

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.

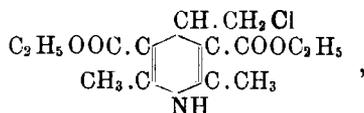
Rostock, Chem. Institut der Universität, im Januar 1918.

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

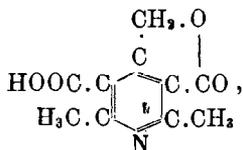
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

Wie früher mitgeteilt worden ist<sup>1)</sup>, entsteht bei der Einwirkung von 1.2-Dichlor-äther auf  $\beta$ -Amino-crotonsäureester eine Dihydro-pyridin-Verbindung mit Halogen in der Seitenkette in Nachbarstellung zum Kern, nämlich der 4<sup>1</sup>-Chlor-kollidin-dicarbonsäureester:



der sich leicht zum entsprechenden Pyridinkörper oxydieren ließ. Es schien von Interesse, noch andere ähnliche Halogenverbindungen herzustellen und ihre Reaktionen des näheren zu studieren<sup>2)</sup>. Zunächst wurde der eben genannte Chlor-kollidinerester bezw. seine Dihydroverbindung untersucht. Da der Dihydro-pyridin-Ring verhältnismäßig unbeständig ist, so verlaufen die Umsetzungen bei dem Kollidinerester meist besser als bei seinem Dihydroderivat. So führt die Einwirkung von Natronlauge auf den Chlor-kollidinerester zu einer Lacton-carbonsäure:



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

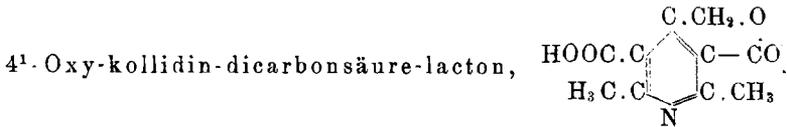
<sup>1)</sup> B. 44, 489 [1911].

<sup>2)</sup> 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 4<sup>1</sup>-Chlor-kollidin-dicarbonensäureester (oder auch die Jodverbindung<sup>1)</sup>) 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.

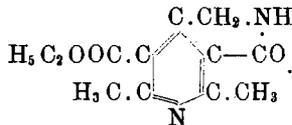
0.1512 g Sbst.: 0.3196 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 0.1238 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. 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.

4<sup>1</sup>-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

<sup>1)</sup> l. c.

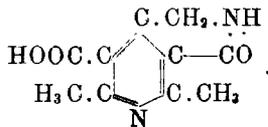
besteht aus dem Lactam neben Salmiak, den man nach dem Absaugen mit Wasser auswäscht. Ein geringer Teil des Lactams ist noch in der alkoholischen Lösung enthalten und wird durch Eindampfen gewonnen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet die Substanz feine, fast farblose Nadeln,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

0.1564 g Sbst.: 0.3547 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.0982 g Sbst.: 9.62 ccm N (17°, 759 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. 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.

4<sup>1</sup>-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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

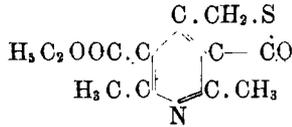
C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>K. Ber. 16.01. Gef. 16.00.

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 CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O. — 0.1544 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 754 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. 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-4<sup>1</sup>-thiolacton,

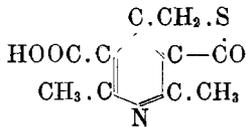
5 g 4<sup>1</sup>-Jod-kollidin-dicarbonensäureester wurden in wenig warmem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 10 ccm 30-prozentige, wäßrige Kaliumsulfhydrat-Lösung zugegeben. Binnen kurzem tritt Reaktion ein, es fallen lange, seidenglänzende, schwach rosa gefärbte Nadeln des Thiolactons aus (ca. 3.2 g). Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 115—116°.

0.1883 g Sbst.: 0.3969 g CO<sub>2</sub>, 0.0905 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Sbst.: 8.21 ccm N (17°, 764 mm). — 0.2177 g Sbst.: 0.1992 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S. 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-4<sup>1</sup>-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 CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.2122 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 769 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>S. 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.

4<sup>1</sup>-Sulphydryl-dihydrokollidin-dicarbonensäureester.

8 g 4<sup>1</sup>-Chlor-dihydrokollidin-dicarbonensäureester wurden mit 16 ccm 30-prozentiger Kaliumhydrosulfid-Lösung etwa 40 Minuten auf dem

Wasserbade unter Rückfluß in 25 ccm absolutem Alkohol gekocht. Dabei entweichen Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Dampft man die Lösung ein, so hinterbleibt ein zähes, gelbliches Öl, das solange mit Wasser durchgerührt wird, bis es sich nicht mehr trübt und färbt. Bei Eiskühlung erstarrt dann das Öl nach einiger Zeit krystallinisch. Aus Alkohol gewinnt man auf vorsichtigen Zusatz von Wasser feine, fast farblose Nadeln, die bei 86–87° schmelzen.

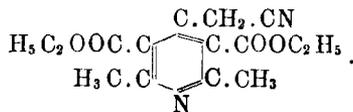
0.1834 g Sbst.: 0.3763 g CO<sub>2</sub>, 0.1171 g H<sub>2</sub>O. — 0.3183 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1655 g Sbst.: 0.1301 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 56.13, H 7.09, N 4.68, S 10.71.  
Gef. » 55.96, » 7.15, » 4.55, » 10.80.

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Äther, Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther. Sie wird von Salzsäure, nicht aber von Alkali aufgenommen. Da das Vorliegen einer Disulfidverbindung möglich erschien, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol vorgenommen, sie ergab einfaches Molekulargewicht.

Versuche, die Estergruppen zu verseifen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

#### 4<sup>1</sup>-Cyan-kollidin-dicarbonensäureester,



5 g 4<sup>1</sup>-Jod-kollidin dicarbonensäureester wurden mit 5 g Cyankalium etwa 1/2 Stunde in alkoholischer Lösung gekocht. Nach dem Einengen der Lösung fiel auf Zusatz von Wasser eine ölige Masse aus, die bald krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhält man farblose Nadeln, die bei 66–67° schmelzen.

0.1612 g Sbst.: 0.3664 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 H<sub>2</sub>O. — 0.1412 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 756 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.03, H 6.26, N 9.66.  
Gef. » 62.00, » 5.87, » 9.88.

Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwer in Petroläther. Von verdünnter Salzsäure wird es leicht aufgenommen, beim Kochen mit rauchender tritt Verharzung ein.

Dibrom-4<sup>1</sup>-chlor-dihydrokollidin-dicarbonssäureester-dibromid.

10 g 4<sup>1</sup>-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 CO<sub>2</sub>, 0.0385 g H<sub>2</sub>O. — 0.1447 g Sbst.: 0.2100 g AgCl + AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>ClBr<sub>4</sub>. 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-4<sup>1</sup>-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 CO<sub>2</sub>, 0.0362 g H<sub>2</sub>O. — 0.1501 g Sbst.: 0.2162 g AgCl + AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>4</sub>ClBr<sub>4</sub>. 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.



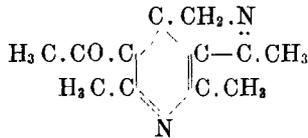
4<sup>1</sup>-Jod-3.5-diacetyl-kollidin.

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 CO<sub>2</sub>, 0.0573 g H<sub>2</sub>O. — 0.1460 g Sbst.: 0.1020 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>J. 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.

4<sup>1</sup>-Amino-3.5-diacetyl-kollidin-anhydrid,

3 g 4<sup>1</sup>-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 CO<sub>2</sub>, 0.1066 g H<sub>2</sub>O. — 0.1593 g Sbst.: 19 ccm N (17.5°, 760 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. 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.

