aus Alkohol krystallisiert die Halogenverbindung in schwach gelben, harten Nadeln, die bei 151° schmelzen.

0.1517 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.2226 g Sbst.: 10.6 ccm N (21°, 756 mm). — 0.1545 g Sbst.: 0.0891 g AgCl.

C₁₂H₁₆NO₂Cl. Ber. C 59.60, H 6.68, N 5.77, Cl 14.68.
Gef. » 59.47, » 6.36, » 5.90, » 14.27.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Eisessig, sehr schwer in Benzol, Äther, Petroläther, nicht merklich in Wasser.



Die eben beschriebene Dihydroverbindung wurde in Portionen von 2 g mit je 4 ccm konzentrierter Salpetersäure übergossen; darnach findet bald unter Ausstoßung roter Dämpfe Reaktion statt. Nach dem Eingießen in Sodalösung wurde wiederholt ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann verdunstet. Das zurückbleibende gelbliche Öl erstarrt meist schon nach Verlauf eines Tages krystallinisch. Aus Methylalkohol gewinnt man farblose Nadeln, die bei 76—77° schmelzen.

0.1860 g Sbst.: 0.4093 g CO₂, 0.101 g H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

C₁₂H₁₄NO₂Cl. Ber. C 60.10, H 5.90, N 14.80.
Gef. » 60.02, » 6.08, » 15.04.

Die Substanz löst sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform, mäßig in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Petroläther. Von Salzsäure wird sie leicht aufgenommen.

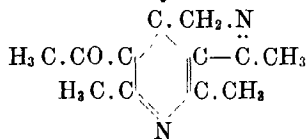
4¹-Jod-3.5-diacetyl-kollidin.

Da die eben beschriebene Chlorverbindung anfangs nicht kristallisiert erhalten wurde, haben wir das entsprechende Jodderivat hergestellt, indem die rohe Chlorverbindung mit Jodnatrium in Aceton 24 Stunden stehen gelassen wurde. Nach dem Verdunsten fiel auf Wasserzusatz ein zähes, dunkles Öl aus, das zum Teil allmählich erstarrte. Es wurde scharf abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Jodverbindung bildet so kleine, fast farblose Nadeln, die bei 116—118° schmelzen.

0.1548 g Sbst.: 0.2459 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 0.1020 g AgJ.

C₁₂H₁₄NO₂J. Ber. C 43.50, H 4.27, J 38.34.
Gef. » 43.32, » 4.14, » 37.77.

Die Substanz löst sich in Benzol und Chloroform leicht, mäßig in Alkohol, Eisessig, schwer in Äther und Petroläther.

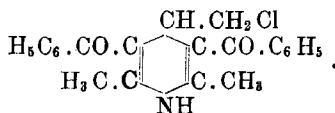
4¹-Amino-3.5-diacetyl-kollidin-anhydrid,

3 g 4¹-Chlor-3.5-diacetyl-kollidin wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak eine Stunde im Einschmelzrohr auf 50—60° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der tiefbraune Rohrinhalt mit Wasser versetzt und mit Eis gekühlt. Dabei setzt sich das Anhydrid als dunkelbrauner Niederschlag ab. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bildet es feine, tief rotbraune Nadeln, die bei 136—137° sintern und sich allmählich unter Aufblähen zersetzen.

0.1681 g Sbst.: 0.4377 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 19 ccm N (17.5°, 760 mm).

C₁₂H₁₄ON₂. Ber. C 71.25, H 6.93, N 13.86.
Gef. » 71.01, » 7.01, » 13.85.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Äther, Aceton, Benzol, nicht in Petroläther. Von verdünnter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen. Beim Kochen mit Natronlauge wird Ammoniak entwickelt. Bemerkenswert ist, daß die Verbindung eine intensive Fichtenspan-Reaktion gibt. Tränkt man einen Span mit einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung, läßt trocknen und hält dann in Salzsäuredampf, so tritt nach kurzer Zeit intensive Blaufärbung ein.

4¹-Chlor-3.5-dibenzoyl-dihydrokollidin,

Je 2 g Benzoylacetamin wurden mit 4 ccm Dichlor-äther übergossen. Binnen kurzem erfolgt Reaktion unter schwacher Erwärmung und Bildung einer dunkelgelben, öligen Masse, die beim Durchrühren mit Wasser krystallinisch erstarrt. Die Halogenverbindung wird nach dem Absaugen mit Wasser und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 78 % der theoretischen. Man gewinnt so schwefelgelb gefärbte, glänzende Nadeln, die bei 183° schmelzen.

0.1599 g Sbst.: 0.4231 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 0.0632 g Ag Cl.

C₂₂H₂₀O₂NCl. Ber. C 72.20, H 5.52, Cl 9.69.
Gef. » 72.16, » 5.53, » 9.75.

Die Substanz löst sich schwer in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, nicht merklich in Äther, Benzol, Petroläther, sowie Wasser.

4¹-Chlor-3-benzoyl-5-nitrobenzoyl-1.4-dihydrokollidin.

Trägt man 0.5 g der eben beschriebenen Halogenverbindung in 2 ccm konzentrierte Salpetersäure ein und erwärmt schwach auf dem Wasserbade, so entsteht unter Entbindung roter Dämpfe eine klare Lösung, die sich beim Abkühlen trübt. Beim Versetzen mit überschüssiger Sodalösung fällt eine feste, gelblich gefärbte Substanz aus. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man glänzende, farblose Blättchen, die bei 168—169° schmelzen.

0.1821 g Sbst.: 0.4339 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.1477 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 770 mm). — 0.1520 g Sbst.: 0.0513 g Ag Cl.

C₂₂H₁₉O₄N₂Cl. Ber. C 64.31, H 4.67, N 6.82, Cl 8.63.
Gef. » 64.98, » 5.33, » 6.90, » 8.35.

Die Nitroverbindung löst sich mäßig in Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton, Chloroform, kaum in Benzol, Äther und Petroläther, nicht in Wasser.