

Tricyclohexyl-phenyl-zinn allgemein gesteigerte Löslichkeit erlaubte es, aus heißem absol. Alkohol umzukristallisieren, wobei flache, kurze, prismatische Stäbchen von rechteckigem Querschnitt erhalten wurden, die bei 111° (unkorr.) schmolzen. Rein weißes, körniges Pulver ohne Geruch und Geschmack.

0.2031 g Sbst.: 0.4851 g CO₂, 0.1624 g H₂O.

C₂₅H₄₀Sn (459.0). Ber. C 65.36, H 8.78. Gef. C 65.14, H 8.95.

Es lösen 100 g: C₂H₅OH (absol.) 0.70 g bei 30.4°.

Triphenyl-cyclohexyl-zinn, (C₆H₅)₃Sn.C₆H₁₁.

Aus Triphenyl-zinnchlorid³²⁾ und überschüssigem Cyclohexyl-magnesiumbromid. Büschelförmig zu moosartigen Gebilden vereinigte, farblose Nadeln mit undeutlicher Endbegrenzung aus heißem Alkohol. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in kaltem als in heißem Alkohol, Schmp. 131—132°.

Es lösen 100 g: C₂H₅OH (absol.) 0.94 g bei 30.4°.

0.1240 g Sbst.: 0.0440 g SnO₂. — C₂₄H₂₆Sn (432.91). Ber. Sn 27.42. Gef. Sn 27.95.

Benzolische Jod-Lösung wirkt in der Kälte nicht merklich ein, und auch bei 60—70° erfolgt die Umsetzung nur langsam. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhält man kein Triphenyl-zinnjodid, sondern ein schwach gefärbtes Öl, das beim Stehenlassen in der Kälte allmählich kristallisiert. Vierseitige, kurze Stäbchen aus Alkohol. Das einmal umkristallisierte Produkt schmolz bei 45° (unkorr.). Die genaue Untersuchung mußte wegen Substanzmangels noch verschoben werden, doch läßt sich schon jetzt mit Sicherheit sagen, daß eine Phenylgruppe abgespalten worden ist.

96. Hans Fischer und Karl Smeykal: Zur Kenntnis der Di-β-pyrryl-methene (I).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 25. Januar 1924.)

Während Di-α-pyrryl-methene durch Piloty und H. Fischer und ihre Mitarbeiter in ziemlicher Anzahl untersucht worden sind, ist dies bei den Di-β-pyrryl-methenen bis jetzt nicht geschehen, und doch scheint das Studium der Di-β-pyrryl-methene auch für die Konstitutionsmöglichkeiten des Blutfarbstoffs nicht ohne Bedeutung zu sein. Einmal ist die Bindung von Pyrrolkernen in β-Stellung nicht ganz von der Hand zu weisen, dann aber auch ist das Verhalten bei der Komplexsalz-Bildung von Interesse, ferner die Stabilität dieser Verbindungen und viele andere Fragen. Bei Di-β-pyrryl-methanen ist zwar bereits von Fischer und Bartholomäus eine erhöhte Stabilität gegen Jodwasserstoff beobachtet worden, aber es ist nicht festgestellt und wohl auch nicht wahrscheinlich, daß der Abbau der Dipyrryl-methene über die Methane führt.

Von Piloty¹⁾ ist ein einziges Di-β-pyrryl-methen isoliert worden, dem er die Konstitutionsformel I zuerteilt. Einen Beweis für diese Konstitutionsformel hat Piloty jedoch nicht erbracht. Im Gegenteil, bei der Durchsicht der Arbeit sind Bedenken nicht von der Hand zu weisen. Zwar stimmen

³²⁾ E. Krause, B. 51, 912 [1918].

¹⁾ B. 47, 2538 [1914].

zugegeben. Man erhitzt hierauf das Gemisch auf dem lebhaft siedenden Wasserbad. Nach einigen Minuten gibt sich die eintretende Reaktion durch leises Aufsieden und intensive Gelbrotfärbung zu erkennen. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß ein Tropfen der Flüssigkeit auf dem Uhrglas zu Krystallen erstarrt, die, unter dem Mikroskop betrachtet, als lange, feine Nadeln erscheinen, die von den derben Krystallen des Ausgangsmaterials vollkommen verschieden sind. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 15 Min. Das Reaktionsgemisch läßt man nun langsam erkalten, wobei sich innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. das Perchlorat des Farbstoffes in langen, orangeroten, glänzenden Nadeln ausscheidet. Man saugt die Krystalle ab und wäscht zur Entfernung anhaftender Ameisensäure mit kaltem Wasser nach. Ausbeute 3 g. Die Substanz löst sich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze etwas leichter. Am zweckmäßigsten krystallisiert man aus reichlich siedendem Alkohol um. Man erhält dann das Perchlorat in prächtigen, zentimeterlangen, orangefarbenen Nadeln, die keinen Schmelzpunkt besitzen, sondern zwischen 220 und 230° verpuffen. Bemerkenswert ist noch, daß der Staub des Perchlorats die Nasen- und Rachenschleimhäute reizt und starken Niesreiz verursacht.

0.1090 g Sbst.: 0.2068 g CO₂, 0.0590 g H₂O. 0.1557 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 719 mm).

0.1150 g Sbst.: 0.0586 g AgCl.

C₁₃H₁₇N₂.ClO₄. Ber. C 51.92, H 5.66, N 9.32, Cl 12.2.

Gef. » 51.76, 6.05, 9.27. » 12.6.

Kondensation des 2,5-Dimethyl-pyrrols mit Ameisensäure und Überchlorsäure.

1 g 2,5-Dimethyl-pyrrol wird in 6-7 ccm 85-proz. Ameisensäure gelöst, dann 3 ccm 20-proz. Überchlorsäure hinzugefügt. Man kocht etwa 10 Min. und läßt dann langsam erkalten. Es scheidet sich ein Perchlorat in langen, orangeroten Nadeln aus, die sich mit denen aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrrol dargestellten identisch erweisen.

0.1054 g Sbst.: 0.1997 g CO₂ 0.0551 g H₂O. -- 0.1223 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 721 mm).

C₁₃H₁₇N₂.ClO₄. Ber. C 51.92, H 5.66, N 9.32. Gef. C 51.69, H 5.85, N 9.39.

Gewinnung der Farbbase aus dem Farbstoff-Perchlorat.

Das Perchlorat wird in viel Alkohol oder Aceton gelöst und die Lösung mit reinem Wasser verdünnt. Die Menge des Alkohols bzw. Acetons muß so bemessen sein, daß beim Erkalten und beim Verdünnen mit Wasser keine Krystallisation des Perchlorats erfolgt. Die Flüssigkeit wird hierauf zur Entfernung geringer Mengen von Verunreinigungen sorgfältig filtriert. Die klare Lösung versetzt man jetzt auf einmal mit etwas mehr als der berechneten Menge einer stark verdünnten (etwa 1:50) Natriumhydroxyd-Lösung. Es erfolgt alsbald Trübung und Abscheidung der Farbbase in Form eines orangegelben Körpers, der sich unter dem Mikroskop als schön krystallisiert erweist.

Die Krystalle sind lange, orangegelbe Nadeln. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit reinem, heißem Wasser nachgewaschen und bei 90—100° getrocknet. Die auf diese Weise dargestellte Farbbase erweist sich als frei von Halogen und, was besonders wichtig ist, auch frei von Asche. In diesem Zustande gelangte der Körper zur Analyse. Eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren wurde als unzweckmäßig befunden, da sich die Base aus den angewandten Lösungsmitteln entweder gar nicht, oder nur sehr undeutlich krystallisiert abschied. Die Farbbase ist ein orangegelber Kör-

per, der sich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln löst. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei einer Temperatur über 200°.

0.1055, 0.1043 g Sbst.: 0.2761, 0.2724 g CO₂, 0.0776, 0.0793 g H₂O. — 0.0957 g Sbst.: 11.0 ccm N (14°, 723 mm).
C₁₃H₁₈ON₂. Ber. C 71.49, H 8.31, N 12.84. Gef. C 71.40, 71.26, H 8.23, 8.51, N 13.01.

Gewinnung von Farbsalzen aus der freien Base.

a Rückführung in das Perchlorat: Die frisch dargestellte Farbbase wird in wenig Alkohol gelöst, zu der Lösung einige Tropfen Überchlorsäure gegeben und schwach erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich die langen Nadeln des Perchlorats aus. Es wurde zum Zwecke der Identifizierung mit dem ursprünglichen Perchlorat der Analyse unterworfen.

0.1145 g Sbst.: 0.2174 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.1241 g Sbst. 10.3 ccm N (18°, 721 mm).
C₁₃H₁₇N₂.ClO₄. Ber. C 51.92, H 5.66, N 9.32. Gef. C 51.80, H 5.93, N 9.24.

b Hydrochlorid: Man löst die frisch bereitete Farbbase in heißer, konz. Chlorwasserstoffsäure auf. Beim Einstellen in kaltes Wasser krystallisiert das Hydrochlorid in langen, roten Nadeln aus. Es zeichnet sich durch seine leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol aus.

c Sulfat: Man suspendiert die Farbbase in wenig kaltem Wasser, setzt dann vorsichtig einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu. Die Lösungswärme genügt, um fast alle Base in Lösung zu bringen. Zur völligen Lösung genügt schwaches Erwärmen. Beim Abkühlen scheidet sich das Sulfat in schönen, rotbraunen Nadelchen ab, das sich zum Unterschied vom Hydrochlorid durch eine geringere Löslichkeit in Wasser auszeichnet.

Kondensation des 1 Phenyl-2.5 dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrols mit Ameisensäure und Perchlorsäure.

5 g des Pyrrol-Derivats werden in warmer ca. 85-proz. Ameisensäure gelöst und dazu 10—15 ccm einer 20-proz. Perchlorsäure-Lösung gegeben. Sollte dabei ein Teil des Pyrrol-Derivats wieder ölig ausfallen, so bringt man das Öl durch erneute Zugabe von Ameisensäure wieder in Lösung. Hierauf erhitzt man das Reaktionsgemisch auf dem lebhaft siedenden Wasserbad, wobei unter Dunkelfärbung die Flüssigkeit leicht aufkocht. Die Reaktionsdauer beträgt ungefähr 1 Stde. Am besten erkennt man die Vollständigkeit der Reaktion daran, daß eine Probe der rotbraunen Flüssigkeit auf dem Uhrglase ohne ölige Ausscheidung zu schönen, rotbraunen Krystallblättchen erstarrt. Man gießt, nachdem man den Endpunkt der Reaktion festgestellt hat, die heiße Flüssigkeit in eine flache Schale und läßt langsam erkalten. Das Perchlorat scheidet sich in schönen, rotbraunen Krystallen ab. Man saugt diese ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol erhält man rotbraune Blättchen, die bei etwa 245° unter spontaner Zersetzung schmelzen. Das Perchlorat löst sich in Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer. Leichter löst es sich in warmer 85-proz. Ameisensäure.

0.1038 g Sbst.: 0.2511 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 5.9 ccm N (16°, 720 mm).
C₂₅H₂₅N₂.ClO₄. Ber. C 66.27, H 5.57, N 6.19. Gef. C 66.0, H 5.87, N 6.44.

Verhalten des Perchlorat gegen Lauge: Löst man etwas Perchlorat in Alkohol, verdünnt mit wenig Wasser und setzt dann Lauge zu, so schlägt die intensiv gelbrote Färbung der Lösung sofort in farblos um. Außerdem fällt ein farblos, amorpher und flockiger Niederschlag aus. Beim Ansäuern tritt sofort wieder die intensiv gelbe Farbe des Methens auf.

Kondensation des 1-Oxy-2,5-dimethyl-3,4-dicarbäthoxy-pyrrols mit Ameisensäure und Perchlorsäure.

Man löst unter Erwärmen 5 g des Pyrrol-Derivats in etwa 30 ccm Ameisensäure auf und setzt nach beendigter Lösung 15 ccm Perchlorsäure-Lösung zu, Hierauf bringt man das Reaktionsgemisch in einen kleinen Kolben, verbindet diesen mit einem Rückflußkühler und erhitzt nun vorsichtig auf dem Sandbade, bis die Flüssigkeit in ein gleichmäßiges, nicht allzu heftiges Sieden gerät. Die Gelbrotfärbung der Reaktionsflüssigkeit, welche bei den früheren Versuchen den Beginn der Kondensation anzeigte, tritt hier erst nach minutenlangem, lebhaftem Kochen auf. Nach 30 Min. ist die Reaktion meistens beendet. Man gießt dann die Flüssigkeit in eine Schale und dampft auf dem Wasserbad bis etwa zur Hälfte des Volumens ein. Beim langsamen Erkalten scheiden sich lange, rote Nadeln ab, die das Perchlorat des entstandenen Kondensationsproduktes darstellen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig kann man den Körper analysenrein erhalten. Er zersetzt sich bei 210—215°. Das Perchlorat löst sich leicht in Alkohol und heißem Eisessig, schwer dagegen in Wasser.

0.1119 g Sbst.: 0.1918 g CO₂, 0.0521 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 10.0 ccm N (20°, 723 mm).
C₁₃H₁₇N₂O₆Cl. Ber. C 46.90, H 5.15, N 8.42. Gef. C 46.79, H 5.21, N 8.45.

Selbstkondensation des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-aldehyds.

3 g Aldehyd werden in 40 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure gelöst und auf dem kochenden Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt. Die Farbstoff-Bildung beginnt sich alsbald durch intensive Rotfärbung der Lösung bemerkbar zu machen. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit 40 ccm warmem Wasser und läßt die dunkelrote Lösung langsam erkalten. Nach einigen Stunden scheiden sich aus der Flüssigkeit prächtige, rote Nadeln ab, welche das Chlorhydrat des entstandenen Farbstoffs darstellen. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und krystallisiert zur Reinigung aus wenig heißem Alkohol um. Das so erhaltene reine Chlorhydrat stellt feine, glänzende rote Nadeln dar, die bei 181° schmelzen. Die Ausbeute wechselt von 0.8—1.1 g. Der Farbstoff löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Etwas schwerer, aber immerhin noch beträchtlich löslich ist er in kaltem Alkohol und Wasser.

0.1060, 0.1053 g Sbst.: 0.2194, 0.2168 g CO₂, 0.0677, 0.0690 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 719 mm). — 0.1122 g Sbst.: 0.0464 g AgCl. — 5.788 mg Sbst.: 3.885 mg AgJ.

C₁₆H₂₃N₂.ClO₄. Ber. C 56.03, H 6.76, N 8.18, Cl 10.35, C₂H₅O 13.15.
Gef. » 56.46, 56.17, » 7.15, 7.33, » 8.52, » 10.23, » 12.88.

Gewinnung eines Perchlorats aus den Mutterlaugen des Hydrochlorids: Das Filtrat, welches man beim vorigen Versuch nach dem Absaugen des Hydrochlorids erhalten hat, versetzt man mit 20-proz. Überchlorsäure, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus wenig 85-proz. Ameisensäure umkrystallisiert. Man erhält so etwa 0.1 g eines Perchlorates, das in laugen Nadeln krystallisiert. Die Substanz reichte nur zu einer N-Bestimmung. Diese ergab, daß das Perchlorat mit dem aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol durch Kondensation mit Ameisensäure und Perchlorsäure erhaltenen identisch ist.

0.1056 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 719 mm).

C₁₃H₁₇N₂.ClO₄. Ber. N 9.32. Gef. N 9.22.

Gewinnung der Farbbase aus dem Hydrochlorid: Das Hydrochlorid wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit reichlich Wasser verdünnt und dann mit etwas mehr als der berechneten Menge stark verd. Natronlauge versetzt. Die Ausscheidung der Farbbase erfolgt alsbald in Form mikroskopisch kleiner Nadelchen. Der Niederschlag wird filtriert, mit reinem, heißem Wasser nachgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Die Farbbase stellt ein gelbes Pulver dar, welches zwischen 220 und 230° verkohlt.

0.1044 g Sbst.: 0.2528 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 716 mm).

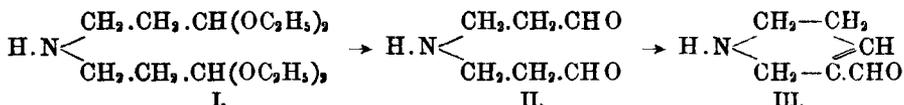
C₁₆H₂₂O₃N₂. Ber. C 66.16, H 7.64, N 9.65. Gef. C 66.06, H 7.32, N 9.94.

97. O. Rãth: Über intramolekulare Kondensationsreaktionen von Amino-acetalen und Amino-aldehyden, I.: Über eine Synthese des Dihydro-chinolins und einiger Homologen desselben.

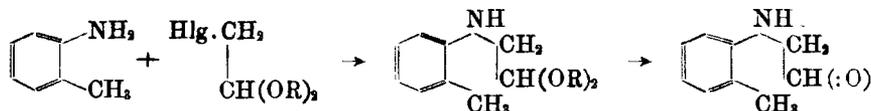
[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

Die vorliegende Mitteilung bildet einen Teil einer größeren Arbeit, die zum Ziele hat, zu untersuchen, inwieweit aliphatische, aromatische und auch heterocyclische Amino-aldehyde und -acetale intramolekulare Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Wasser einerseits und Alkoholen andererseits unter Bildung von mono-, di- resp. polycyclischen stickstoffhaltigen Ringsystemen einzugehen imstande sind. Die Möglichkeit des Eintritts derartiger Kondensationen durfte mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Es sind Fälle bekannt, wo derartige Reaktionen so leicht vorschreiten, daß es überhaupt nicht gelingt, die entsprechenden Zwischenprodukte zu isolieren, sondern, daß man sogleich das Endprodukt der Kondensation erhält. Als Beispiel sei die Bildung des 1.2.5.6-Tetrahydro-piperidin-aldehyds-3 (III) angeführt, den Wohl¹⁾ schon bei der bloßen Verseifung des γ, γ' -Imino-dipropionacetals (I) mit Salzsäure statt des erwarteten Imino-dipropionals (II) erhielt:



Besonders reizvoll erschienen diese Versuche in der aromatischen Reihe, indem man von *o*-alkylierten Anilinen ausgehend, diese nach folgendem Schema mit β -halogenierten Acetalen umsetzte und so, über die



N-Acetale zu den *N*-Aldehyden gelangend, diese zu Derivaten des Chinolins kondensierte. Das einfachste Beispiel dieser Art, die Umsetzung des *o*-Toluidins mit Chlor- bzw. Brom-acetal, mußte so zu der einzigen bisher nicht bekannten Hydrierungsstufe des Chinolins, dem 1.2-Dihydro-chinolin (IV) führen. Das monomolekulare Dihydro-chinolin ist

¹⁾ B. 38, 4161 [1905].