

Das Baryumsalz,  $C_{14}H_8BaO_6 + 2H_2O$ , entspricht dem oben beschriebenen vollständig.

Ber. für $C_{14}H_8BaO_6 + 2H_2O$		Gefunden
$H_2O$	8.2	8.4 pCt.
Ba	30.8	30.4 »

Wegen der geringen Reactionsfähigkeit und der Kostbarkeit des Orthodioxylbenzols wurde auf die Isolirung des Difarfurans verzichtet; ebenso deshalb auch nicht festgestellt, ob aus Brenzcatechin ein Oxy-cumaron entstehen könnte.

Während die Körper aus Hydrochinon die bei den meisten hoch-molecularen Furfuranen beobachtete intensiv blaue Färbung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geben, giebt Orthoäther und Säure erst eine grüne Lösung, die beim stärkeren Erhitzen stahlgrau wird.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

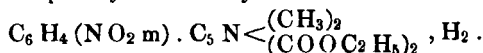
### 281. R. Lepetit: Das Verhalten der drei Nitrobenzaldehyde gegen Acetessigäther und Ammoniak.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch die Einwirkung von Acetessigäther und Ammoniak auf die Nitrobenzaldehyde müsste man bei normalem Verlaufe der Reaction zu nitrirten Pyridinderivaten gelangen:  $C_7H_5NO_3 + 2C_5H_{10}O_3 + H_3N = 3H_2O + C_{19}H_{22}N_2O_6$ . Wegen des Interesses für die aus diesen zu erhaltenden Amidokörper und deren Derivate habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch eine hierauf bezügliche Arbeit begonnen. Hierbei ergab sich zunächst, dass sich die drei Isomeren in dieser Beziehung durchaus nicht gleich verhalten; Para-nitrobenzaldehyd und noch mehr das Orthoderivat stellen sich in Gegensatz zur Metaverbindung, welche allein in glatter Weise analog den übrigen Aldehyden reagirt. Wir beginnen deshalb auch zunächst mit der Besprechung der

#### 1. Reaction mit Meta-Nitrobenzaldehyd:

Metanitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureäther,

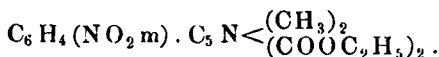


Vermischt man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Meta-nitrobenzaldehyd und 2 Molekül Acetessigäther mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak, so erwärmt sich die Flüssig-

keit zwar merklich und färbt sich dunkel, scheidet aber selbst nach mehrtägigem Stehen keinen festen Körper aus. Erst durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade tritt die Condensation ein. Das nitrierte Hydropyridinderivat krystallisirt beim Erkalten in wohlausgebildeten, compacten Tafeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei  $161^{\circ}$  schmelzen. Weitere Mengen desselben werden aus der Mutterlauge gewonnen, wenn man sie nach Verdunsten des Alkohols in ätherischer Verdünnung erst mit verdünnter Säure und dann mit verdünntem Alkali wäscht. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, äusserst leicht in Aceton; er entsteht zu etwa 65 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Ber. für $H_{19}H_{22}N_2O_6$	Gefunden
N 7.5	7.8 pCt.

Metanitrophenyllntidindicarbonsäureäther,



Die Oxydation des Hydroäthers zu dem echten Pyridinderivat vollzieht sich etwas schwieriger, als in den meisten anderen Fällen. Löst man ersteren in Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, so wirkt dieselbe erst beim anhaltenden Kochen und noch besser nach Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure. Nach dem Abkühlen erhält man in der Regel schöne, spiessförmige, fast farblose Krystalle, vom Schmelzpunkt  $129-130^{\circ}$ . Dieselben sind jedoch das Nitrat des oxydirten Esters und geben den letzteren erst nach Zersetzen mit Ammoniak, aus Aether oder Alkohol in glänzenden, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  krystallisirend.

In anderen Fällen erhält man auch den freien Ester direct aus der Oxydationsflüssigkeit. Eine geringe Menge desselben ist übrigens in Folge seiner basischen Eigenschaften in den sauren Mutterlaugen enthalten, und aus diesen durch Ammoniak fällbar.

Ber. für $C_{19}H_{20}N_2O_6$	Gefunden
N 7.5	7.7 pCt.

Das salzsaure Salz ist wegen seiner Leichtlöslichkeit zur Analyse ungeeignet. Aus seiner Lösung fällt Platinchlorid das krysalinische, orangefarbene

Platindoppelsalz,  $(C_{19}H_{20}N_2O_6)_2H_2PtCl_6$ ,

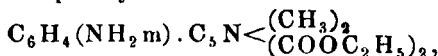
welches bei  $202^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

Ber. für $C_{38}H_{40}N_4O_{12}PtCl_6$	Gefunden
Pt 17.3	17.0 pCt.

Der Nitroäther lässt sich nicht glatt verseifen: durch Zusatz von alkoholischem Kali färbt er sich dunkel, vielleicht unter partieller Oxydation zu Azoderivaten; beim Stehenlassen bei gewöhn-

licher Temperatur bleibt er im Wesentlichen unverändert, in der Hitze scheidet sich ziemlich viel Kaliumcarbonat aus. Es wurde daher zur Reduction des Nitroäthers geschritten.

Metamidophenyllutidindicarbonsäureäther,



entsteht mit Leichtigkeit beim Erwärmen der salzsauren Lösung mit Zinn, fällt durch überschüssiges Natron direct aus und krystallirt aus Alkohol oder Aether in schönen farblosen Tafeln vom Schmp. 109 bis 110°, die von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
N 9.4	9.3 pCt.

Der Amidoäther ist eine zweisäurige Base, als solche erwiesen durch die Zusammensetzung seines

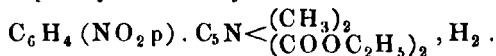
Platindoppelsalzes,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}^2\text{O}$ , welches feine, hellgelbe, mikroskopische Nadeln bildet, bei 110 bis 120° sein Wasser verliert und über 260°, ohne zu schmelzen sich zu zersetzen beginnt.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{H}_2\text{O}$ 5.0	4.8 pCt.
Pt 25.2	25.1 „

Der Amidoäther lässt sich leicht verseifen und verhält sich im Uebrigen ganz wie ein primäres aromatisches Amin; spaltet beim Erwärmen mit Natriumnitrit und Salzsäure Stickstoff ab, lässt sich in der Kälte diazotiren und liefert in dieser Lösung mit Aminen und Phenolen Azofarbstoffe, die den Gegenstand einer weiteren Untersuchung bilden werden.

2. Die Reaction mit Paranitrobenzaldehyd verläuft zwar im Allgemeinen analog, indess durchaus nicht so glatt, als beim Metaderivat. Unter den bei letzterem angeführten Bedingungen entsteht eine zähe Masse, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war, und erst nach wiederholtem Ausschütteln in ätherischer Verdünnung mit Salzsäure und Natronlauge, unter Abgabe erheblicher Mengen von Nebenproducten, eine schwer zu reinigende krystallinische Substanz ergab. Dasselbe schmolz nach öfterem Abpressen am Thonteller zwischen 118—122°, und ist, obwohl noch nicht ganz rein, doch zufolge ihres Stickstoffgehaltes

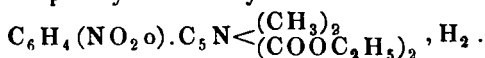
Paranitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureäther,



Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$	Gefunden
N 7.5	7.9 pCt.

3. Die Reaction mit Orthonitrobenzaldehyd ergab die abweichendsten Resultate. Hier entstehen unter allen Umständen zwei verschiedene Körper, und beide bemerkenswerther Weise in besserer Ausbeute, wenn man auf 1 Molekül des Aldehyds nicht, wie es bei normalem Verlaufe zu erwarten wäre, 2 Molekül Acetessigäther, sondern gleiche Moleküle beider mit Ammoniak reagiren lässt. Setzt man letzteres zu einer alkoholischen Lösung von Orthonitrobenzaldehyd und Acetessigäther, zweckmässig in kleinen Portionen und unter Abkühlung, so scheiden sich allmählich gelbe, sehr schwer lösliche, warzenförmige Krystalle aus, während aus der viele Schmierien enthaltenden Mutterlauge eine schwer zu reinigende, in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Verbindung zu isoliren ist. Letztere kann nur unter grossem Verlust durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether und Abpressen am Thonteller rein gewonnen werden, alsdann bildet sie hellgelbe rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 119—120°. Der Analyse zufolge ist sie das normale Reactionsproduct:

Orthonitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureäther,



Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.9	60.6	60.4	— pCt.
H	5.8	5.7	5.7	— „
N	7.5	—	—	7.9 „

und als Hydroäther unlöslich in verdünnten Säuren. Ein Oxydationsversuch zum echten Pyridinderivat durch salpetrige Säure lieferte neben viel Harz nur so wenig einer krystallisirenden Substanz, dass bei der Schwierigkeit der Reinigung beider Körper von näherer Verfolgung des Processes vorläufig abgesehen wurde.

Der zuerst erwähnte, selbst in siedendem Alkohol und Benzol sehr schwer lösliche Körper wird am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Amylalkohol gereinigt, wobei er sich in Form voluminöser, gelber Nadelchen vom constanten Schmp. 189° ausscheidet.

Durch die Analyse — sicherer noch durch die später folgende Zusammensetzung des salzsauren Salzes — ergiebt sich für die Substanz die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$ , möglich ist freilich auch die um zwei Atome Wasserstoff reichere  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ :

Berechnet		Gefunden			
für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$	für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$	I.	II.	III.	IV.
C 59.1	59.4	59.4	58.9	59.1	— pCt.
H 5.7	5.2	5.4	5.6	5.6	— „
N 14.5	14.5	—	—	—	14.3 „

Die Bildung des Körpers findet, die wasserstoffärmere Formel als richtig vorausgesetzt, durch folgende Gleichung ihren Ausdruck:

$2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3 + 3\text{H}_3\text{N} = \text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$ , wobei der Wasserstoff jedenfalls zur Reduction eines Theiles des Orthonitrobenzaldehyds verwandt wird. Die Substanz zeigt basische Eigenschaften, löst sich beim vorsichtigen Zerreiben nicht nur in Salzsäure, sondern auch in Essigsäure auf und verhält sich demnach nicht wie die hydrirten Pyridincarbonsäureäther.

Das salzsaure Salz,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5, \text{HCl}$ , aus der kalt bereiteten, concentrirten Lösung beim Reiben mit einem Glasstabe ausfallend, bildet ein schwer lösliches, hellgelbes Pulver und schmilzt unter Zersetzung gegen  $150^\circ$ , verliert aber schon im Exsiccator, rascher bei  $100^\circ$  Salzsäure.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cl}$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	54.2	53.3	53.0	—	—	— pCt.
H	5.0	5.0	4.8	—	—	— »
N	13.3	—	—	13.6	—	— »
Cl	8.4	—	—	—	8.1	8.3 »

Die Base ist hiernach entschieden einsäurig; die schlecht stimmenden Zahlen für Kohlenstoff sind auf eine Zersetzung des Salzes zurückzuführen; dasselbe ist nämlich sehr unbeständig, verschmiert schon bei seiner Darstellung in grösseren Mengen bisweilen und zersetzt sich beim Erwärmen partiell unter Abscheidung von Chlorammonium.

Das Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , durch Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrates niederfallend, enthält ebenfalls fast regelmässig etwas Ammoniak als Platinsalmiak beigemengt, wodurch sich der zu hoch gefundene Platinegehalt erklärt.

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{PtCl}_6$		Gefunden
C	38.6	39.3 pCt.
H	3.5	3.5 »
Pt	16.5	18.0 »

Die schon in den Salzen hervortretende Unbeständigkeit der Base veranlasst beim Kochen mit Chlorwasserstoff ihre totale Zersetzung; während Chloräthyl und Kohlendioxyd entweichen, destillirt mit den Wasserdämpfen reines Orthonitrobenzaldehyd (Schmelzpunkt  $44.5^\circ$ ) über, und im Rückstande bleibt neben geringen Mengen einer bei Erwärmen mit Natron, Indigblau liefernden Substanz viel Chlorammonium. Bei Versuchen zur Verseifung und zur Reduction erhält man ebenfalls neben Ammoniak nur Producte wenig einladender Natur; durch vorsichtige Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Alkohol suspendirte Base geht dieselbe in Lösung, um sich nach einiger Zeit in eine in gänzend weissen Nadeln ausfallende, neue

Verbindung zu verwandeln. Dieselbe entspricht der gleichen Formel, wie das Ausgangsmaterial:

Ber. für $C_{13}H_{20}N_4O_5$		Gefunden	
C	59.3	58.9	— pCt.
H	5.2	5.3	— „
N	14.5	—	14.7 „

unterscheidet sich aber von diesem, schärfer noch als ihre gegen 192° eintretende vollständige Zersetzung, durch ihre Unfähigkeit, salzartige Verbindungen zu bilden. Leider konnten auch aus diesem Körper durch Verseifung u. s. w. keine wohlcharakterisirten Producte gewonnen werden, und die Constitution dieser 4 Atome Stickstoff enthaltenden Körper bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Das von einander so abweichende Verhalten der 3 Nitrobenzaldehyde gegenüber Acetessigäther und Ammoniak veranlasste, dieselben auch in anderer Hinsicht zu vergleichen, z. B. in ihrer Reaction auf Phenylhydrazin. Indessen entstehen hier in allen Fällen die normalen Hydrazide. Gleiche Moleküle der Nitroaldehyde und des Phenylhydrazins treten unter starker Erwärmung zu den schön krystallisirten Condensationsproducten  $C_6H_4(NO_2)CH=N_2HC_6H_5$  zusammen. Die Verbindung des am heftigsten reagirenden Orthoderivates krystallisirt in rubinrothen, kleinen, bei 152° schmelzenden Prismen, das Paraderivat bildet dunkel granatrothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer, vom Schmp. 155°, während die Metaverbindung scharlachroth ist und schon bei 120° schmilzt. Für diese Condensationsproducte berechnet sich nach der Formel  $C_{13}H_{11}N_3O_2$  ein Stickstoffgehalt von 17.5 pCt.; gefunden wurde bei Analyse der Ortho- und der Paraverbindung je 17.6 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

## 282. George Pfeiffer: Ueber Halogenderivate von Pyridinbasen aus Pyridincarbonsäuren.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Körper der Pyridinreihe zeichnen sich bekanntlich im Gegensatz zu den Benzolderivaten durch ihre grosse Indifferenz gegenüber den substituierend wirkenden Agenzien, Schwefelsäure, Salpetersäure und den Halogenen aus. Erstere wirkt erst bei sehr hoher Temperatur sulfurirend; Nitropyridine sind zur Zeit noch nicht bekannt, ebenso wenig Jodpyridine; Chlor- und Bromderivate nur in beschränkter