

### Einwirkung von Silberoxyd und Silberchlorid.

Je 10 g des Jodids wurden mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge frisch gefällten Silberoxyds heftig und mehrmals geschüttelt. Nach einigem Stehen wurde das ausgeschiedene Silberjodid abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Kali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging nur äusserst wenig Base über und zwar erst nach einiger Zeit, von der ein aus salzsaurer Lösung erhaltenes und vollkommen analysirtes Platinsalz auf das *N*-Methyl- $\alpha$ -vinylpiperidin stimmte. Der grösste Theil wurde als *N*-Methylpipercolylalkin durch Ausschütteln mit Aether wiedergewonnen.

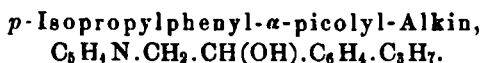
In genau entsprechender Weise wurde das Jodid auch mit frisch gefälltem Silberchlorid behandelt. Indessen konnte ich aus den bereits erwähnten Gründen zu keinem endgültigen Abschluss gelangen.

### 293. P. Baacke: Ueber die Einwirkung von Cuminol auf $\alpha$ -Picolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg untersuchte ich, analog den bisherigen Arbeiten über Condensationen von Aldehyden und Pyridinbasen, die Einwirkung von Cuminol auf  $\alpha$ -Picolin. Dabei erhielt ich sowohl einen aldolartigen Körper, das *p*-Isopropylphenyl- $\alpha$ -Picolylalkin, als auch eine ungesättigte Base, das Isopropyl- $\alpha$ -Stilbazol.



15 g Cuminol, 10 g Picolin und 4 g Wasser wurden im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck, der Inhalt derselben war leichtflüssig und rothgelb gefärbt. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst, zur Entfernung des unverbrauchten Cuminols mit Aether geschüttelt und dann schwach alkalisch gemacht; dabei schied sich nach kurzer Zeit bei öfterem Rühren in der Kälte ein grünlich-weisser, fester Körper ab. Die so erhaltene Rohbase wurde nach dem Absaugen und Waschen durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol von den Verunreinigungen befreit und in schönen, weissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 80° erhalten.

Die Base ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in Aceton und Benzol.

$C_{16}H_{19}NO$ . Ber. C 79.67, H 7.88, N 5.81.

Gef. » 79.59, » 8.07, » 5.97.

Das Platindoppelsalz der Base entsteht beim Versetzen der salzsauren Lösung der reinen Base mit Platinchloridlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade als gelber, flockiger Niederschlag. Schmp. 201°.

$(C_{16}H_{19}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 21.85. Gef. Pt 22.07.

Golddoppelsalz. Beim Eintragen einer 10-procentigen Goldchloridlösung in die kalte, salzsaure Lösung der Base fällt das Goldsalz in rothgelben Krystallen vom Schmp. 107–108° aus.

$C_{16}H_{19}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ . Ber. Au 32.92, C 32.05, H 3.67.

Gef. » 32.96, » 32.46, » 3.93.

Das Pikrat wurde beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure als ein grüngelbes Krystallpulver erhalten. Schmp. 135°.

$C_{16}H_{19}NO \cdot C_2H_5(NO_2)_3OH$ . Ber. N 11.91. Gef. N 11.56.

Auch ein Ferrocyanodoppelsalz der Base wurde erhalten, doch gab dessen Analyse keine stimmenden Resultate.

Isopropyl- $\alpha$ -Stilbazol,  $C_3H_4N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ .

15 g Cuminol und 10 g Picolin wurden 8–10 Stunden auf 240–250° erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dem Erhitzen dunkelroth bis schwarz gefärbt, beim Oeffnen zeigte sich nur ein geringer Druck. Das Reactionsproduct wurde zunächst ebenso wie beim Alkin behandelt. Beim Alkalischemachen der salzsauren Lösung schied sich jedoch an der Oberfläche der Flüssigkeit ein rothbraunes Oel ab. Nachdem durch Wasserdampfdestillation das Picolin entfernt war, wurde die Base mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein rothes Oel, welches beim Rühren in der Kälte zu einem zähen Syrup erstarrte und durch Abpressen auf dem Thonteller völlig fest wurde. Aus Aether umkrystallisirt, hatte die Base den Schmp. 46–48°. Auf Grund einer Kohlenwasserstoffbestimmung, welche nur annähernd richtige Zahlen ergab, konnte ich zwar mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein des gesuchten Körpers schliessen, hatte aber auch zugleich die Gewissheit, dass ich noch keinen reinen Körper in Händen hatte. Die Reinigung gelang mir aber durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen die Base schwer flüchtig ist. Dabei geht die Base theils in grösseren Oeltropfen, theils in Form feiner, im Destillate milchig vertheilter Tröpfchen über und scheidet sich beim Erkalten in weissen, blättrigen Krystallen aus. Aus den Wasserdampfdestillaten wurde die Base mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb

ein hellgelbes Oel, welches nach kurzer Zeit, besonders beim Rühren, zu einer weissen Krystallmasse erstarrte.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether war die Base analysenrein mit dem Schmp.  $47^{\circ}$ .

$C_{16}H_{17}N$ . Ber. C 86.10, H 7.62, N 6.27.

Gef. » 85.91, » 7.77, » 6.46.

Das Isopropyl- $\alpha$ -Stilbazol ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Säuren, leicht löslich in Aether, Alkohol u. s. w.

Quecksilbersalz. Zu der heissen, salzsauren Lösung der Rohbase wurde eine ebenfalls heisse Sublimatlösung im Ueberschuss hinzugefügt. Dabei fällt sofort das Quecksilbersalz als Oel aus, das beim Erkalten erstarrt. Aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, schied es sich in gelblich-weissen, flockigen Krystallen ab. Schmp.  $143^{\circ}$ .

$(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2HgCl_2$ . Ber. Hg 25.32, C 48.61, H 4.55.

Gef. » 25.91, » 48.94, » 4.42.

Das Platindoppelsalz entsteht, wenn man die verdünnte salzsaure Lösung der Base in der Wärme mit einer warmen Lösung von Platinchlorid versetzt. Es scheidet sich dabei in gelben Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure den Schmp.  $170^{\circ}$  haben.

$(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Ber. Pt 21.85. Gef. Pt 21.64, 21.66.

Das Pikrat scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung sofort in feinen, gelben Krystallen aus. Schmp.  $189-190^{\circ}$ .

$C_{16}H_{17}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$ . Ber. N 12.39. Gef. N 12.14, 12.09.

Dibromid des Isopropyl- $\alpha$ -Stilbazols,

$C_6H_4N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ .

Zu einer gewogenen, in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge Base wurde die theoretisch berechnete, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöste Menge Brom tropfenweise zugesetzt. Unter Entfärbung des Broms schied sich am Boden des Gefässes ein röthlich-gelbes zähflüssiges Oel ab, das nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wurde das Dibromid in schneeweissen, glänzenden Blättchen erhalten. Schmp.  $159-160^{\circ}$ .

$C_{16}H_{17}NBBr_2$ . Ber. Br 41.77. Gef. Br 41.83.

Isopropyl- $\alpha$ -Stilbazolin,  $C_3H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ .

10 g Base wurden der Reduction nach Ladenburg's Methode unterworfen und zwar so, dass die alkoholische Lösung der Base auf die fünffache theoretische Menge Natrium gegossen wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt

und der Alkohol abdestillirt. Es blieb auf dem Wasser eine ölige Schicht zurück, die mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium wurde der Aether abdestillirt; es hinterblieb ein hellgelbes Oel, welches auf keine Weise fest zu erhalten war. Daher wurde es der Destillation unterworfen; zwischen 300—305° ging das meiste über, im Vacuum unter 16 mm Druck bei ca. 176° und unter 10 mm Druck bei ca. 110°.

$C_{16}H_{26}N$ . Ber. C 83.11, H 10.82, N 6.06.

Gef. » 83.20, » 11.19, » 6.47.

Die reducirte Base ist dickflüssig und in reinem Zustande farblos; beim Stehen an der Luft färbt sie sich gelblich, auch scheiden sich bei langem Stehen in der Kälte, weisse, sehr leicht zerfließliche Krystallnadeln aus. Die Base wirkt bei Gegenwart von Wasser auf Lakmuspapier stark alkalisch.

Salzsaures Salz. Ein krystallisirtes, reines, salzsaures Salz wurde am besten auf folgende Weise erhalten. Die Base wurde in einem Ueberschuss von Aether gelöst und dann nur wenig concentrirte Salzsäure darunter geschichtet; nach kurzer Zeit setzt sich das Chlorhydrat in weissen Nadelchen an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten an, während die Verunreinigungen gelöst bleiben. Das salzsaure Salz hat den Schmp. 150°.

$C_{16}H_{25}N.HCl$ . Ber. C 71.77, H 9.72, Cl 13.27.

Gef. » 71.74, » 10.02, » 13.23.

Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht bei Zusatz von verdünnter Bromwasserstoffsäure zu der Base; auch erhält man es ebenso wie das salzsaure Salz aus der ätherischen Lösung durch Versetzen mit Bromwasserstoffsäure. Das Salz krystallisirt in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 148°.

$C_{16}H_{25}N.HBr$ . Ber. Br 25.63. Gef. Br 25.44, 25.43.

Das Platindoppelsalz fällt beim Vermischen verdünnter Lösungen von salzsaurer Base und Platinchlorid als ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der sich nicht umkrystallisiren lässt, da er sich dabei stets als Oel abscheidet. Die vorgenommenen Platinbestimmungen stimmten am besten auf ein Salz mit 4 Mol. Krystallwasser.

$(C_{16}H_{25}N.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ . Ber. Pt 20.64. Gef. Pt 20.42, 20.37.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 85°. Versuche, das Krystallwasser zu bestimmen, schlugen in Folge der leichten Zersetzlichkeit des Salzes fehl.