

scheidet sich die Substanz beim Schütteln mit Eiswasser größtenteils ab, der Rest hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers. Aus Alkohol gewinnt man sternförmig angeordnete, weiße Nadeln, die bei 88° schmelzen.

0.1601 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1871 g Sbst.: 8.65 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₄H₁₇O₄N. Ber. C 63.88, H 6.48, N 5.32.

Gef. » 63.78, » 6.51, » 5.28.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Von Phenylhydrazin wurde sie nicht angegriffen. Natronlauge spaltete Phenoxy-essigsäure ab. Ein Kondensationsversuch mit K-Äthylat, wie bei den Dinitrilen, verlief negativ, indem sich nur phenoxy-essigsäures Kallium abschied.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

378. Erich Benary und Gertrud Löwenthal: Über Pyridin-Derivate aus Diacetonitril und Benzoacetodinitril.

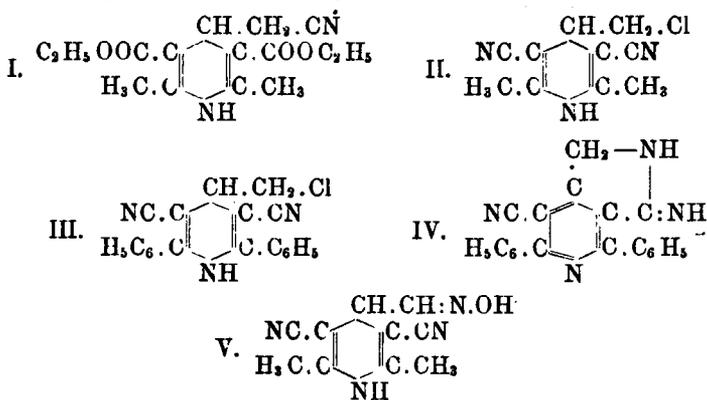
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1922.)

Einer früheren Mitteilung des einen von uns zufolge¹⁾ erfährt der 4¹-Cyan-dihydrokollidin-dicarbonsäure-ester (I.) bei der Darstellung aus der zugehörigen Halogenverbindung oder unter dem Einfluß von alkoholischem Kali eine eigenartige Ring-Verengung unter Bildung eines Pyrrol-Derivats. Um zu prüfen, ob dieser Reaktion allgemeinere Bedeutung zukommt, haben wir zunächst das dem Chlor-dicarbonsäure-ester entsprechende Nitril (II.) auf analoge Weise aus β -Amino-crotonsäurenitril und α, β -Dichlor-diäthyläther, sowie das analoge Nitril (III.) aus Benzoacetodinitril hergestellt. Letzteres gab bei der Umsetzung mit K-Cyanid nur das entsprechende Cyanid, ohne daß die Entstehung eines Pyrrols beobachtet wurde, und alkoholisches Kali ließ es unverändert. Dagegen lieferte das 4¹-Chlor-dihydrokollidin-dicarbonsäurenitril bei der Reaktion mit Cyankali zwar zwei Verbindungen nebeneinander, aber kein Pyrrol. Die eine war das normale Cyanid, die andere dagegen um 1 Mol. Wasser reicher, demnach offenbar unter Übergang einer Cyan- in die Carbamido-Gruppe entstanden. Alkoholisches Kali wandelte keine der beiden in ein Pyrrol um.

¹⁾ B. 53, 2218 [1920].

Die Überführung der beiden Chlordihydro-Verbindungen in die entsprechenden Pyridine gelang nur bei dem Phenylderivat (III.), hier recht glatt. In diesem ist das Chloratom leicht austauschbar, z. B. gegen .OH und .NH₂. Da das Produkt mit .NH₂ keine basischen Eigenschaften zeigte, muß man Isomerisierung unter Reaktion der Aminogruppe mit einer Cyangruppe zu Verbindung IV. annehmen. Die Oxydation des 4¹-Chlor-dihydrokollidin-dicarbonensäurenitrils zum Pyridinkörper ließ sich nicht durchführen, und zwar deshalb nicht, weil das Chlor außerordentlich leicht, schon bei der Einwirkung von Na-Nitrit in Eisessig, eliminiert wird. Die dabei entstehende Verbindung erwies sich als gemäß V. konstituiert. Die Oximgruppe ließ sich durch Acetylierung und Benzoylierung nachweisen.



Beschreibung der Versuche.

4¹-Chlor-dihydrokollidin-dicarbonensäurenitril (II.).

Beim Vermischen von 5 g Diacetonitril (β -Amino-crotonsäurenitril) mit etwa der gleichen Menge α, β -Dichlor-diäthyläther erfolgt nach wenigen Minuten heftige Reaktion, so daß man mit kaltem Wasser kühlen muß. Nach dem Erkalten wurden etwa 20 ccm 10-proz. Ammoniak zugegeben und nach mehrstündigem Stehen die gelb gefärbte, feste Masse abgesaugt. Ausbeute ca. 45% der Theorie. Aus wenig Methylalkohol gewinnt man weiße Blättchen, die bei 170° schmelzen.

0.1235 g Subst.: 0.2623 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1342 g Subst.: 23.9 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1405 g Subst.: 0.0988 g AgCl.

C₁₀H₁₀N₃Cl. Ber. C 57.83, H 4.92, N 20.24, Cl 17.11.

Gef. » 57.95, » 4.95, » 20.43, » 17.21.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther, Chloroform und Petroläther, kaum in Wasser.

4¹-Cyan-dihydrokollidin-dicarbonensäurenitril.

Beim Kochen von 5 g der Halogenverbindung mit der gleichen Menge K-Cyanid in Methylalkohol entstand im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stdn. eine braun gefärbte Lösung. Sie wurde auf dem Wasserbad eingengt und dann der Alkohol im Vakuum völlig vertrieben. Nach Zusatz von Wasser wurde abgesaugt. Das Produkt erwies sich als ein Gemisch zweier Verbindungen, die durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol trennbar waren. Die Cyanverbindung ist schwerer löslich und bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren harte, farblose Krystalle, die bei 220° schmelzen.

0.1230 g Sbst.: 0.3012 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 30.6 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₁H₁₀N₄. Ber. C 66.67, H 5.05, N 28.28.
Gef. » 66.80, » 5.19, » 28.45.

In Alkohol und Eisessig ist die Verbindung wenig löslich, fast unlöslich in Wasser. Bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali blieb sie unverändert.

4¹-Carbamido-dihydrokollidin-dicarbonensäurenitril (?).

Die Substanz befindet sich in den Mutterlaugen bei der Darstellung der vorigen. Aus wenig Alkohol scheidet sie sich in farblosen Blättchen aus, die bei 109° schmelzen.

0.1493 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1201 g Sbst.: 27.5 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₁H₁₂ON₄. Ber. C 61.11, H 5.56, N 25.93.
Gef. » 61.38, » 5.76, » 26.12.

Die Carbamidoverbindung ist leicht löslich in Alkohol, wenig in Eisessig, nicht merklich in heißem und kaltem Wasser. Die Stellung der Carbamidogruppe ist nicht sicher, befindet sich aber vermutlich in 4¹-Stellung. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entweicht Ammoniak unter Bildung einer über 280° schmelzenden, nicht näher untersuchten Substanz.

4¹-Cyan-kollidin-dicarbonensäurenitril.

Zur Oxydation der Dihydroverbindung zum Pyridin erwies sich Salpetersäure als ungeeignet. Leicht gelingt sie beim Lösen der Dihydroverbindung in Eisessig und Zugabe von Na-Nitrit unter Kühlung. Aus heißem Wasser gewinnt man sie in farblosen Blättchen, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

0.1245 g Sbst.: 0.3078 g CO₂, 0.0457 g H₂O.

C₁₁H₈N₄. Ber. C 67.35, H 4.08.
Gef. » 67.45, » 4.11.

Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, auch in verd. Salzsäure, schwer löslich in heißem Wasser.

Oxim des 4¹-Aldehydo-dihydrokollidin-dicarbon-
säurenitrils (V.).

Löst man das 4¹-Chlor-dihydrokollidin-dicarbon-
säurenitril in möglichst wenig Eisessig und fügt unter Kühlung
Na-Nitrit in kleinen Portionen hinzu, so fällt nach beendeter Reak-
tion auf Zusatz von Wasser ein gelbliches Produkt aus. Es ist
gegen siedendes Aceton und siedenden Alkohol empfindlich und
färbt sich darin allmählich dunkel. Bei vorsichtigem Umkrystalli-
sieren aus Methylalkohol gewinnt man prismatische Nadeln, die
sich gegen 157° bräunen und bis 181° völlig zersetzen.

0.1347 g Sbst.: 0.2941 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1411 g Sbst.: 30.3 ccm N
(19°, 756 mm).

C₁₀H₁₀ON₄. Ber. C 59.41, H 4.95, N 27.72.
Gef. » 59.56, » 5.06, » 27.88.

In Alkohol, Eisessig und Essigester löst sich das Oxim mäßig, wenig
in heißem Wasser, Benzol und Petroläther. Es zeigt saure Eigenschaften,
ist aber in Lösung unbeständig.

Benzoylderivat: Beim Schütteln des Oxims mit Benzoylchlorid
in soda-alkalisch gehaltener Lösung fällt es aus. Aus Alkohol gewinnt man
weiße Nadeln oder Blättchen, die bei 176° zu sintern beginnen und völlig
bei 186° schmelzen.

0.1224 g Sbst.: 0.2999 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 24.4 ccm N
(19°, 754 mm).

C₁₇H₁₄O₂N₄. Ber. C 66.67, H 4.58, N 18.30.
Gef. » 66.85, » 4.70, » 18.37.

Die Benzoylverbindung ist leicht löslich in Aceton, schwerer in Al-
kohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Acetylderivat: Erwärmt man das Oxim mit Essigsäure-anhydrid
ca. $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbade, so entsteht eine gelbe Lösung, die nach
dem Erkalten in Soda-Lösung gegossen wird, wobei sich das Acetylderivat
abscheidet. Aus heißem Wasser erhält man lange, weiße Nadeln vom
Schmp. 115°.

0.1220 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 30.10 ccm N
(22°, 753 mm).

C₁₂H₁₂O₂N₄. Ber. C 59.00, H 4.92, N 22.95.
Gef. » 59.21, » 4.94, » 23.06.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Chloro-
form und Eisessig, wenig in heißem Wasser, kaum in Petroläther.

4¹-Chlor-2.6-diphenyl-dihydro- γ -picolin-3.5-
dicarbonsäurenitril (III.).

Man erhält die Substanz beim Vermischen von α, β -Dichlor-
diäthyläther mit Benzoacetodinitril, wie bei Diacetodinitril
beschrieben. Das Rohprodukt wurde mit Alkohol gewaschen. Aus
Methylalkohol bildet es weiße Blättchen, die bei 295° schmelzen.

0.1321 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.0651 g AgCl.
 C₂₀H₁₄N₃Cl. Ber. C 72.40, H 4.22, Cl 10.71.
 Gef. » 72.67, » 4.11, » 10.53.

4¹-Chlor-2.6-diphenyl-γ-picolin-3.5-dicarbon-
säurenitril.

Eisessig und Na-Nitrit blieben in diesem Falle ohne Einwirkung auf die Dihydroverbindung. Dagegen gelingt die Oxydation bei Zugabe von 2 cem konz. HNO₃ zu 1 g Dihydroverbindung, wobei sofort braune Dämpfe entweichen. Man gibt Wasser zu, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Man gewinnt so lange, weiße Nadeln, die bei 177° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0.1112 g Sbst.: 0.2970 g CO₂, 0.0373 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 16.9 ccm N (18°, 756 mm).

C₂₀H₁₂N₃Cl. Ber. C 72.83, H 3.64, N 12.77.
 Gef. » 72.86, » 3.75, » 12.95.

Die Verbindung löst sich nicht in kalter Salzsäure, Ather und Petroläther, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig.

4¹-Cyan-2.6-diphenyl-dihydro-γ-picolin-3.5-
dicarbonsäurenitril.

Bei 4¹/₂-stündigem Kochen der Chlor-dihydro-Verbindung mit K-Cyanid in alkoholischer Lösung und Eindampfen gewinnt man einen braun gefärbten Rückstand, der mit Wasser gewaschen wurde. Aus Alkohol scheiden sich hellbraune Blättchen aus, die bei 185° schmelzen.

0.1328 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 23.0 ccm N (18°, 754 mm).

C₂₁H₁₄N₄. Ber. C 78.26, H 4.35, N 17.39.
 Gef. » 78.39, » 4.42, » 17.45.

Die Substanz ist unlöslich in Benzol, Petroläther und Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

4¹-Oxymethyl-2.6-diphenyl-pyridin-3.5-dicarbon-
säurenitril.

Bei etwa 1-stündigem Kochen des 4¹-Chlor-2.6-diphenyl-γ-picolin-3.5-dicarbonsäurenitrils mit 20-proz. Kalilauge unter Rückfluß entstand ein grünlich gefärbtes Produkt, das sich aus verd. Alkohol in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 176° abschied.

0.1423 g Sbst.: 0.4021 g CO₂, 0.054 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 763 mm).

C₂₀H₁₃ON₃. Ber. C 77.17, H 4.18, N 13.50.
 Gef. » 77.09, » 4.23, » 13.71.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

4¹-Amino-2.6-diphenyl- γ -picolin-3.5-dicarbon-säurenitril(imidolactam) (IV.).

Bei mehrtägigem Stehen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak entsteht eine braune Lösung, aus der sich ein Teil des Lactams direkt, der Rest auf Zusatz von Wasser abscheidet. Es bildet hellbraune Nadeln, die bei 198⁰ schmelzen.

0.1105 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 24.6 ccm N (22⁰, 753 mm).

C₂₀H₁₄N₄. Ber. C 77.41, H 4.52, N 18.06.

Gef. » 77.52, » 4.68, » 18.17.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther, Wasser und verd. Salzsäure.

379. Friedrich L. Hahn:

Widersprüche und Irrtümer in der analytischen Chemie¹⁾.

III. J. Dornauf: Die Trennung des Zinks von Magnesium, Calcium, Aluminium durch Phosphatfällung. IV. R. Otto: Die Überführung von Alkalisulfaten in Chloride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1922.)

III.

Bei den bekannten unangenehmen Eigenschaften des Zinksulfids ist es eine recht lästige Aufgabe, durch Fällung als Sulfid das Zink von seinen häufigen Begleitern, Magnesium, Calcium, Aluminium zu trennen. Nun hat K. Voigt²⁾ ein vorzügliches Trennungsverfahren angegeben: Man fällt in ammoniumsalz-haltiger, ammoniakalischer Lösung mit Phosphat, wobei nur Zink in Lösung bleibt. Besonders wenn die fremden Metalle nur in geringer Menge vorhanden sind, besitzt diese Trennung ganz große Vorzüge. Offensichtlich falsch ist dagegen die weitere Verarbeitung des Filtrates: Man soll das überschüssige Ammoniak verkochen und dadurch Zink-ammonium-phosphat ausfällen. Es ist bekannt, daß für alle Phosphat-Fällungen der Formel Me(NH₄)PO₄ bei jedem Metall besondere Fällungsbedingungen peinlich genau innegehalten werden müssen. Im Falle des Zinks sind sie von

¹⁾ I. und II.: B. 55, 3161 [1922].

²⁾ Z. Ang. 1909, 2282.