

294. W. Castner: Ueber Orthonitrophenyl- β' -Aethyl- α -Picolyl-Alkin und einige seiner Derivate.

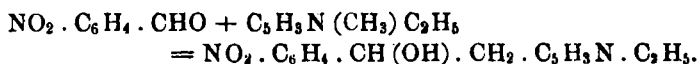
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Im Winter 1899—1900 hatte Roth ¹⁾ in Breslau die Einwirkung des Orthonitrobenzaldehyds auf α -Picolin zum Gegenstande einer längeren Arbeit gemacht. Um die Reihe der Aldolbasen mit 2 aromatischen Kernen um weitere Analoga zu vermehren, beauftragte mich Hr. Geheimrath Ladenburg, die Einwirkungen des oben genannten Aldehyds und des Benzaldehyds auf Aldehyd-Collidin zu untersuchen.

Ich will hier nicht verfehlen, der Chem. Fabrik vorm. Meister, Lucius u. Brüning, die mir in liebenswürdigster Weise den Orthonitrobenzaldehyd zur Verfügung stellte, meinen besten Dank auszusprechen.

Die Reaction geht nach folgender Formelgleichung vor sich:



Zur Gewinnung der Base wurden berechnete Mengen von Orthonitrobenzaldehyd und Aldehydcollidin mit etwas Wasser 8—9 Stunden lang auf 150° im Bombenrohre erhitzt. Der Röhreninhalt stellte 2 Flüssigkeitsschichten dar, eine dunkelbraune, ölige und eine hellgelbe, wässrige. Das Reaktionsgemisch wurde salzsauer gemacht, der unverändert gebliebene Aldehyd mit Aether ausgeschüttelt und endlich die salzsaure Lösung der Base mit festem Kali versetzt.

Die Base schied sich als brauner, krystallinischer Niederschlag ab, der durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wurde.

Das Orthonitrophenyl- β' -Aethyl- α -Picolyl-Alkin, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$, bildet in reinem Zustande weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 110°; die Base löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether; in Wasser ist sie unlöslich.

0.1593 g Subst.: 0.3866 g CO_2 , 0.0873 g H_2O . — 0.2024 g Subst.: 18.3 ccm N (15°, 754 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 66.17, H 5.84, N 10.29.

Gef. » 66.18, » 6.08, » 10.56.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3476 [1900]. Kurz nach der Veröffentlichung von Roth erschien eine Arbeit von Feist aus dem pharmaceutischen Institut in Marburg, diese Berichte 34, 464 [1901], in welcher dieser das schon 10 Jahre vorher von Schuftan entdeckte *m*-Nitrostilbazol (diese Berichte 23, 2716 [1890]) von Neuem beschreibt.

Ladenburg.

Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe, fügt man zur Lösung Goldchlorid, so fällt das

Golddoppelsalz, $C_{15}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, als grüner krystallinischer Niederschlag aus, der durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wird. Das Salz löst sich leicht in Alkohol, schwerer in heissem Wasser; sein Schmelzpunkt liegt bei 138° .

0.2011 g Sbst.: 0.0654 g Au.

$C_{15}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 32.24. Gef. Au 32.52.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, erhält man, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt. Es ist ein orangerother krystallinischer Körper, der in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 161° .

0.1977 g Sbst.: 0.0409 g Pt.

$(C_{15}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.46. Gef. Pt 20.68.

Das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl)_2HgCl_2$, fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base als brauner, öligter Körper nieder, aus dem sich bei längerem Schütteln mit kaltem Wasser das Salz in Form weisser, zierlicher Krystallrosetten abscheidet. Das Salz löst sich leicht in Alkohol, schwerer in heissem Wasser; die Krystalle färben sich bei längerem Stehen an der Luft gelb.

0.2352 g Sbst.: 0.0611 g HgS.

$(C_{15}H_{16}N_2O_3 \cdot HCl)_2HgCl_2$. Ber. Hg 22.52. Gef. Hg 22.41.

Reduction von Orthonitrophenyl- β' -Aethyl- α -Picolyl-Alkin zu Orthoamidophenyl- β' -Aethyl- α -Picolyl-Alkin.

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_3N \cdot C_2H_5$.

Bei Anwendung schwächerer Reductionsmittel, wie z. B. Zinn und Salzsäure oder Eisen und Salzsäure, erschien es möglich, die Nitrogruppe in die Amidogruppe umwandeln zu können. Beide Methoden wurden angewandt, wobei wie folgt verfahren wurde: Je 15 g reiner Nitrobase wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 40 g Zinn oder Eisen versetzt und ca. 60 g concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Das Ganze wurde gelinde, bis zur Lösung des Metalls, auf dem Wasserbade erwärmt. Die kalte Lösung wurde mit Natronlauge versetzt, wodurch sowohl die Base, wie auch das Hydroxyd des Metalles gefällt wurden. Der völlig trockne Niederschlag wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nur die Base wurde vom Alkohol aufgenommen; die Lösung wurde abfiltrirt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Die Amidobase schied sich als gelber, nur schlecht krystallisirter Niederschlag ab; die Ausbeute ist sehr schlecht. Die Base wurde durch Lösen in Alkohol und Fällern mit Wasser gereinigt.

Das Orthoamidophenyl- β' -Aethyl- α -Picolyl-Alkin, $C_{15}H_{18}N_2O$, ist ein gelber, in Form von kleinen Nadelchen krystallisirender Körper. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton; in Wasser ist sie unlöslich, ihr Schmelzpunkt liegt bei 76° .

0.1526 g Sbst.: 0.4174 g CO_2 . 0.1035 g H_2O . — 0.1804 g Sbst.: 18.2 ccm N (16° , 756 mm).

$C_{15}H_{18}N_2O$. Ber. C 74.33, H 7.43, N 11.57.

Gef. » 74.59, » 7.53, » 11.78.

Löst man die Amidobase in Salzsäure und dampft die Lösung vorsichtig ein, so hinterbleibt das salzsaure Salz als ein brauner schmieriger Rückstand; nimmt man diesen mit Alkohol auf und setzt zur Lösung Aether, so fällt das salzsaure Salz, $C_{15}H_{18}N_2O.HCl$, als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der bei 85° schmilzt, sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser löst und in Aether unlöslich ist. Durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Aether gereinigt, bräunt sich das Salz bei längerem Stehen an der Luft.

0.1537 g Sbst.: 0.3640 g CO_2 , 0.0965 g H_2O .

$C_{15}H_{18}N_2O.HCl$. Ber. C 64.74, H 6.83.

Gef. » 64.58, » 6.98.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{18}N_2O.HCl.AuCl_3$, ist ein rother, rosettenförmig krystallisirender Körper vom Schmp. 117° . Das Salz löst sich leicht in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser.

0.1948 g Sbst.: 0.0664 g Au.

$C_{15}H_{18}N_2O.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 33.91. Gef. Au 34.07.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{18}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, fällt als orangerothener Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt; es bildet sternförmige Krystalle, die bei 134° schmelzen.

0.1777 g Sbst.: 0.0391 g Pt.

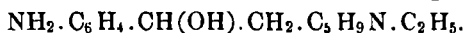
$(C_{15}H_{18}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.80. Gef. Pt 22.00.

Reduction des Orthonitrophenyl- β' -Aethyl- α -Picolyl-Alkins mit Natrium und Alkohol.

Die Nitrobase wurde nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol reducirt, das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, der unverändert gebliebene Alkohol abdestillirt und schliesslich die Base, die sich in Form eines braunen Oeles abgeschieden hatte, mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde salzsauer gemacht und eingedampft. Als Rückstand hinterblieb das salzsaurer Salz in Form eines braunen, schmierigen Körpers. Dieser Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit festem Kali versetzt. Die Base schied sich in Form eines dunkelgelben Oeles ab, dem ein höchst unangenehmer Geruch anhaftete. Zur weiteren Rei-

nigung dieses Oeles wurde dasselbe mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand nochmals in Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde von den Verunreinigungen abfiltrirt und die Base wieder durch Alkali abgeschieden; sie bildete ein gelbes Oel. Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchlorid versetzt. Hervorzuheben ist, dass, wie die Analysenresultate des Platin- und Quecksilber-Doppelsalzes zeigen, durch Natrium und Alkohol auch in diesem Falle nicht nur der Pyridinkern, sondern auch die Nitrogruppe reducirt wird.

Die Formel der freien Base wäre demnach folgende:



Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, fällt als dunkel-orangeroth gefärbter, amorpher Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung des durch die Reduction gewonnenen gelben Oeles mit Platinchlorid versetzt. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt; es löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 126° unter Zersetzung.

0.1404 g Sbst.: 0.2059 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.1863 g Sbst.: 0.0405 g Pt.
 $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. C 39.76, H 5.52, Pt 21.54.
 Gef. » 39.99, » 5.62, » 21.73.

Das Quecksilberdoppelsalz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{HgCl}_2$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag, der durch Waschen mit kaltem Wasser analysenrein gemacht wird; auch dieses Salz schmilzt nur unter Zersetzung. Es löst sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser.

0.1614 g Sbst.: 0.0443 g HgS . — 0.1633 g Sbst.: 0.2569 g CO_2 , 0.0848 g H_2O .
 $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{HgCl}_2$. Ber. C 42.80, H 5.95, Hg 23.71.
 Gef. » 42.91, » 5.77, » 23.66.

Das Golddoppelsalz, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, ist ein dunkelgelber, amorpher Körper, der leicht in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser löslich ist.

0.1499 g Sbst.: 0.0505 g Au.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. Au 33.56. Gef. Au 33.67.

Ueber Phenyl- β' -Aethyl- α -Picolyl-Alkin,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5.$

Zur Gewinnung dieser Base wurden berechnete Mengen von Benzaldehyd und Aldehydcollidin mit Wasser im Bombenrohre 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Die weitere Verarbeitung war vollständig analog dem ersten Falle; sie wurde nur dadurch etwas modificirt, dass das ziemlich reichlich unverändert gebliebene Aldehydcollidin mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Nach dieser Destillation schied sich die Base aus der langsam erkaltenden Lösung in

Form von grossen, prachtvoll seidenglänzenden Krystalltafeln aus. Die Base wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das Phenyl- β' -Aethyl- α -Picolyl-Alkin, $C_{15}H_{17}NO$, ist ein weisser, sehr schön krystallisirter Körper vom Schmp. 88° ; er löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether und in heissem Wasser, in kaltem Wasser ist er unlöslich.

0.1403 g Sbst.: 0.4085 g CO_2 , 0.0934 g H_2O . — 0.1688 g Sbst.: 9.1 ccm N (15° , 754 mm).

$C_{15}H_{17}NO$. Ber. C 79.29, H 7.49, N 6.17.

Gef. » 79.40, » 7.39, » 6.30.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{17}NO.HCl.AuCl_3$, fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Es bildet schöne, grosse Krystalle, die bei 111° schmelzen und sich leicht in Alkohol, sowie in salzsäurehaltigem Wasser lösen.

0.1499 g Sbst.: 0.0524 g Au.

$C_{15}H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 34.8. Gef. Au 34.9.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$, ist ein dunkelgelber, gut krystallisirter Körper.

0.1833 g Sbst.: 0.0419 g Pt.

$(C_{15}H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.6. Gef. Pt 22.8.

295. H. Korten und R. Scholl: Ueber ω -Halogenaceto-phenonoxime.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Die durch Versuche begründet und befestigt gewesene Anschauung, das α -Halogenketone mit der Gruppe $.CO.CHCl.$ durch Hydroxylamin, nach einem der Osazonbildung aus Ketosen und Phenylhydrazin entsprechenden Vorgänge, ohne nachweisbare Zwischenproducte in Glyoxime verwandelt würden¹⁾,



ist für die Verbindungen der Fettreihe durch Scholl und Mathaiopoulos²⁾ widerlegt worden, welche zeigten, dass unter geeigneten Bedingungen hierbei in glatter Reaction die α -Halogenketoxime

¹⁾ Schramm, diese Berichte 16, 2183 [1883], Strassmann, diese Berichte 22, 419 [1889], Hantzsch und Wild, Ann. d. Chem. 289, 285 u. 292 [1896].

²⁾ Diese Berichte 29, 1550 [1896].