

bildete Keton überdestillirt; das Keton, welches als hellgelbes Oel übergeht, ist in Wasser etwas löslich, wurde daher durch Kochsalz aus dem Destillat völlig abgeschieden und mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und sodann fractionirt. Das Keton geht bei 26 mm Druck bei 90—95° über als hellgelbes Oel von aromatischem Geruch.

0.1454 g Sbst.: 0.4141 g CO₂, 0.1286 g H₂O.

C₈H₁₂O. Ber. C 77.42, H 9.67.

Gef. » 77.68, » 9.82.

342. Hermann Bach: Ueber Einwirkung des Aldehydcollidins auf substituirte aromatische Aldehyde.

Ein Beitrag zur Kenntniss des Phenyl- α -Picolylalkins.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

[Eingegangen am 26. Juni 1901.]

Seit Ladenburg's Synthese des Coniins durch Condensation von α -Picolin mit Acetaldehyd zu α -Allylpyridin und Reduction desselben zu Coniin erhielten Condensationen von Pyridinbasen mit Aldehyden ein actuelles Interesse, und es wurden von Ladenburg und seinen Schülern viele neue Alkaloide auf diesem Wege dargestellt. Diese Condensationsreactionen können in zweierlei Weise verlaufen. Entweder tritt ein Molekül der Pyridinbase mit einem Molekül Aldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammen, wie im Falle des α -Allylpyridins, oder aber, es wird kein Wasser abgespalten, und die Reaction erfolgt im Sinne der Formel:



wo B die Base, R den Rest des Aldehydmoleküls bedeutet. Die unter Wasseraustritt entstandenen Basen werden nach dem von Baurath¹⁾ zuerst dargestellten α -Stilbazol, im allgemeinen als Stilbazole die ohne Wasseraustritt entstandenen nach einem Vorschlag von Ladenburg²⁾ als Alkine bezeichnet. Die Bedingungen, unter welchen die Reaction in der einen oder der anderen Weise verläuft, lassen sich im allgemeinen folgendermaassen zusammenfassen: Beim Erhitzen von molekularen Mengen einer in α -Stellung methyilirten Pyridinbase (denn diese Gruppe besitzt vorzugsweise die Eignung zu Condensationen mit der Aldehydgruppe) mit einem Aldehyd im Einschmelzrohr auf hohe, zwischen 180—250° variirende Temperatur tritt die Conden-

¹⁾ Diese Berichte 20, 2719 [1887]; 21, 818 [1888].

²⁾ Diese Berichte 14, 2406 [1881].

sation unter Wasserabspaltung (Aldehydcondensation) ein. Dagegen beim Erhitzen von ebenfalls molekularen Mengen der genannten Stoffe jedoch mit Zusatz von etwas Wasser und auf niedrigere Temperaturen, 130—150°, tritt die Condensation ohne Wasserabspaltung (Aldolcondensation) ein. Dies ist, wie erwähnt, im Allgemeinen der Fall. In besonderen Fällen sind oft Abweichungen von den angegebenen Temperaturverhältnissen nöthig, und man muss auch zuweilen bei Aldehydcondensationen zu Wasser entziehenden Mitteln Zuflucht nehmen. Am allergrössten ist aber die Verschiedenheit in Bezug auf Erzielung der Ausbeuten, und zwar sind manche Aldehyde vornehmlich zur Aldehyd-, andere wieder zur Aldolcondensation geneigt, worauf ich im Verlaufe dieser Mittheilung auf Grund von experimentellen Thatsachen näher eingehen werde.

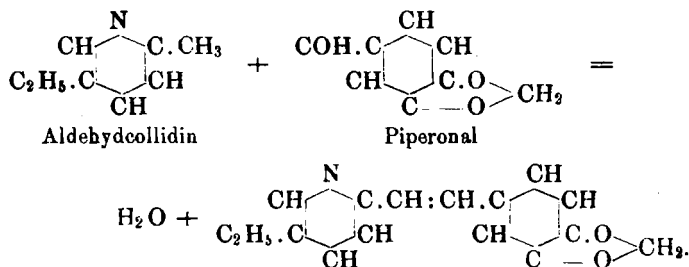
Auf Veranlassung des Hrn. Geh. Rath Ladenburg unternahm ich es nun, Aldehydcollidin (α -Methyl- β' -äthylpyridin) auf die aromatischen Aldehyde: Piperonal, *m*-Nitrobenzaldehyd, und *p*-Nitrobenzaldehyd einwirken zu lassen, ferner eine bereits früher von einem Schüler des genannten Forschers dargestellte Base, das Phenyl- α -Picolyl-Alkin in manchen Beziehungen zu untersuchen und theile im Folgenden die Ergebnisse meiner Versuche mit.

I. Methylendioxy- β' -Äthyl- α -Stilbazol.

10 g Aldehydcollidin (nach der Methode von Dürkopp¹⁾ dargestellt) und 12.5 g Piperonal (von Kahlbaum, Berlin) (1 Mol. zu 1 Mol.) wurden mit einer Spur Chlorzink im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 230—250° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war nur geringer Druck zu bemerken. Das Reactionsproduct ist braun, schmierig, theilweise oder ganz verharzt. Das abgespaltene Wasser ist in der Röhre sichtbar. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst, wobei das unveränderte Piperonal und die Schmieren ungelöst zurückbleiben. (Wenn das Reactionsproduct ein festes Harz darstellen sollte, so wird es zerkleinert und mit Salzsäure ausgekocht.) Es wurde abfiltrirt und die salzsaure Lösung von tief dunkelrother Farbe (die genügend mit Wasser verdünnt sein muss, da das salzsaure Salz der Base in Salzsäure nicht leicht löslich ist) mit Aether ausgeschüttelt, damit die letzten Spuren von Piperonal entfernt werden. Hierauf wurde die salzsaure Lösung auf dem Dampfbade eingeeengt, in einen Rundkolben gebracht, in demselben mit festem Kali die Basen abgeschieden und mit überhitztem Wasserdampf das unveränderte Collidin vollständig übergetrieben. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten filtrirt und der Niederschlag, aus schwarzen Klumpen bestehend, mit Wasser gewaschen und in möglichst wenig, mässig verdünnter Salzsäure ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 42. Plath, Inaug.-Diss., Kiel 1889.

löst. Wenn man nun diese Lösung ca. 24 Stunden lang stehen lässt, krystallisirt das salzsaure Salz der neuen Base gelb gefärbt aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man weitere Mengen des salzsauren Salzes, doch ist dasselbe viel mehr verunreinigt. Es wird entweder durch Aufkochen mit Thierkohle oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Salzsäure gereinigt. Das abgesaugte und mit wenig Wasser gewaschene salzsaure Salz wurde nun in viel Wasser unter Erwärmen gelöst und mit starker Kalilauge versetzt. Die Base scheidet sich aus und ballt sich bei mässigem Erwärmen des Gefässes zu Klümpchen von schmutzige Färbung zusammen. Sie wurde abgesaugt, auf einem Thonteller abgepresst, an der Luft getrocknet und in warmem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wurde filtrirt, wobei der grösste Theil der Verunreinigungen auf dem Filter als braunrothe Schmiere zurückblieb. Aus dem Filtrate von leicht rosa Färbung kann man die Base sofort ganz rein mit Wasser als weisses Pulver ausfällen. Doch ist dasselbe sehr fein suspendirt und geht auch nach längerem Stehen durchs Filter, weshalb ich es vorzog, die Base mehrmals aus Alkohol umzukrystallisiren. Seideglänzende farblose Nadeln. Schmp. 92°. Die Bildung dieser Base verläuft nach der Formel:



Sie ist also ein Methylendioxy- β' -äthyl- α -stilbazol. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, in Benzol und Ligroin in der Hitze löslich. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Aus 50 g Aldehydcollidin und der entsprechenden Menge Piperonal gewann ich den grössten Theil dieser Ausgangsmaterialien zurück und erhielt nur wenige Gramm des salzsauren Salzes. Analyse der Base: Die zur Analyse genommene Substanz war aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator aufbewahrt.

0.1884 g Sbst.: 0.5228 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.3404 g Sbst.: 16.1 ccn N (16.2°, 753 mm).

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. C 75.88, H 5.92, N 5.53.

Gef. » 75.62, » 5.89, » 5.46.

Das salzsaure Salz der Base: $C_{16}H_{15}O_2N.HCl$ wurde durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether, indem diese Operation mehrmals wiederholt wurde, zur Analyse gereinigt. Hellgelbe Farbe. Bei 204° tritt sichtbare Zersetzung ein unter Schwarzfärbung und Zusammenfallen der Substanz und bei 209° schmilzt es zu einem schwarzen schmierigen Tropfen.

0.1613 g Sbst.: 0.3921 g CO_2 . 0.0847 g H_2O . — 0.0794 g Sbst.: 3.3 ccm N (15.8° , 750 mm).

Ber. C 66.32, H 5.52, N 4.83.

Gef. » 66.27, » 5.82, » 4.78.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{16}H_{15}O_2N.HCl.HgCl_2$, wurde erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Sublimatlösung. Es ist von reingelber Farbe, unlöslich in Aether, Benzol und kaltem Wasser, in heissem Wasser nur sehr schwer löslich, ebenso in Alkohol. Es lässt sich nur aus heisser Salzsäure umkrystallisiren, wobei es in Nadeln ausfällt, welche jedoch von viel dunklerer und unreinerer Färbung sind als das erste Product. Da ich Zersetzung befürchtete, so habe ich es vorgezogen, das aus reinen Materialien dargestellte jedoch nicht krystallisirte Salz zur Analyse zu verwenden. Bei 160° fängt es sich zu bräunen an und schmilzt genau bei 200° .

0.2812 g Sbst.: 0.1160 g HgS .

Ber. Hg 35.71. Gef. Hg 35.50.

Das Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$, wurde erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung. Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Aether und Chloroform, sowie in heisser verdünnter Salzsäure. Da kein Krystallisationsmittel für dieses Salz vorhanden ist, so wurde es ebenso wie das Quecksilbersalz, aus reinen Materialien dargestellt, analysirt. Schmp. 192° unter Zersetzung.

0.2063 g Sbst.: 0.0439 g Pt.

Ber. Pt 21.28. Gef. Pt 21.27.

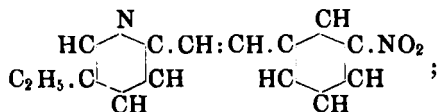
Das Golddoppelsalz wurde analog dem Platindoppelsalz mit Goldchloridlösung erhalten. Schmutzig braun gelbe Farbe. Da es nicht rein ist und sich auch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt, so konnte es nicht analysirt werden.

II. Metanitro- β -Aethyl- α -Stilbazol.

8 g Aldehydcollidin wurden mit 10 g Metanitrobenzaldehyd (von Dr. Theodor Schuchard, Görlitz (1 Molekül zu 1 Molekül) und 2 g Chlorzink im Einschmelzrohr erhitzt unter langsamem Steigern der Temperatur bis zu 160° und auf dieser Höhe 8–10 Stunden lang erhalten. Die Temperatur darf nicht höher steigen. Beim

Oeffnen der Röhre wurde kein Druck beobachtet. Reactionsproduct ist ein dunkelbrauner Syrup, das abgespaltene Wasser ist in der Röhre sichtbar. Der Röhreninhalt wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung von den ungelösten Schmieren und dem Chlorzink durch ein trocknes Faltenfilter abfiltrirt. Zu der nun klaren, dunkelrothen ätherischen Lösung wurde Salzsäure zugefügt, wodurch sofort ein braungelber, krystallinischer Niederschlag der salzsauren Base sich abschied. Der unveränderte *m*-Nitrobenzaldehyd verbleibt in Aether gelöst.

Das salzsaure Salz wurde abgesaugt und mit Aether gründlich gewaschen zur Entfernung der letzten Spuren von *m*-Nitrobenzaldehyd und hierauf mit etwas kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, behufs Entfernung des etwa noch anhaftenden salzsauren Aldehydcollidins, welches sehr leicht in Wasser löslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde das salzsaure Salz aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Dabei ist es nicht zu vermeiden, dass eine ganz kleine Menge zerfällt, in die Base, welche sich als dickes Oel am Boden des Becherglases abscheidet, und in Salzsäure. Doch dadurch entstehen keine Verluste, da man nach dem Abfiltriren von dem Oel, welches infolge seiner Dickflüssigkeit auf dem Filter vollständig zurückgehalten wird, dieses Oel durch Zufügen von etwas kalter, verdünnter Salzsäure in das salzsaure Salz, zu welchem es momentan erstarrt, zurückverwandelt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren war das Salz analysenrein. Die Ausbeute an demselben ist sehr gut, sie beträgt 85 pCt. der Theorie. Zum Abscheiden der Base wurde das Salz mit hochconcentrirter Kalilauge in einer Schaal auf dem Wasserbade zersetzt, noch heiss in einen Scheidetrichter gegossen und geschüttelt. Nach dem Abkühlen wurde die abgeschiedene Base in Aether aufgenommen und die noch gelbe ätherische Lösung mit Thierkohle kalt geschüttelt, wodurch sie farblos wurde. Aus der nun filtrirten ätherischen Lösung krystallisirt die Base in glänzenden Blättchen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether ist sie analysenrein. In Wasser sehr schwer löslich. Schmp. 66°. Die Bildung der Base verläuft analog der vorigen, und demnach kommt ihr die Formel zu:



sie ist also ein *m*-Nitro- β' -äthylstilbazol.

0.1673 g Sbst.: 0.4340 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.2959 g Sbst.: 28.3 ccm N (26.5°, 755 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. C 70.87, H 5.51, N 11.03.

Gef. » 70.71, » 5.85, » 11.18.

Das salzsaure Salz der Base bildet, wie oben umkrystallisirt, hellgelbe, seideglänzende Nadelchen. Schmp. 194°. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

0.1962 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.4457 g CO₂, 0.0922 g H₂O. — 0.3677 g Sbst.: 36.4 ccm N (24°, 750 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂.HCl. Ber. C 61.96, H 5.16, N 9.63.

Gef. » 61.93, » 5.20, » 9.78.

Das Platindoppelsalz: (C₁₅H₁₄O₂N₂.HCl)₂PtCl₄, erhalten durch Versetzen des salzsauren Salzes der Base, in wässriger Lösung mit Platinchloridlösung, bildet einen krystallinischen, hautfarbigen Niederschlag. Sehr schwer löslich, nicht umkrystallisirbar, Schmp. 178°.

0.1051 g Sbst.: 0.0225 g Pt.

Ber. Pt 21.29. Gef. Pt 21.40.

Das analog mit Goldchloridlösung dargestellte Golddoppelsalz:

C₁₅H₁₄O₂N₂.HCl.AuCl₃,

ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen unter Wasser eine ziegelrothe Farbe annimmt. Es ist ebenso schwer löslich und nicht umkrystallisirbar wie das Platinsalz, jedoch nicht so rein, da die Analyse einen Mehrgehalt an Gold ergab. Schmp. 176°.

0.2244 g Sbst.: 0.0771 g Au.

Ber. Au 33.22. Gef. Au 34.36.

Ferner wurden noch dargestellt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes:

Das bromwasserstoffsäure Salz durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Letztere darf kein freies Brom enthalten, da sonst Verunreinigung durch Bildung des Dibromides entsteht. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem scheint es sich zu zersetzen. Es lässt sich aus heissem Alkohol, in welchem es sich unter intensiver Gelbfärbung ziemlich leicht löst, umkrystallisiren. Oberhalb 135° fängt es sich an zu zersetzen. Es konnte deshalb kein Schmelzpunkt beobachtet werden.

Das Bichromat durch Zusatz von Kaliumbichromatlösung ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser umkrystallisirbar, löslich in Alkohol. Schmp. 103—104°. Das Bleisalz durch Zusatz von Bleiessig bildet einen weissen Niederschlag.

Das Kupfersalz durch Zusatz von Kupferacetat bildet einen bläulichen Niederschlag. Mit Kupfersulfat entsteht kein Niederschlag, beim Erwärmen eine Trübung. Mit Ferrocyankalium entsteht blos eine Trübung, mit Rhodankalium ein rosa Niederschlag.

Das Dibromid der Base entsteht durch Zufügen von Brom zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes.

Das Brom entfärbt sich momentan, und es fällt ein gelblich weisser, pulvriger Niederschlag der aber alsbald in eine röthliche Schmiere sich verwandelt. Nicht analysirbar.

Das Pikrat der Base wird erhalten durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base, wodurch es sofort ausfällt. Es ist intensiv gelb gefärbt und in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es lässt sich nur aus heissem Aceton umkrystallisiren. Feine Nadeln. Schmp. 220°.

0.1121 g Sbst.: 14.1 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 14.50. Gef. N 14.54.

Sowohl im ersten, wie im zweiten Falle habe ich es versucht, die den erhaltenen Stilbazolen entsprechenden Alkine nach dem in der Einleitung erwähnten Verfahren darzustellen. Mit Piperonal habe ich dasselbe auch erhalten als gelben krystallinischen Körper, jedoch in so winziger Menge, dass ich an die Untersuchung desselben nicht denken konnte. Mit dem *m*-Nitrobenzaldehyd konnte ich dagegen trotz wiederholter Versuche keine Spur des Alkins erhalten, ja beim Hinausgehen über die üblichen Temperaturgrenzen trat, trotz reichlichem Wasserzusatz, Wasserabspaltung ein unter Bildung der Stilbazolbase. Nun hat in demselben Laboratorium Hr. Castner¹⁾ durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aldehydcollidin eine sehr gute Ausbeute an Alkin erhalten, während das entsprechende Stilbazol nur schlechte Ausbeute gab. Ferner ist es bei der Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit α -Picolin bisher nur gelungen, die Stilbazolbase zu erhalten, während das Alkin sich nicht zu bilden scheint.

Roth²⁾ erhält dagegen durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit α -Picolin eine sehr gute Ausbeute an Alkin. Schuftan³⁾ erhält durch Condensation von Metanitrobenzaldehyd mit α -Picolin eine sehr gute Ausbeute an Stilbazol. Feist⁴⁾ giebt zwar an, mit allen 3 Nitrobenzaldehyden Stilbazole erhalten zu haben, doch findet sich in seiner Mittheilung keine Angabe über die erzielten Ausbeuten. Weiter erhält Dehnelt⁵⁾ durch Condensation von α -Phenyl- α -Methylpyridin mit Salicylaldehyd, also einem orthosubstituirten Aldehyd, nur eine sehr schlechte Ausbeute an dem Stilbazol. Es scheint also, worauf ich in der Einleitung hingewiesen habe, eine Regelmässigkeit vorzuliegen in dem Sinne, dass die orthosubstituirt Aldehyde im Allgemeinen zur Bildung der Alkine, die metasubstituirt zur Bildung der Stilbazole geneigt sind.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1897 [1901].

²⁾ Diese Berichte 33, 3476 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 23, 2716 [1890].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 464 [1901]. Verfasser scheint übersehen zu haben, dass die Condensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd bereits vor 11 Jahren von Schuftan im Breslauer Universitätslaboratorium ausgeführt wurde.

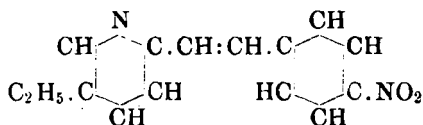
⁵⁾ Diese Berichte 33, 3494 [1900].

Nun war es interessant, zu erfahren, wie sich ein parasubstituierter Aldehyd verhalten würde, und zu diesem Zweck wurden die folgenden Versuche angestellt.

III. *Paranitro-p'-Aethyl-α-Stilbazol.*

Diese Base wurde aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Aldehydcollidin unter ganz analogen Bedingungen wie die Metanitrobase dargestellt.

Die Ausbeute an dem salzsauren Salze betrug ca. 20 pCt. der Theorie. Aus dem salzsauren Salze wurde die Base durch Erwärmen mit einer concentrirten Kalilösung ausgeschieden und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, lichtgelbe Blättchen. Schmp. 116°. Unlöslich in Wasser und Chloroform, sowie in heissem Alkohol. Der Base kommt die Formel zu:



0.1088 g Sbst.: 0.2624 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.3072 g Sbst.: 31.0 ccm N (23.5°, 739.5 mm).

Ber. C 70.87, H 5.51, N 11.03.

Gef. » 77.77, » 5.79, » 11.11.

Die Formeln der im folgenden beschriebenen Salze dieser Base und ihre Darstellungsweise entsprechen denen der Metanitrobase.

Das salzsaure Salz wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildet feine, hellgelbe Nadelchen. Unlöslich in Aether, in kaltem Wasser schwer löslich, löslich in heissem Wasser, schwer löslich in heissem Benzol. Schmp. 112° (unter Schwärzung).

0.1541 g Sbst.: 0.3500 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 13.4 ccm N (25.5°, 749 mm).

Ber. C 61.96, H 5.16, N 9.63.

Gef. » 61.94, » 5.25, » 9.82.

Das Quecksilberdoppelsalz ist hellgelb, wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nadelchen Schmp. 188°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

0.2471 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

Ber. C 31.99, H 2.66.

Gef. » 31.69, » 2.77.

Das Platindoppelsalz ist hautfarbig, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 199—200°.

0.0932 g Sbst.: 0.0199 g Pt.

Ber. Pt 21.29. Gef. Pt 21.35.

Das Goldsalz fällt als gelbes Pulver, zersetzt sich jedoch beim Erwärmen. Das bromwasserstoffsäure Salz fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag. Mit Kaliumbichromat erhält man einen gelben Niederschlag, mit Ferrocyanat einen schmutzig-weissen. Charakteristisch ist das Kupfersalz, erhalten mit Kupferacetat. Dasselbe bildet einen gelben krystall. Niederschlag.

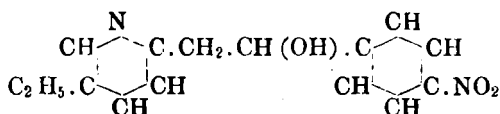
Das Pikrat wurde ebenfalls analog, wie bei der Metanitrobase, erhalten. Gelber krystall. Niederschlag. Wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nadeln. Schmp. 212°.

0.1118 g Subst.: 14.6 ccm N (21°, 741.5 mm).

Ber. N 14.50. Gef. N 14.59.

IV. *Paranitrophenyl-β'-Aethyl-α-Methylpyridylalkin.*

8 g Aldehydcollidin, 10 g *p*-Nitrobenzaldehyd (von Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz) und 10 g Wasser wurden im Einschmelzrohr 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu beobachten. Das Reactionsproduct ist krystallinisch, durch Schmieren tiefbraun gefärbt. Es wurde in Salzsäure gelöst, vom ungelösten nicht in Reaction gegangenen *p*-Nitrobenzaldehyd abfiltrirt, mit Aether ausgeschüttelt, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und aus der nun klaren, hellgelben, salzsauren Lösung die Base durch Kali abgeschieden. Von dem noch anhaftenden, unveränderten Collidin wird die neue Base durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol befreit. Farblose, silberglänzende Blättchen, Schmp. 147°. Die Ausbeute beträgt über 70 pCt. der Theorie. Die Base ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur sehr schwer löslich, in heissem Alkohol leicht löslich, in Aether recht schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich. Die Bildung dieser Base verläuft nach der in der Einleitung angegebenen Bildungsgleichung für Alkine, es kommt ihr demnach die Formel zu:



welche Zusammensetzung auch von der Analyse bestätigt wurde.

0.1647 g Subst.: 0.3987 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.3047 g Subst.: 28.6 ccm N (24.5°, 750.5 mm).

C₁₅H₁₆O₃N₂. Ber. C 66.18, H 5.98, N 10.32.

Ge. » 66.02, » 6.13, » 10.49.

Das salzsaure Salz: C₁₅H₁₆O₃N₂·HCl wurde durch Einengen der salzsauren Lösung der Base gewonnen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schmp. 103°. Löslich in Alkohol. Gelbe Nadelchen.

0.1708 g Sbst.: 0.3633 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.2044 g Sbst.: 16.6 ccm N (25°, 749 mm).

Ber. C 58.35, H 5.51, N 9.06.

Gef. » 58.00, » 5.82, » 9.21.

Das Quecksilberdoppelsalz, analog wie bei den bereits beschriebenen Basen erhalten, bildet einen hellgelben Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser; es wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es beginnt bei 166° unter Schwarzfärbung zusammenzufallen und schmilzt ungenau zwischen 175—180°.

0.1602 g Sbst.: 0.1817 g CO₂, 0.0395 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₃N₂.HCl.HgCl₂. Ber. C 31.04, H 2.93.

Gef. » 30.90, » 2.73.

Das Platindoppelsalz wurde, analog wie die bereits beschriebenen Platinate dargestellt, wobei es sofort analysenrein ausfällt. Hautfarbig. Ebenso schwer löslich wie die anderen Platinate. Schmp. 141°.

0.1793 g Sbst. ergaben 0.0366 g Pt.

(C₁₅H₁₆O₃N₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 20.43. Gef. Pt 20.43.

Das Goldsalz fällt ölig und trübe aus. Das bromwasserstoffsaurer Salz bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das Bichromat fällt unrein aus. Das Ferrocyanat bildet einen schmutzig-grünen Niederschlag. Mit Kupferacetat erhält man einen grünen krystallinischen Niederschlag. Mit Kupfersulfat keine Fällung. Das Rhodanat und das Bleisalz bilden dunkelgelbe krystallinische Niederschläge.

Das Pikrat, C₁₅H₁₆O₃N₂.C₆H₂(NO₂)₃OH, wurde erhalten durch Zufügen einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure zu einer ätherischen Lösung der Base. Es tritt starke Trübung ein, und nach kurzer Zeit setzen sich schöne Nadelchen des Pikrates ab. Bei langsamer Krystallisation aus einer mit Alkohol stark verdünnten ätherischen Lösung in geschlossenem Gefässe erhielt ich das Pikrat in schönen monoklinen Prismen. Schmp. 126°.

Leicht löslich in Alkohol.

0.1344 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 749 mm).

Ber. N 13.97. Gef. N 14.08.

Man sieht, dass der *p*-Nitrobenzaldehyd sich in der Condensationsreaction mit Aldehydcollidin dem *o*-Nitrobenzaldehyd ähnlich verhält, da die Ausbeute an Alkin viel grösser als die an Stilbazol ist. Doch tritt in diesem einzelnen Falle dieser Unterschied nicht so scharf hervor, wie bei dem *m*-Nitrobenzaldehyd im umgekehrten Sinne.

Es bleibt weiteres experimentelles Material aus Versuchen in dieser Richtung abzuwarten.

Zur Kenntniss des Phenyl- α -Picolylalkins.

Diese Base wurde zuerst von Roth¹⁾ durch Aldolcondensation von Benzaldehyd und α -Picolin dargestellt und hat die Formel:



Ich stellte die Base nach dem von Roth angegebenen Verfahren dar, fand jedoch, dass es für Erzielung einer guten Ausbeute besser ist, die Einschmelzröhren bei einer höheren Temperatur zu erhitzen, nämlich auf circa 150–160°. Auch wächst die Ausbeute mit der Dauer des Erhitzens. Weiter hat sich gezeigt, dass es nach dem Abscheiden der Base mit Kali nicht einmal nöthig ist, die von Roth angegebenen, etwas complicirten Bedingungen einzuhalten, um das Alkin, das sich anfänglich als Oel abscheidet, zum Erstarren zu bringen. Es wird einfach in einem grossen Becherglas mit viel kaltem Wasser überschichtet, wobei das unveränderte Picolin sich in Wasser auflöst, das Alkin aber in nicht ganz einer Stunde, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe vollkommen erstarrt. Mit Wasser ausgewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt, hatte es zwar noch eine röthliche Färbung; doch ist diese Verunreinigung unwesentlich, und die folgenden Versuche konnten, wie es sich erwiesen hat, mit diesem Präparat ohne Weiteres gemacht werden. Später habe ich gefunden, dass die beste Reinigungsmethode für diese Base die Ueberführung in ihr weinsaures Salz und Abscheiden aus demselben ist, worauf ich zurückkommen werde.

I. Reduction des Phenyl- α -Picolylalkins.

Baurath²⁾ erhielt durch Reduction des α -Stilbazols, nach Ladenburg's bewährter Methode mit Natrium und absolutem Alkohol, das α -Stilbazolin. Ich glaubte nun, durch Reduction von Roth's Base (die das dem α -Stilbazol entsprechende Alkin darstellt) das Phenyl- α -Pipecolin-Alkin erhalten zu können.

Die Base wurde nach Ladenburg reducirt, zum Reductionsinhalte des Kolbens ungefähr das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestillirt. Derselbe ging stark basisch über. Er wurde mit Salzsäure angesäuert und wiederum abdestillirt. Rückständig blieb eine kleine Menge einer schwach rosagefärbten Gallerte. Sie wurde in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge eine ölige Base abgeschieden, welche während der Reduction abgespaltenes Pipecolin zu sein scheint, welche ich aber, der gar zu kleinen Menge wegen, nicht näher untersuchen konnte. Den im Kolben nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückgebliebenen Reductionsinhalt habe ich mit Kali versetzt, wobei sich ein schmutzig-braunes schmieriges

¹⁾ Diese Berichte 33, 3478 [1900].

²⁾ Diese Berichte 21, 822 [1888].

Oel abschied, welches ich in Aether aufnahm, die ätherische Lösung kalt mit Thierkohle schüttelte, wodurch Klärung eintrat und aus der nun klaren hellgelben ätherischen Lösung nach dem Abdestilliren des Aethers ein Oel von eigenthümlichem Geruch und rein gelbrother Farbe erhielt. Aus 16 g des Phenyl- α -Picolyl-Alkin habe ich 13 g dieses Oeles erhalten. Dasselbe wurde einer mehrmaligen Fractionirung unterworfen, wobei ich schliesslich 2 Fractionen erhielt. Die eine wurde von 270° — 290° aufgefangen, dann stieg das Thermometer plötzlich bis über 310° und es ging eine sehr kleine Menge eines farblosen Oeles über, welches in der Vorlage sofort erstarrte. Die erste Fraction dagegen war weder im Vacuum noch in einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen. Es war mir nun klar, dass ich bei der Reduction zwei verschiedene Basen erhalten habe, und zwar überzeugte mich schon ein flüchtiger Vergleich der Eigenschaften der flüssigen Base mit den für das α -Stilbazolin von Baurath angegebenen, dass sich diese Base thatsächlich bei der Reduction gebildet hat, dass sich also die Reduction nicht nur auf den Pyridinkern, sondern auch auf die Alkingruppe erstreckt hat, welche den Sauerstoff abgegeben hat. Um die Base mit dem α -Stilbazolin zu identificiren, reinigte ich sie noch weiter durch Fractionirung, wobei ich schliesslich ein unter gewöhnlichem Druck bei 277° — 280° constant siedendes Product erhielt, von ganz lichtgelber Färbung und schwach öligiger Consistenz. Die Analyse desselben stimmte aber noch keineswegs mit dem α -Stilbazolin überein, was aber alsbald seine Erklärung dadurch fand, dass der Base noch hartnäckig Kohlenwasserstoffe anhafteten, welche sich durch Ansäuern der Base und Ausschütteln mit Aether nicht vollkommen beseitigen liessen. Ich beschloss deshalb die Reinigung durch Ueberführen in ein Salz und Wiederabscheiden der Base zu versuchen. Dies bot nun zunächst Schwierigkeiten, da weder das salzsaure Salz noch das Quecksilbersalz krystallinisch zu erhalten waren und das Platinsalz unrein ausfiel und sich nicht umkrystallisiren liess. Schliesslich gelang es jedoch, ein sehr leicht zu reinigendes Salz dieser Base darzustellen, welches Baurath nicht beschrieb, nämlich das bromwasserstoffsäure Salz. Dasselbe wird erhalten durch Auflösen der Base in der entsprechenden Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung der ganzen Masse nach krystallinisch, was noch beschleunigt werden kann durch Zusatz von einem Tropfen Wasser. Dieses Salz ist in viel Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin, in heissem Benzol ziemlich leicht löslich. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol, Absaugen und Waschen mit Aether war das Salz silberweiss von faserig-krystallinischer Structur. Schmp. 173° .

0.2001 g Sbst.: 0.1348 g AgBr.

$C_{13}H_{19}NHBr$. Ber. Br 28.67. Gef. Br 28.63.

Nun wurde das Salz in viel Wasser gelöst und mit Kali die Base abgeschieden. Ich erhielt jetzt ein bei 277° — 278° constant siedendes ganz farbloses Product, dessen Analyse die Reinheit bestätigte.

0.0820 g Sbst.: 0.2480 g CO_2 , 0.0076 g H_2O . — 0.3027 g Sbst.: 19.6 ccm N (16.5° , 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. C 82.54, H 10.05, N 7.41.

Gef. » 82.40, » 10.23, » 7.52.

Baurath fand: C 82.48, 82.39, H 10.19, 10.04, N 7.77.

Nun ging ich an die Untersuchung der kleinen Menge der festen Base. Sie liess sich aus Benzol gut umkrystallisiren und hatte den Schmp. 87° . Ich meinte anfangs, sie wäre das gewünschte Phenyl- α -Picolyl-Alkin. Die Analyse belehrte mich aber gleich eines Anderen: 0.2070 g Sbst.: 0.6580 g CO_2 , 0.1123 g H_2O .

Daraus berechnet sich: C 85.93, H 5.94.

Diese Daten stimmen aber vollkommen überein mit der Zusammensetzung des von Baurath dargestellten α -Stilbazols, $\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_3\text{H}_4\text{N}$. Für diese Verbindung ist berechnet:

C 86.18, H 6.07.

Infolge dieses Resultates habe ich die Eigenschaften der erhaltenen Base mit den für das α -Stilbazol von Baurath angegebenen verglichen und vollkommene Identität mit demselben constatiren können. Die Bildung dieses Productes bei der Reduction weist darauf hin, dass aus dem Alkin zunächst Wasser abgespalten wurde und das als Zwischenproduct entstandene α -Stilbazol zu α -Stilbazolin reducirt wurde. Da Letzteres in sehr guter Ausbeute gebildet wird, und das Phenyl- α -Picolyl-Alkin leicht und schnell dargestellt werden kann, so ist durch diesen Versuch ein bequemer Weg zur Darstellung des α -Stilbazolins erreicht worden, und ich habe ohne Zweifel die aus dem bromwasserstoffsäuren Salze abgeschiedene Base in reinerem Zustande als Baurath in der Hand gehabt, da sie ganz farblos war im Gegensatz zum gelblich gefärbten Material Baurath's.

II. Nitrirung des Phenyl- α -Picolyl-Alkins.

Baurath¹⁾ giebt in seiner Abhandlung an, dass es ihm nicht gelungen sei, eine Nitroverbindung des α -Stilbazols zu erhalten. Es war deshalb interessant zu erfahren, wie sich das Alkin bei der Nitrirung verhält.

Die trockne Base wurde unter Eiswasserkühlung mit rauchender Salpetersäure bis zur Lösung versetzt. Nach Zusatz von ein paar Tropfen Wasser fällt dann sofort die Nitroverbindung gelb krystallinisch aus. Es ist, wie die Analyse ergeben hat, ein Mononitroproduct. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 137° C.

¹⁾ Inaugural-Dissertation Kiel. 1888 pag. 24.

Analyse: Aus Alkohol umkrystallisirte Substanz.

0.1207 g Sbst.: 0.2822 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.0927 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 741.6 mm).

C₁₃H₁₂O₃N₂. Ber. C 63.97, H 4.91, N 11.47.

Gef. » 63.78, » 5.02, » 12.06.

Sowohl durch Schmelzpunkt wie auch durch alle Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse erwies sich die Base beim Vergleich mit dem von Roth dargestellten *o*-Nitrophenyl- α -Picolyl-Alkin als identisch, wonach kein Zweifel bestehen kann, dass diese Verbindung entstanden ist. Während also das α -Stilbazol sich gar nicht nitriren lässt, entsteht dagegen beim entsprechenden Alkin die Mononitroverbindung in quantitativer Ausbente. Es wird dieses Verhalten nach der erwähnten aufgefundenen Regelmässigkeit des Einflusses der Substituentenstellung im Benzolkerne leicht verständlich. Denn die stark negative Nitrogruppe müsste im Stilbazol zu der positiven Seitenkette, welche sich an demselben Benzolkerne befindet, in *o*- oder *p*-Stellung treten. Da jedoch andererseits Aldehyde mit Substituenten in diesen Stellungen zur Bildung der Stilbazole nicht geneigt sind, so verhält sich auch umgekehrt das bereits gebildete Stilbazol ablehnend gegenüber der Aufnahme einer Nitrogruppe, weil dieselbe normalerweise in *o*- oder *p*-Stellung eintreten müsste, und so bildet sich überhaupt keine Nitroverbindung. Aus denselben Gründen müssen die Alkine der Nitrirung leicht zugänglich sein, wie es auch der Versuch erwiesen hat.

III. Versuch der Spaltung des Phenyl- α -Picolyl-Alkins in die optisch-activen Componenten.

Da diese Base ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, nämlich das der Alkingruppe .CH(OH). besitzt, so habe ich es versucht, sie in die optisch-activen Componenten zu spalten. Eine auf ein Molekül der Base berechnete Menge *d*-Weinsäure wurde in Wasser gelöst und zu dieser Lösung die Base auf ein Mal zugefügt. 0.65 g Base entspricht 0.4 g *d*-Weinsäure. Die Auflösung wurde durch Erwärmen unterstützt, doch ist dies, wie ich mich später überzeigte, nicht ein Mal nöthig. Aus der weinsäuren Lösung schied sich alsbald das weinsaure Salz in ausserordentlich feinen Nadelchen ab, welche bei langsamer Krystallisation zu schönen, kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war das Salz analysenrein. Wie ich bereits erwähnte, ist dieses Salz vorzüglich geeignet zur Reinigung der Base. Indem ich nämlich versuchsweise ein sehr unreines, rothbraun gefärbtes Präparat in der beschriebenen Weise in das weinsaure Salz überführte, blieben alle Verunreinigungen in der Mutterlauge, und aus dem abgesaugten und ein Mal

umkrystallisirten Salze konnte die Base vollkommen rein und schneeweiss abgeschieden werden.

Unter Berücksichtigung des gewählten Gewichtsverhältnisses war die Bildung eines sauren weinsauren Salzes zu erwarten. Die Analyse bestätigte auch diese Vermuthung. Die zur Analyse genommene Substanzprobe wurde im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und enthielt dann 2 Moleküle Krystallwasser. Schmp. 171°.

0.1694 g Sbst.: 0.3367 g CO₂, 0.1014 g H₂O. — 0.2223 g Sbst.: 6.4 ccm N (16.3°, 760 mm).

C₁₇H₁₉O₇N + 2H₂O. Ber. C 54.40, H 6.13, N 3.63.

Gef. » 54.19, » 6.61 » 3.40.

Die Krystallwasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da auch bei 150° noch immer keine Gewichtsconstanz zu erzielen war.

Ich versuchte auch das neutrale weinsaure Salz der Base darzustellen, indem ich zu einer heissen wässrigen Lösung von Weinsäure soviel von der Base zufügte, als sich überhaupt noch beim Aufkochen löste. Doch überzeugte ich mich alsbald, dass sich nur das saure Salz bildet; sowohl im äusseren Habitus wie auch im Schmelzpunkt stimmte das auskrystallisirende Salz mit dem früher erhaltenen überein, und es zeigte auch in wässriger Lösung saure Reaction.

Das beschriebene Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, ebenso in Alkohol. Hellgelb gefärbt.

Die aus dem Salze abgeschiedene Base, zeigte jedoch in ätherischer Lösung untersucht (und auch in stark verdünnter alkoholischer) keine Spur von Drehvermögen. Es liegt hier wohl zweifelsohne ein Fall von »partieller Racemie« vor, wie sie von Ladenburg¹⁾ charakterisirt und nachgewiesen wurde.

Ich will noch erwähnen, dass ich versucht habe, auch aus dem von mir dargestellten *p*-Nitrophenyl-β'-äthyl-α-methylpyridyl-alkin und dem von Hrn. Castner dargestellten entsprechenden *o*-Alkin die weinsauren Salze krystallisirt zu gewinnen; doch in diesen Fällen bildeten sie sich nicht. Es krystallisirte nichts aus und auch nach starkem Einengen hinterblieb blos ein dicker Syrup der auch im Vacuum nicht fest wurde.

Chem. Laboratorium der Universität Breslau im Juni 1901.

¹⁾ Diese Berichte 27, Doctor-Inaug.-Diss. Breslau 1899.