

keit dieser Condensationsproducte scheint es rathsam, die Reduction zunächst an dem leichter zu beschaffenden 1.2-Diketopentamethylen-dicarbonsäureester selbst zu studiren. Nach bereits angestellten Versuchen in dieser Richtung scheint Aluminiumamalgame das geeignetste Reduktionsmittel zu sein, wenn auch in Folge des ausserordentlich stark ausgeprägten sauren Charakters des Diketondicarbonsäureesters Complication dadurch eintritt, dass ein grosser Theil desselben durch Bildung unlöslicher Metallverbindungen der Reduction entzogen wird. Erst wenn sich die beabsichtigte Reduction als ausführbar erweist, wird man an das weitere Problem gehen können, auf analogem Wege auch die Synthese einer Säure von der Constitution der Bredt'schen Camphersäure zu versuchen. Es würde sich darum handeln, eine Methode zur Monomethylierung des Dimethyldiketopentamethylen-dicarbonsäureesters auszuarbeiten und das Monomethylderivat dann der Reduction zu unterwerfen.

Bei der grossen Bedeutung, die einer definitiven Aufklärung der Constitution der Camphersäure für die Chemie des Camphers zukommt, scheint es mir berechtigt, die Durchführbarkeit dieser Reactionen eingehend zu prüfen, und ich richte an die Fachgenossen die Bitte, mir das Studium dieser Reactionen noch für kurze Zeit zu überlassen.

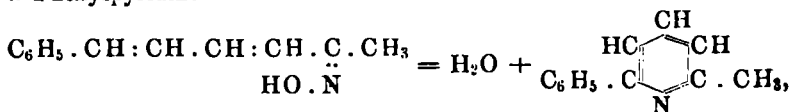
297. M. Scholtz: Ueberführung der Oxime ungesättigter Ketone in Pyridinderivate.

[II. Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

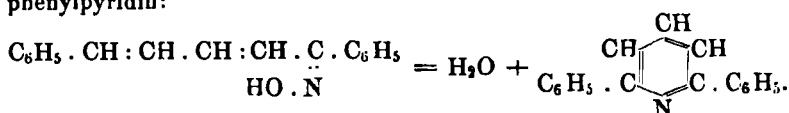
(Eingegangen am 26. Juni.)

In der ersten Mittheilung ¹⁾ über diesen Gegenstand zeigte ich, dass Oxime mit der Atomverkettung $\text{CH:CH.CH:CH.C} \cdot \text{CH}_3$ bei der trocknen Destillation in substituirte Pyridine übergehen, und zwar entstand aus dem Oxim des Cinnamylidenacetons α -Methyl- α' -Phenylpyridin:



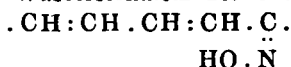
¹⁾ Diese Berichte 28, 1726.

und analog aus dem Oxim des Cinnamylidenacetophenons $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin:

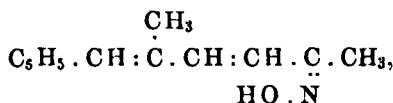


Dass diese energische Reaction normal verläuft, wurde am α -Methyl- α' -Phenylpyridin durch Oxydation desselben zur α -Phenylpicolinsäure und beim $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin durch den von Paal¹⁾ geführten Nachweis der Identität desselben mit dem aus Diphenylelessigsäure gewonnenen $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin gezeigt.

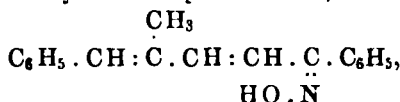
Um die Allgemeinheit der Reaction auch bei solchen Oximen zu prüfen, bei denen ein Wasserstoffatom des Complexes



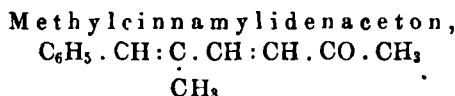
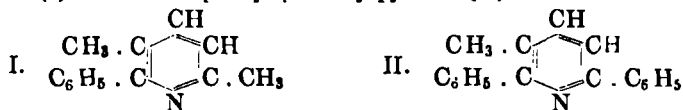
substituiert ist, untersuchte ich das Verhalten des Methylcinnamylidenacetoxims,



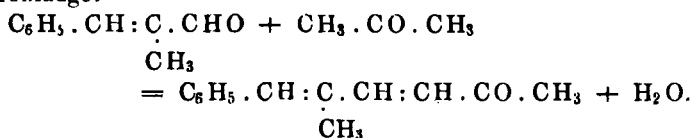
und des Methylcinnamylidenacetophenonoxims,



bei der trocknen Destillation. Es findet auch hier Abspaltung von Wasser unter Bildung von Pyridinderivaten statt, und zwar entsteht, wie sich aus den Formeln der Oxime ergibt, $\alpha\beta'$ -Dimethyl- α' -Phenylpyridin (I) und $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- β -Methylpyridin (II):

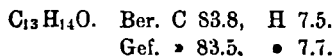


Das Methylcinnamylidenacetone entsteht durch Einwirkung von Aceton auf α -Methylzimtaldehyd bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge:

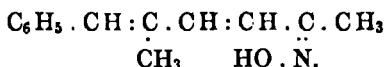


¹⁾ Diese Berichte 29, 798.

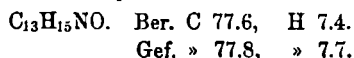
Der hierzu erforderliche α -Methylzimtaldehyd wurde nach der von v. Miller und Kinkelin¹⁾ angegebenen Methode aus Benzaldehyd und Propionaldehyd gewonnen. v. Miller und Kinkelin beschreiben den α -Methylzimtaldehyd als ein unter 100 mm Druck bei 150° siedendes hellgelbes Oel. Ich fand unter einem Druck von 16 mm einen constanten Siedepunkt von 131 — 132°. Um diesen Aldehyd in Methylcinnamylidenaceton überzuführen, wurden 40 g desselben mit 80 g Aceton, 2400 g Wasser und 40 g 10-procentiger Natronlauge versetzt und die Mischung unter wiederholtem kräftigem Durchschütteln mehrere Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach Verlauf von zwei Tagen zeigten sich in der Emulsion Krystalle und nach weiteren zwei Tagen hatte sich fast das ganze in der wässrigen Flüssigkeit suspendirte Oel in zarte, gelbe Nadeln verwandelt. Dieselben lösen sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei 62°. Die Verbindung giebt, wie viele Derivate der Zimmtsäurereihe, mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Färbung.



Methylcinnamylidenacetoxim,



Zur Ueberführung dieses Ketons in sein Oxim wurden 8 Theile desselben in 20 Theilen Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 4 Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 8 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron in 20 Theilen Wasser und schliesslich mit Alkohol bis zur völligen Klärung der Mischung versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich das Oxim als gelbliche Krystallmasse abgesetzt, welche abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält dann nahezu weisse Nadeln vom Schmp. 128°.



$\alpha\beta'$ -Dimethyl- α' -Phenylpyridin.

Die trockne Destillation des Oxims geschah aus einem, in eine gekühlte Vorlage mündenden Verbrennungsrohr, indem die entweichenden Dämpfe den stark erhitzten Theil des Rohrs durchstreichen mussten. Es sammelt sich in der Vorlage eine schwarze, dicke Flüssigkeit, welche reich ist an Kohlenwasserstoffen, aber auch deutlich den Geruch nach Pyridinbasen zeigt. Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure werden die basischen Bestandtheile von den

¹⁾ Diese Berichte 19, 526.

Kohlenwasserstoffen getrennt, die salzsaure Lösung mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und sodann die Base durch Kali abgeschieden. Man erhält ein noch sehr dunkel gefärbtes, stark nach Pyridinbasen riechendes Oel, aus welchem nach dem Trocknen durch mehrmaliges Fractioniren eine bei 286–288° (corr.) übergehende, schwach gelb gefärbte Base isolirt werden kann.

$C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85.2, H 7.1, N 7.6.

Gef. » 85.0, » 7.4, » 7.8.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt gegen 20 pCt. der Theorie. Aus der salzsauren Lösung der Base fällt Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, lässt sich aber aus heissem Wasser gut umkrystallisiren und bildet dann orangegelbe Nadeln, welche unter Aufschäumen bei 220° schmelzen.

$(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 25.1. Gef. Pt 25.0.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so fällt das pikrinsaure Salz als ein Haufwerk gelber Nadeln aus, die, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 179–180° zeigen.

$C_{13}H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.6. Gef. N 13.5.

Metbylcinnamylidenacetophenon,

$C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

CH_3

Zur Darstellung des Condensationsproductes aus α -Methylzimtaldehyd und Acetophenon werden 29 g α -Methylzimtaldehyd und 24 g Acetophenon (molekulare Mengen) in 100 g Alkohol gelöst und mit 10 g zehnprocentiger Natronlauge versetzt. Die Mischung färbt sich bei dem Zusatz der Natronlauge braun, nach kurzer Zeit beginnt Krystallausscheidung und nach einigen Stunden hat sich die Mischung in einen Krystallbrei verwandelt. Die Verbindung löst sich in kaltem Alkohol nur wenig, leicht aber in heissem, und bildet, aus diesem umkrystallisirt, glänzende, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 81°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt auch diese Substanz eine blutrothe Färbung.

$C_{18}H_{16}O$. Ber. C 87.1, H 6.4. Gef. C 87.3, H 6.6.

Methylecinnamylidenacetophenonoxim,

$C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CH : CH \cdot C \cdot C_6H_5$.

$CH_3 \quad HO \cdot N$

Das Oxim gewinnt man durch zweistündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit der berechnenden Menge salzsauren

Hydroxylamins. Dass die Oximbildung beendet ist, ist daran kenntlich, dass beim Erkalten der Lösung keine Krystallausscheidung mehr stattfindet. Versetzt man jetzt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, so fällt das Oxim allmählich in krystallinischem Zustande aus. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht, sehr leicht beim Erwärmen, um in schwach gelben, bei 165° schmelzenden Nadeln wieder auszufallen.

$C_{18}H_{17}NO$. Ber. C 82.1, H 6.4. Gef. C 81.9, H 6.7.

$\alpha\alpha'$ -Diphenyl- β -Methylpyridin.

Der Uebergang des Oxims in $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- β -Methylpyridin findet ebenfalls bei der Destillation aus dem Verbrennungsrohr statt. Die wie oben beschrieben, gereinigte Base erleidet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck starke Zersetzung, hingegen siedet sie unter einem Druck von 25 mm zwischen 253 und 255° unzersetzt. Sie stellt dann ein gelbes, dickes Oel dar, welches bisher keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, während das früher beschriebene, auf analogem Wege gewonnene $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin bei 81° schmelzende Nadeln bildet ¹⁾.

$C_{18}H_{15}N$. Ber. C 88.1, H 6.1, N 5.7.

Gef. » 87.9, » 6.3, » 6.0.

Die Base giebt ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Platindoppelsalz, welches aus heissem Wasser in orangefarbenen Nadeln krystallisirt.

$(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.5.

Das Goldsalz fällt ölig aus, hingegen scheidet sich auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der Base das Quecksilberdoppelsalz in feinen, weissen Nadeln ab, welche, aus Wasser umkrystallisirt, bei 160° schmelzen. Die Verbindung ist nach der Formel $C_{18}H_{15}N \cdot HCl + 2HgCl_2$ zusammengesetzt.

$C_{18}H_{15}N \cdot HCl + 2HgCl_2$. Ber. Hg 48.5. Gef. Hg 48.3.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1731.