

**294. W. Castner: Ueber Orthonitrophenyl- $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Picolyl-Alkin und einige seiner Derivate.**

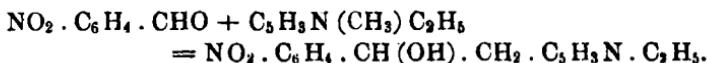
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Im Winter 1899—1900 hatte Roth<sup>1)</sup> in Breslau die Einwirkung des Orthonitrobenzaldehyds auf  $\alpha$ -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 verfehlten, 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 Ortho-Nitrobenzaldehyd 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 Reactionsgemisch wurde salzsauer gemacht, der unverändert gebliebene Aldehyd mit Aether ausgeschüttelt und endlich die salzaure 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- $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Picolyl-Alkin, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 Sbst.: 0.3866 g CO<sub>2</sub>, 0.0873 g H<sub>2</sub>O. — 0.2024 g Sbst.: 18.3 ccm N (15°, 754 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.17, H 5.84, N 10.29.  
Gef. \* 66.18, \* 6.08, \* 10.56.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 83, 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



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.



Das Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , erhält man, wenn man die salzaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt. Es ist ein orangeroter krystallinischer Körper, der in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 161°.

0.1977 g Sbst.: 0.0409 g Pt.



Das Quecksilberdoppelsalz,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{HgCl}_2$ , fällt beim Versetzen der salzauren Lösung der Base als brauner, öliger 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.



**Reduction von Orthonitrophenyl- $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Picolyl-Alkin zu Orthoamidophenyl- $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Picolyl-Alkin.**  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5.$

Bei Anwendung schwächerer Reduktionsmittel, 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 reinster 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 Fällen mit Wasser gereinigt.

Das Orthoamidophenyl- $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -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  $76^{\circ}$ .

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 salzaure Salz als ein brauner schmieriger Rückstand; nimmt man diesen mit Alkohol auf und setzt zur Lösung Aether, so fällt das salzaure Salz,  $C_{15}H_{18}N_2O \cdot HCl$ , als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der bei  $85^{\circ}$  schmilzt, sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser löst und in Aether unlöslich ist. Durch Lösen in Alkohol und Fällen 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  $H_2O$ .

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

Gef. » 64.58, » 6.98.

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

0.1948 g Sbst.: 0.0664 g Au.

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

Das Platindoppelsalz,  $(C_{15}H_{18}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4$ , fällt als orangerother Niederschlag aus, wenn man die salzaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt; es bildet sternförmige Krystalle, die bei  $134^{\circ}$  schmelzen.

0.1777 g Sbst.: 0.0391 g Pt.

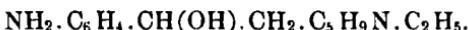
$(C_{15}H_{18}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4$ . Ber. Pt 21.80. Gef. Pt 22.00.

#### Reduction des Orthonitrophenyl- $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -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 salzsaurē 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 salzaure Lösung der Base wurde mit Platinchlorid versetzt. Herzuheben 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 dunkelorange-roth gefärbter, amorpher Niederschlag aus, wenn man die salzaure Lösung des durch die Reduction gewonnenen gelben Oeles mit Platinchlorid versetzt. Das Salz wurde durch Umkristallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt; es löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei  $126^\circ$  unter Zersetzung.

0.1404 g Sbst.: 0.2059 g  $\text{CO}_2$ , 0.0710 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 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  $\text{HgS}$ . — 0.1633 g Sbst.: 0.2569 g  $\text{CO}_2$ , 0.0848 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{HgCl}_2$ . 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- $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -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  $150^\circ$  erhitzt. Die weitere Verarbeitung war vollständig analog dem ersten Falle; sie wurde nur dadurch etwas modifiziert, 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 Umkristallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das Phenyl- $\beta$ -Aethyl- $\alpha$ -Picoly1-Alkin,  $C_{15}H_{17}NO$ , ist ein weisser, sehr schön krystallisirter Körper vom Schmp.  $88^{\circ}$ ; 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 ( $15^{\circ}$ , 754 mm).

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

Gef.  $\triangleright$  79.40,  $\triangleright$  7.39,  $\triangleright$  6.30.

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

0.1499 g Sbst.: 0.0524 g Au.

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

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

0.1833 g Sbst.: 0.0419 g Pt.

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

## 295. H. Korten und R. Scholl: Ueber $\alpha$ -Halogenacetophenonoxime.

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

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Die durch Versuche begründet und befestigt gewesene Anschauung, das  $\alpha$ -Halogenketone mit der Gruppe  $.CO.CHCl.$  durch Hydroxylamin, nach einem der Osazonbildung aus Ketosen und Phenylhydrazin entsprechenden Vorgange, ohne nachweisbare Zwischenprodukte in Glyoxime verwandelt würden<sup>1)</sup>,



ist für die Verbindungen der Fettreihe durch Scholl und Mathaiopoulos<sup>2)</sup> widerlegt worden, welche zeigten, dass unter geeigneten Bedingungen hierbei in glatter Reaction die  $\alpha$ -Halogenketoxime

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte **29**, 1550 [1896].