

565. H. Baurath: Ueber α -Styryl-Pyridin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 1. October.)

Um die Reaction zwischen α -Picolin und Paraldehyd, welche zur Synthese des Coniins geführt hat, weiter auszudehnen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg die Einwirkung von Benzaldehyd auf α -Picolin näher untersucht. Vor 4 Jahren haben Jacobsen und Reimer kurz erwähnt¹⁾, dass diese beiden Körper beim Erhitzen mit etwas Chlorzink ein Condensationsproduct liefern, haben aber seit jener Zeit nichts über diesen Gegenstand veröffentlicht. Nach meiner Erfahrung wird der Körper in guter Ausbeute erhalten, wenn man berechnete Mengen Benzaldehyd und Picolin mit wenig Chlorzink 6 Stunden auf 220—225° erhitzt. Nach der Gleichung:

$$\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_3 + \text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

entsteht so eine Base, welche ich vorläufig als α -Styryl-Pyridin bezeichne und welche man als ein Stilben auffassen kann, in welchem eine Methenylgruppe durch ein Stickstoff ersetzt ist. Nachdem der unveränderte Benzaldehyd durch Wasserdampf aus saurer Lösung entfernt ist, wird die Base nach Zusatz von Alkali am besten mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt, wobei sie gleich farblos und, nach einmaligem Umkristallisiren, analysenrein erhalten wird, wie folgende Zahlen zeigen:

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 86.19	86.18	86.19	— pCt.
H 6.08	6.36	6.31	— »
N 7.73	—	—	8.06 »

Die Base ist krystallinisch, in Wasser so gut wie unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Ligroin, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 90.5—91°, der Siedepunkt bei 313—314° (uncorr. bei 753 mm Druck). In Säuren ist die Base leicht löslich unter Bildung von Salzen, welche meist in schönen Nadeln krystallisiren. 2 Analysen des Platinsalzes verschiedener Darstellung ergaben: 24.07 und 24.09 pCt. Platin, während sich berechnet für: $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: 24.06 pCt. Platin. Das Krystallwasser lässt sich nicht direct bestimmen, da das Salz beim Trocknen bereits weiter zerlegt wird.

Bringt man die Base in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom zusammen, so erhält man ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff ein

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2607.

aus Alkohol in schönen derben Nadeln krystallisirendes Bromadditionsproduct vom Schmelzpunkt 166—167°, welches nach der Analyse 2 Atome Brom im Molekül enthält:

Ber. für C ₁₃ H ₁₁ NBr ₂	Gefunden
C 45.81	45.79 pCt.
H 3.23	3.51 >

Analog der Bildung von Tolan aus Stilbenbromid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, habe ich auch hier aus dem eben besprochenen Bromadditionsproducte eine neue Base erhalten, welche wahrscheinlich um 2 Atome Wasserstoff ärmer ist als die ursprüngliche, während ich andererseits durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das α -Styryl-Pyridin eine, voraussichtlich dem Dibenzyl entsprechende Base erhalten habe. Durch Reduction nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol habe ich schliesslich eine weitere Base erhalten, welche eine Nitrosoverbindung liefert und wohl als eine Octohydroverbindung des α -Styryl-Pyridins anzusprechen ist. Letztere Base dürfte ein gewisses physiologisches Interesse haben, da sie als ein Coniin aufzufassen ist, in welchem eine Methylgruppe durch Phenyl ersetzt ist.

Die Untersuchung der zu dieser Gruppe gehörenden Körper möchte ich mir für einige Zeit vorbehalten, und hoffe ich, der Gesellschaft bald einen ausführlichen Bericht vorlegen zu können.

566. Moritz Schultz: Ueber α -Methyl- α' -Aethyl- und α -Methyl- γ -Aethylpyridin und ihre zugehörigen Hexahydrobasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die von genanntem Forscher angegebene allgemeine Methode zur Darstellung von monoalkylirten Pyridinbasen¹⁾ angewendet zur Synthese von dialkylsubstituirten Pyridinbasen.

Aus käuflichem, von Kahlbaum bezogenem Picolin wurde durch wiederholtes Fractioniren das α -Picolin vom Siedepunkt 128—134° gewonnen und dieses mit Jodäthyl im Verhältniss von 4:7 gemischt. Das Gemisch trübt sich bei längerem Stehen und wird allmählich

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1410 und 2059; XVII, 772.