

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt in rothgelben Täfelchen vom Schmp. 179°.

0.1911 g Sbst.: 0.0489 g Pt.

$(C_{12}H_{20}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.59.

Pikrat, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus ätherischer Lösung gefällt, bildet es gelbe, krystallinische Massen, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, schmale, gelbe Tafeln liefern. Schmp. 122°.

0.1391 g Sbst.: 0.2708 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$C_{18}H_{22}N_4O_7$. Ber. C 53.20, H 5.42.

Gef. » 53.10, » 5.43.

63. E. Thoraus: Ueber die Condensation des α' -Phenyl- α -methyl-pyridins mit Aldehyden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. Januar 1902.)

Das von M. Scholtz¹⁾ synthetisch dargestellte α' -Phenyl- α -methylpyridin giebt als eine in α -Stellung methylierte Pyridinbase Condensationsproducte mit Aldehyden. So hatte Dehnelt²⁾ die Einwirkung dieser Base auf Benzaldehyd und Salicylaldehyd untersucht. Ich versuchte, die Base zunächst mit *o*-Nitrobenzaldehyd zu condensiren. Molekulare Mengen von Base und Aldehyd wurden etwa 6 Stunden auf ca. 200° im Bombenofen erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt stellt eine schwarze Schmiere dar, auch ist das ausgetretene Wasser an den Wänden des Rohrs bemerkbar. Das Reactionsproduct wird mit verdünnter, heisser Salzsäure aufgenommen und der unverbrauchte Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Die gelbe Lösung des salzsauren Salzes wird alsdann von den noch vorhandenen Schmierern abgegossen, worauf sich beim Erkalten der Lösung das Salz selbst in langen, haarförmigen, gelben Krystallen abscheidet, die schliesslich das ganze Gefäss wie ein dichter Filz erfüllen. Nach dem Kochen mit Thierkohle und ein- bis zwei-maligem Umkrystallisiren wird das Salz in Wasser aufgeschlämmt, durch Natronlauge die Base abgeschieden und mit Aether ausgezogen. Die so erhaltene Base, das³⁾

α' -Phenyl- α -*o*-nitrostilbazol, $C_6H_5.C_5H_3N.CH:CH.C_6H_4.NO_2$, stellt, nach dem Abdunsten des Aethers aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisirt, breite, gelbe Nadeln dar; in heissem Alkohol,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1726 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3494 [1900].

Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Wasser unlöslich. Schmp. 62°.

$C_{19}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 75.49, H 4.64, N 9.27.

Gef. » 75.08, » 4.54, » 9.38.

Das salzsaure Salz wird erhalten durch Auflösen der Base in Alkohol und Ansäuern mit Salzsäure. Citronengelbe, haarförmige Krystalle, leicht löslich in heissem Alkohol und heisser verdünnter Salzsäure. Schmp. 186—187°.

$C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$. Ber. C 67.35, H 4.43.

Gef. » 67.21, » 4.73.

Das bromwasserstoffsäure Salz wird durch verdünnte Bromwasserstoffsäure wie das salzsaure Salz erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 238°.

$C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HBr$. Ber. C 59.53, H 3.91.

Gef. » 59.36, » 4.2.

Das Goldsalz fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid als gelber Körper aus. Es ist leicht in heissem Alkohol, schwer in Wasser löslich. Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von verdünnter Salzsäure und etwas Goldchlorid krystallisirt es in gelben, vollkommen einheitlich aussehenden Nadelchen vom Schmp. 126°. Das Salz enthält Krystallwasser und zeigt, aus nicht angesäuertem Alkohol umkrystallisirt, Zersetzungserscheinungen. Der Goldgehalt eines normalen Goldsalzes:

$C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$,

beträgt 30.68 pCt. Ich fand jedoch immer unter 20 pCt. Es scheint sich daher an das normale Salz ein salzsaures Salz angelagert zu haben. Dieses Salz krystallisirt alsdann mit 2 Mol. Krystallwasser.

Die Analyse ergab für

$(C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 AuCl_3 + 2H_2O$. Ber. H_2O 3.54, C 44.86, H 2.95, Au 19.38.

Gef. » 3.59, » 44.48, » 3.35, » 19.73.

Das Platinsalz wird wie das Goldsalz erhalten. Es krystallisirt in orangerothen, kurzen Nadeln, die in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 200°.

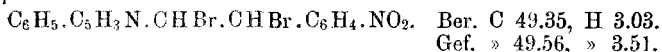
$(C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 19.23. Gef. Pt 19.01.

Quecksilbersalz. Die Base wird in verdünnter, heisser Salzsäure gelöst und mit Quecksilberchlorid versetzt. Beim Erkalten der Lösung fällt das Quecksilbersalz aus. Es ist in heissem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in weissen Nadeln, die in kugeligen Gebilden auseinander-schiessen. Schmp. 219°.

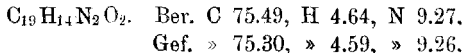
$C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 32.81. Gef. Hg 32.54.

Bromadditionsproduct. Da die Base eine doppelte Bindung enthält, so ist sie befähigt, zwei Atome Brom zu addiren.

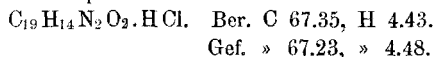
Die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff wird mit der erforderlichen Menge Brom versetzt, welches ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Die Entfärbung ist schwer zu erkennen, da die Lösung der Base stark gelb gefärbt ist. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt das Dibromid, welches in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether leichter, in Chloroform leicht löslich ist. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt es zarte, weisse Nadeln dar, die sich bei längerer Berührung mit der Luft bräunen. Schmp. 145°.



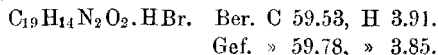
In analoger Weise wurde das α' -Phenyl- α -methylpyridin mit *m*-Nitrobenzaldehyd condensirt. Molekulare Mengen von Base und Aldehyd wurden 8 Stunden auf 160° unter Zusatz von etwas Zinkchlorid erhitzt, der Röhreninhalt mit heisser, verdünnter Salzsäure aufgenommen, und aus dem salzsauren Salz nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure durch viel Natronlauge die Base abgeschieden. Dieselbe wird wie die *o*-Verbindung weiter behandelt. Das α' -Phenyl- α -*m*-nitrostilbazol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_3\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, stellt hellgelbe Nadeln dar, unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 139°.



Das salzsaure Salz bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange, feine, blassgelbe Nadeln, leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich. Schmp. 216°.



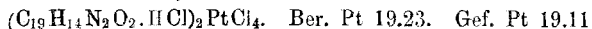
Das bromwasserstoffsäure Salz bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Schmp. 263°.



Goldsalz. Gelbe Nadeln, in heissem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Schmp. 178—179°.



Platinsalz. Kleine, orangefarbene Nadelchen, in Wasser und Alkohol schwer löslich; es schmilzt bei 262° unter Zersetzung.



Das Bromadditionsproduct krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadelchen; in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Schmp. 189°.



In derselben Weise untersuchte ich noch die Einwirkung des α' -Phenyl- α -methylpyridins auf Piperonal. Molekulare Mengen von Base und Aldehyd wurden 8 Stunden auf 250° im Bombenofen erhitzt und der Röhreninhalt wie vorher behandelt, nachdem das unverbrauchte Piperonal durch Wasserdampfdestillation übergetrieben war. Das salzsaure Salz wird alsdann in Alkohol gelöst, und durch Natronlauge die Base ausgefällt. Das Condensationsproduct

α' -Phenyl- α -piperonyl-alkidin, $C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CH \cdot C_7H_5O_2$, stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadelchen dar, in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser unlöslich. Schmp. 155°.

$C_{20}H_{15}NO_2$. Ber. C 79.73, H 4.98, N 4.65.

Gef. » 79.91, » 5.16, » 4.25.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 239°. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

$C_{20}H_{15}NO_2 \cdot HCl$. Ber. C 71.11, H 4.74.

Gef. » 70.77, » 5.07.

Das Goldsalz bildet goldgelbe Krystalle und konnte wegen seiner leichten Zersetzlichkeit beim Umkrystallisiren nicht rein dargestellt werden.

Das Platinsalz bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 242°. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

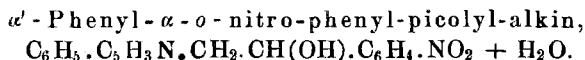
$(C_{20}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.27. Gef. Pt 19.24.

Das Bromadditionsproduct wird wie vorher dargestellt. Der nach dem Abhunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Rückstand wird in heissem, verdünntem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung krystallisiren weisse Nadelchen aus, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmp. 117°. Die Verbrennung des Salzes ergab 62.26 pCt. C und 4.88 pCt. H. Das Dibromid verlangt nur 52.06 pCt. C und 3.25 pCt. H. Tritt aber aus dem Dibromid ein Molekül Bromwasserstoff aus, so erhält man ein Bromproduct, welches 63.16 pCt. C und 3.68 pCt. H enthält. Die gefundenen Analysenergebnisse stehen diesen Zahlen ziemlich nahe, jedenfalls aber erheblich näher als denen für das Dibromid. Die Abscheidung von Bromwasserstoffsäure unter ähnlichen Verhältnissen ist schon früher beobachtet worden. So giebt Dubke¹⁾ einen ganz analogen Fall wie den hier beschriebenen an. Ich glaube daher annehmen zu können, dass auch hier der Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff erfolgt. Leider aber machte die ausserordentlich geringe Ausbeute eine genauere Untersuchung unmöglich.

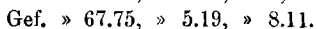
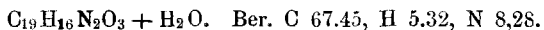
¹⁾ Diese Berichte 27, 82 [1894].

Ueber ein aldolartiges Condensationsproduct zwischen α' -Phenyl- α -methylpyridin und *o*-Nitrobenzaldehyd.

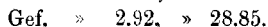
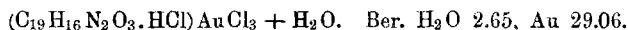
Molekulare Mengen von Basen und Aldehyd wurden 4 Stunden auf 160° erhitzt und der Röhreninhalt wie bei dem Stilbazol behandelt. Das gebildete salzsaure Salz stellt im Gegensatz zu dem des α' -Phenyl- α -*o*-nitrostilbazols kleine, kurze Krystallnadeln dar und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Farbe der Krystalle ist gelb. Aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt, schmilzt das Salz bei 182°. Die durch Natronlauge daraus abgeschiedene Base bildet zunächst einen zähen Teig. Derselbe wird in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung fällt die Base als gelbes Oel aus, das nach einigen Tagen erstarrt. Aus mässig verdünntem Alkohol krystallisirt nun die Base in weissen Nadeln aus, die bei 65° zusammensintern und undeutlich bei 95° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Bei längerem Stehenlassen an der Luft oder im Exsiccator zerfliessen die weissen Krystalle zu einem gelben Oele. Die Analyse der lufttrocknen Nadeln stimmt auf ein Alkin, welches mit einem Molekül Wasser krystallisirt, das



Es scheint daher die Base an der Luft oder im Exsiccator das Krystallwasser abzugeben, sodass die wasserfreie Base ein gelbes Oel darstellen würde. Eine genaue Krystallwasserbestimmung liess sich jedoch nicht ausführen.



Das Goldsalz fällt aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Goldchlorid z. Th. als rothbraunes, bald erstarrendes Oel, z. Th. in Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. Schmp. 175°.



Das Platinsalz stellt orangerothe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln dar. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es mit zwei Molekülen Krystallwasser. Schmp. 156°.

