

Aus dem Filtrat des Stigmasterinacetat-tetrabromids wurde das Sitosterinacetat-dibromid durch Zusatz von 50-proz. Alkohol ausgeschieden und zur Reinigung mehrmals aus Äther ausgefroren. Ausb. 3 g. Schmp. 123° (Zers.). Rundliche, fast weiße Körnchen ohne erkennbare Krystallform.

Das Sitosterinacetat-dibromid wurde mit Eisessig und Zinkstaub entbromt und das erhaltene Sitosterinacetat mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 1 g. Schmp. 122—124°. Glänzende Blättchen.

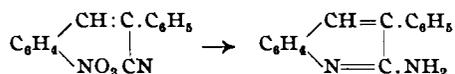
Eine geringe Menge des Sitosterinacetates wurde mit alkohol. Kalilauge verseift und das freie Sitosterin mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 135.8—136.8°. Glänzende Blättchen.

Der niedrige Schmelzpunkt des Sitosterinacetates läßt gemäß H. Sandqvist und W. Hök⁶⁾ den Schluß zu, daß in dem Sitosteringemisch hauptsächlich α - und β -Sitosterin vorliegen.

365. Karl Hugo Bauer: Über die katalytische Reduktion von *o*-Nitro-zimtsäure-nitrilen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 16. September 1938.)

R. Pschorr¹⁾ hat gefunden, daß das *o*-Nitro- α -phenyl-zimtsäure-nitril bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure nicht das erwartete *o*-Amino- α -phenyl-zimtsäure-nitril, sondern unter Ringschluß das α -Amino- β -phenyl-chinolin liefert.

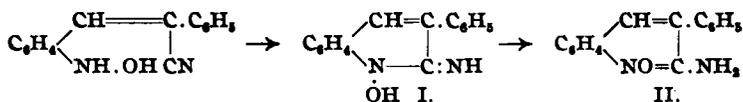


Gelegentlich einer anderen Untersuchung habe ich versucht, das *o*-Nitro- α -phenyl-zimtsäure-nitril nicht mit Zinn und Salzsäure, sondern mit Eisen und Eisessig zu reduzieren, bin aber zu demselben Ergebnis gelangt. Als ich jedoch diese Verbindung katalytisch mit Palladium als Katalysator reduzierte, erhielt ich eine Verbindung, die nach der Analyse ein Sauerstoffatom mehr enthält als das α -Amino- β -phenyl-chinolin. Es lag daher der Gedanke nahe, daß die Reduktion der NO₂-Gruppe nur bis zur NHOH-Gruppe geführt hat. Versuche, die NHOH-Gruppe nachzuweisen, schlugen fehl; da ich aber gefunden habe, daß bei der weiteren Reduktion des erhaltenen Produktes mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinn und Salzsäure das α -Amino- β -phenyl-chinolin entsteht, ist auch die Formel eines *N*-Oxy- α -amino- β -phenyl-chinolins in Betracht zu ziehen.

Diese Verbindung kann dadurch entstanden sein, daß die bei der katalytischen Reduktion entstandene Hydroxylaminogruppe sich mit der CN-Gruppe in folgender Weise umlagert:

⁶⁾ Svensk kem. Tidskr. **42**, 106 [1930]; s. auch H. Sandqvist u. E. Bengtsson, B. **64**, 2167 [1931].

¹⁾ B. **32**, 3399 [1899].



Ob nun die erhaltene *N*-Oxy-Verbindung der Formel I oder der Formel II entspricht, oder ob ein Gemisch beider Formen vorliegt, kann noch nicht endgültig entschieden werden.

H. Rupe und A. Heckendorn²⁾ haben den durch Kondensation von Cyanessigester und *o*-Nitro-benzaldehyd nach Riedel erhältlichen *o*-Nitro- α -cyan-zimtsäure-ester unter Verwendung von Nickel als Katalysator in einer Lösung von Essigester reduziert und hierbei entsprechend den Beobachtungen von Pschorr beim *o*-Nitro- α -phenyl-zimtsäure-nitril den α -Amino-chinolin- β -carbonsäure-ester erhalten. Ich habe den *o*-Nitro- α -cyan-zimtsäure-ester ebenfalls katalytisch reduziert, aber nicht mit Nickel, sondern mit Palladium als Katalysator und in alkoholischer Lösung, und habe hierbei nicht den α -Amino-chinolin- β -carbonsäure-ester erhalten, sondern in einer Ausbeute von etwa 60% den entsprechenden *N*-Oxy- α -amino-chinolin- β -carbonsäure-ester. Auch diese Verbindung kann mit den üblichen Reduktionsmitteln zu dem von Rupe und Heckendorn erhaltenen α -Amino-chinolin- β -carbonsäure-ester reduziert werden.

Die Ansicht, daß hier *N*-Oxy-chinolin-Derivate vorliegen, wird vor allem dadurch gestützt, daß beide Verbindungen schon durch Schweflige Säure zu den Aminochinolin-Verbindungen reduziert werden. Man hat diese nur im Bombenrohr mit wäßriger Schwefliger Säure 3 Stdn. auf 100° zu erhitzen, um in quantitativer Ausbeute das α -Amino- β -phenyl-chinolin bzw. den α -Amino-chinolin- β -carbonsäureester zu erhalten.

Es ist bekannt, daß man *N*-Oxy-Verbindungen auch mit salpetriger Säure zu sauerstoff-freien Basen reduzieren kann. Da in den beiden vorliegenden Fällen noch eine primäre Aminogruppe vorhanden ist, so wird diese gleichzeitig diazotiert. Ich erhielt auch bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf das *N*-Oxy- α -amino- β -phenyl-chinolin das β -Phenyl-carbostyryl.

Beide *N*-Oxy-Verbindungen geben mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensive Blaufärbung, der *N*-Oxy- α -amino-chinolin- β -carbonsäure-ester löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe und liefert mit Nickel-salz-Lösungen einen braunroten flockigen Niederschlag.

Aus der Bemerkung von Rupe und Heckendorn bei der katalytischen Reduktion des α -Cyan-zimtsäure-esters, daß das Reaktionsprodukt im Nickelschlamm steckte und sich erst durch Behandeln mit Salzsäure und Natriumsulfit erhalten ließe, ist wohl zu entnehmen, daß sie die Nickelverbindung des *N*-Oxy- α -amino-chinolin- β -carbonsäure-esters erhalten haben. Die Nickelverbindung wird durch Salzsäure zersetzt und der *N*-Oxy-Ester durch die Schweflige Säure reduziert.

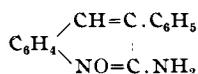
Beim Verseifen des *N*-Oxy- α -amino-chinolin- β -carbonsäure-esters mit alkoholischer Kalilauge entsteht die *N*-Oxy- α -amino-chinolin- β -carbonsäure, die sich durch die üblichen Reduktionsmittel zu der von Rupe und

²⁾ Helv. chim. Acta 9, 981 [1926].

Heckendorn beschriebenen α -Amino-chinolin- β -carbonsäure reduzieren läßt. Sie ist in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löslich, gibt aber mit wäßrigem Ammoniak ein krystallinisches Ammoniumsalz, das beim Liegen an der Luft ohne Veränderung seines krystallinischen Aussehens sein Ammoniak restlos verliert. Mit Säuren entstehen gut krystallisierende Salze.

Beschreibung der Versuche.

N-Oxy-amino- β -phenyl-chinolin.



2.5 g *o*-Nitro-phenylzimtsäure-nitril werden in 150 g absol. Alkohol gelöst, mit 0.3 eines 2-proz. Palladium-Kieselgur-Katalysators mit Wasserstoff in einer Schüttelente behandelt. Die Aufnahme des Wasserstoffs erfolgt sehr rasch, hört aber nach Verbrauch von 4 Atomen allmählich auf. Die Hydrierung wird dann abgebrochen, der Katalysator abfiltriert, der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert und der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen. Nach dem Filtrieren wird das Reaktionsprodukt mit Ammoniak gefällt und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Fast farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 184—185°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aceton, schwer in Äther. Gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelblaue Färbung.

4.483 mg Sbst.: 12.510 mg CO₂, 2.050 mg H₂O. — 4.250 mg Sbst.: 0.445 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₆H₁₂ON₂. Ber. C 76.20, H 5.09, N 11.90. Gef. C 76.08, H 5.12, N 11.91.

Hydrochlorid, hergestellt durch Lösen in heißer Salzsäure und Auskrystallisieren.

0.5158 g Sbst.: 18.89 ccm 0,1-*n*. AgNO₃.

C₁₆H₁₂ON₂. Ber. Cl 13.0. Gef. Cl 13.0.

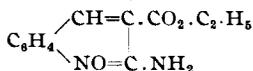
Löst man 2.0 g in Eisessig und gibt unter anfänglichem Erwärmen Eisenpulver zu, so scheidet sich nach heftiger Reaktion Ferroacetat aus; von diesem wird heiß abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Man sammelt den Niederschlag auf der Nutsche und krystallisiert aus Alkohol. Schmp. 156°. Es ist also das α -Amino- β -phenyl-chinolin entstanden.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man das *N*-Oxy- α -amino- β -phenyl-chinolin in wäßr. Suspension mit Schwefliger Säure sättigt und 3 Stdn. im Bombenrohr auf 120° erhitzt.

4.280 mg Sbst.: 12.790 mg CO₂, 2.110 mg H₂O. — 4.255 mg Sbst.: 0.498 ccm N (24°, 742 mm).

C₁₆H₁₂N₂. Ber. C 81.8, H 5.40, N 12.7. Gef. C 81.55, H 5.52, N 13.13.

N-Oxy- α -amino-chinolin- β -carbonsäure-äthylester.



10 g α -Cyan-*o*-nitro-zimtsäure-äthylester, hergestellt aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigesternach Riedel, werden in 250 ccm absol. warmem Alkohol gelöst und mit 0.5 g 2-proz. Palladium-Kieselgur-Katalysator

in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Aufnahme des Wasserstoffs erfolgt sehr rasch, die Hydrierung ist in etwa 3 Stdn. beendet. Der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand mit viel Wasser ausgekocht. Das Hydrierungsprodukt scheidet sich in langen verfilzten, gelben Nadeln ab. Nach dem Trocknen werden sie mehrmals aus Benzol umkrystallisiert: Gelbe Nadeln. Schmp. 141—142°. Die aus Wasser erhaltenen gelben Nadeln enthalten Krystallwasser, sie sintern gegen 100° und schmelzen bei etwa 106°; werden sie aber 2 Tage im Vak.-Exsiccator getrocknet, erhöht sich der Schmelzpunkt auf 140°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, Toluol, leicht in Alkohol und Chloroform.

4.421 mg Sbst.: 9.970 mg CO₂, 1.940 mg H₂O. — 4.015 mg Sbst.: 0.415 ccm N (23°, 767 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₂. Ber. C 62.07, H 5.17, N 12.00. Gef. C 61.51, H 4.91, N 12.03.

Der *N*-Oxy- α -amino-chinolin- β -carbonsäure-äthylester gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine starke dunkelviolette Färbung; löst man ihn in verd. Ammoniak und gibt verd. Nickelsulfatlösung zu, so entsteht ein braunroter Niederschlag einer komplexen Nickelverbindung.

Löst man 2 g in Eisessig und gibt in kleinen Portionen Eisenpulver zu, so findet eine Reduktion zu dem α -Amino-chinolin- β -carbonsäure-äthylester statt, der bei 135° schmilzt und sich durch alkoholische Kalilauge zu α -Amino-chinolin- β -carbonsäure verseifen läßt. Diese zeigt die Eigenschaften, die Rupe und Heckendorf für die Säure angegeben haben. Ich habe gefunden, daß das Ammoniumsalz für die Säure besonders charakteristisch ist; es krystallisiert sehr schön aus einer Lösung in verd. Ammoniak aus, verliert aber im Exsiccator das Ammoniak, ohne die Krystallform einzubüßen, jedenfalls lieferte die Analyse einer Probe Werte für die freie Säure.

4.230 mg Sbst.: 9.880 mg CO₂, 1.630 mg H₂O. — 3.920 mg Sbst.: 0.495 ccm N (21°, 766 mm).

C₁₀H₈O₂N₂. Ber. C 63.80, H 4.25, N 14.8. Gef. C 63.71, H 4.31, N 14.78.

Reduziert man den *N*-Oxy-Ester mit Schwefliger Säure in wäßriger Suspension in der Bombenröhre bei 120°, so wird ebenfalls die α -Amino-chinolin- β -carbonsäure erhalten.

Verseift man den *N*-Oxy-Ester durch 1-stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge, so erhält man die *N*-Oxy- α -amino-chinolin- β -carbonsäure als hellgelbes Pulver, das kein gebräuchliches Lösungsmittel aufnimmt. Diese Säure löst sich leicht in Ammoniak mit schwach gelber Farbe, sie liefert aber kein krystallinisches Ammoniumsalz. Erhitzt man sie aber mit Schwefliger Säure in wäßr. Suspension, so erhält man das Sulfat der α -Amino-chinolin- β -carbonsäure in Form farbloser langer Nadeln, die beim Erhitzen mit Wasser hydrolysieren werden. Mit Ammoniak entstehen, wie oben, die gut ausgebildeten Krystalle des Ammoniumsalzes.