

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

122. Ueber die Einwirkung von Jod auf Piperidin,
Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 16. VIII. 1898.)

In den letzten 12 Jahren habe ich wiederholt die Beobachtung gemacht, dass Alkaloide unter dem Einflusse von Jod ziemlich glatt in wasserstoffärmere Verbindungen, „Dehydroderivate“ verwandelt werden. Ich konstatierte diese Dehydrierung zunächst bei dem Hydroberberin¹⁾, welches beim Erhitzen mit Jod und Alkohol quantitativ in Berberin übergeht. Später habe ich diese Reaktion auf das mit dem Hydroberberin isomere Canadin²⁾ angewendet und letzteres ebenfalls glatt in Berberin verwandelt. In entsprechender Weise konnte ich in jüngster Zeit auch eine, einer anderen Alkaloidgruppe angehörende Base, das Corydalin³⁾, in eine, dem Berberin in Farbe und Verhalten sehr ähnliche Verbindung, das Dehydrocorydalin, überführen und somit durch diese Reaktion Alkaloide in direkte Beziehung bringen, die weder in dem Vorkommen, noch in dem Allgemeinverhalten a priori Aehnlichkeiten aufzuweisen haben.

Da bei allen diesen Reaktionen vier Atome Wasserstoff als Jodwasserstoff abgespalten werden, welche unter dem Einflusse von Wasserstoff im statu nascendi, unter Rückbildung der ursprünglichen Base, wieder zur Aufnahme gelangen, lag die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Vorgängen um eine Ueberführung eines hydrierten Chinolin- bzw. Isochinolinkerns in einen Chinolin- bzw. Isochinolinkern und umgekehrt handeln möchte. Diese Annahme hat sich jedoch bei näherer Prüfung nicht bestätigt, da die in Frage kommenden Alkaloide sowohl im hydrierten, als auch im dehydrierten Zustande den Charakter tertiärer Basen tragen, während im anderen Falle das hydrierte Produkt eine sekundäre, das dehydrierte eine tertiäre Base hätte sein müssen. Bei dieser Sachlage drängte sich die Frage auf,

¹⁾ Dieses Archiv 1887, 155.

²⁾ Ibid. 1894, 149.

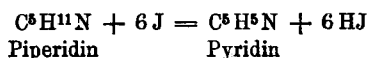
³⁾ Ibid. 1896, 490.

ob sich die hydrierten Chinoline durch Jod in Chinoline, bezw. das Piperidin in Pyridin überhaupt verwandeln lassen. Durch die nachstehenden Versuche soll diese Frage eine experimentelle Lösung finden.

Es hat sich dabei ergeben, dass Jod auf Piperidin, wenigstens unter den bei obigen Alkaloiden angewendeten Bedingungen, dehydrierend überhaupt nicht einwirkt. Tetrahydrochinolin konnte ziemlich glatt in Chinolin verwandelt werden, wogegen Tetrahydroisochinolin nur sehr unvollständig in Isochinolin übergang.

1. Einwirkung von Jod auf Piperidin.

Zur eventuellen Realisierung der Gleichung



wurden 2 g Piperidin mit 18 g fein zerriebenen Jods und etwa 10 g absoluten Alkohols 4 Stunden lang in einer Druckflasche im Dampfbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen. Das mit Salzsäure neutralisierte Destillat lieferte mit Quecksilberchloridlösung nicht die für das Pyridin charakteristische Fällung.

Zur Identifizierung des Reaktionsproduktes wurde das Destillat in ein Platindoppelsalz verwandelt. Letzteres resultierte aus wässriger Lösung in tafelförmigen, rotbraun gefärbten, leicht löslichen Krystallen, die durch Umkrystallisieren aus mässig verdünntem Alkohol in gelbbraune Nadeln übergingen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 189–195° C. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,1822 g des aus Alkohol umkrystallisierten Doppelsalzes lieferten 0,057 g Pt.

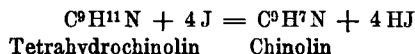
Gefunden	Berechnet für $(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{N}, \text{HCl})^2\text{PtCl}_4 + \text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$
Pt 31,23	31,09.

Aus diesen Daten und aus dem gesamten Verhalten geht hervor, dass in der analysierten Verbindung nur das alkoholhaltige Platindoppelsalz des Piperidins vorlag, eine Verbindung, welche nach Wallach und Lehmann¹⁾ bei 191° C. schmilzt. Pyridin konnte in dem Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen werden. Ein sehr beträchtlicher Teil des angewendeten Piperidins hatte sich dagegen in harzartige Massen verwandelt, aus denen greifbare Produkte nicht isoliert werden konnten.

¹⁾ Annal. d. Chem. 237, 240.

2. Einwirkung von Jod auf Tetrahydrochinolin.

Der Gleichung



entsprechend, wurden 2 g Tetrahydrochinolin mit 7,6 g Jod in der gleichen Weise, wie oben für das Piperidin angegeben ist, in Reaktion versetzt. Nach Uebersättigung mit Natronlauge wurde das Reaktionsprodukt durch Destillation mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat mit Salzsäure neutralisiert, eingedampft und daraus das Chinolinhydrochlorid in Gestalt seines schwer löslichen Chlorzinkdoppelsalzes abgeschieden. Aus letzterem konnte dann leicht das Chinolin selbst durch Kalilauge und darauf folgendes Ausschütteln mit Aether isoliert werden. Zur weiteren Identifizierung desselben diente das Platin- und Golddoppelsalz, sowie das Pikrat und Chromat.

Platindoppelsalz. Grosse, rotbraune, verwachsene Nadeln, welche bei 215—216° C. schmolzen.

0,1678 g verloren bei 100° C. 0,0084 g an Gewicht.

Gefunden	Berechnet für $(\text{C}^9\text{H}^7\text{N}, \text{HCl})^2\text{PtCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$
H^2O 5,00	5,11.

0,1594 g des bei 100° getrockneten Salzes enthielten 0,0464 g Pt.

Gefunden	Berechnet für $(\text{C}^9\text{H}^7\text{N}, \text{HCl})^2\text{PtCl}^4$
Pt 29,10	29,13.

Dem Chinolinplatinchlorid kommt nach Skraup¹⁾, sowie nach Lellmann und Alt²⁾ die Formel $(\text{C}^9\text{H}^7\text{N}, \text{HCl})^2\text{PtCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ zu; Skraup giebt als Schmelzpunkt 225° C., Lellmann und Alt geben als solchen 218° C. an.

Goldsalz. Gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 219—220° C. Chinolingoldchlorid, welches zum Vergleich aus Chinolin dargestellt wurde, schmolz bei 218—220° C.

0,128 g verloren bei 100° C. nichts an Gewicht und lieferten 0,0538 g Au.

Gefunden	Berechnet für $\text{C}^9\text{H}^7\text{N}, \text{HCl} + \text{AuCl}^3$
Au 42,03	41,95.

Pikrat. Glänzende, hellgelbe, bei 200—201° C. schmelzende Nadeln. Chinolinpikrat schmilzt nach Goldschmidt und Schmidt³⁾ bei 203° C. Das Pikrat des Tetrahydrochinolins schmilzt bei 195° C.

Chromat. Glänzende, gelbbraune Prismen, bei 166—167° C. schmelzend. Chinolinchromat schmilzt nach Lellmann und Alt (l. c.) bei 167° C.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 146.

²⁾ Annal. d. Chem. 232, 323.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 18.

Aus vorstehenden Daten geht hervor, dass das Tetrahydrochinolin durch Jod in Chinolin, und zwar in ziemlich glatter Weise verwandelt wird.

3. Einwirkung von Jod auf Tetrahydroisochinolin.

Das für diese Versuche verwendete Tetrahydroisochinolin wurde nach den Angaben von Bamberger und Dieckmann¹⁾ [dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 15 g Isochinolin in 300 g absolutem Alkohol gelöst und in die am Rückflusskühler siedende Lösung allmählich 30 g metallisches Natrium eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf mit Natronlauge versetzt, mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether-Alkohol wurde alsdann, nach Zusatz von Salzsäure, abdestilliert und der Rückstand nach dem Uebersättigen mit Natronlauge von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Aus letzterer Lösung gelangte das gebildete Tetrahydroisochinolin durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Dithiocarbaminat zur Ausscheidung. Letzteres wurde nach $\frac{1}{2}$ tägigem Stehen gesammelt, mit Aether ausgewaschen und das auf diese Weise resultierende Pulver durch Kochen mit Salzsäure in seine Komponenten zerlegt. Nach dem Eindampfen auf ein mässiges Volum konnte schliesslich der mit Natronlauge übersättigten Flüssigkeit das gebildete Tetrahydroisochinolin durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Ausbeute 7,5 g.

Das auf obige Weise gewonnene Tetrahydroisochinolin wurde alsdann in derselben Weise wie das Tetrahydrochinolin mit Jod in Reaktion versetzt. Auch hier wurde das Reaktionsprodukt mit Natronlauge übersättigt und hierauf mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde nach Zusatz von Salzsäure sodann eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Da diese ätherische Lösung mit Schwefelkohlenstoff noch eine starke Fällung von dem Dithiocarbaminat des Tetrahydroisochinolins lieferte, wurde die ganze Menge des ätherischen Auszuges mit Schwefelkohlenstoff versetzt, der Niederschlag nach 24stündigem Stehen abfiltriert und das Filtrat zur Gewinnung des etwa gebildeten Isochinolins mit Salzsäure enthaltendem Wasser ausgeschüttelt.

Obschon das aus dem Dithiocarbaminat durch Salzsäure wieder abgeschiedene Tetrahydroisochinolin nochmals mit Jod in alkoholischer Lösung erhitzt wurde, war doch die Gesamtausbeute an Isochinolin eine geringe. Die Identifizierung des gebildeten Isochinolins erfolgte

1) Ber. d. chem. Ges. 26, 1209.

durch Ueberführung in das Platin- und das Golddoppelsalz, sowie in das Pikrat.

Platindoppelsalz. Aus verdünntem Alkohol in kurzen, gelbbraunen Nadeln oder Blättchen krystallisierend, die bei 260° C. noch nicht schmolzen.

0,167 g verloren bei 100° C. 0,0084 g an Gewicht.

Gefunden	Berechnet für $(C^9H^7N, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$
H ² O 5,03	5,11.

0,1586 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,0462 g Pt.

Gefunden	Berechnet für $(C^9H^7N, HCl)^2PtCl^4$
Pt 29,13	29,13.

Nach Hagewerff und van Dorp¹⁾, sowie nach Gabriel²⁾ kommt dem Isochinolinplatinchlorid die Formel $(C^9H^7N, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ zu; der Schmelzpunkt desselben wurde von Gabriel bei 260° C. gefunden.

Goldsalz. Gelbe, einen Stich ins Grünliche zeigende Krystalle vom Schmelzpunkt $224-226^{\circ}$ C. Das zum Vergleich aus Isochinolin dargestellte Goldsalz schmolz bei 224° C.

Pikrat. Aus Alkohol in hellgelben, feinen Nadeln krystallisierend; Schmelzpunkt $221-222^{\circ}$ C. Isochinolinpikrat schmilzt nach van Dorp bei $222-223,5^{\circ}$ C., das Pikrat des Tetrahydrochinolins dagegen bei 195° C. (Bamberger und Dieckmann, l. c.)

Nach diesen Daten kann es keinem Zweifel unterliegen, dass auch das Tetrahydroisochinolin, wenn auch nur in geringer Menge, durch Jod in Isochinolin verwandelt wird.

Bei der Ausführung dieser Versuche bin ich durch Herrn Dr. F. M. Litterscheid in dankenswerter Weise unterstützt worden.

Marburg, den 15. 8. 1898.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1885, 971.

²⁾ Ber. d. chem. Ges. 1886, 1653.