

Versuche bestätigt. Ich darf daher die Priorität für die Bildung des Tropius aus Tropidin für mich in Anspruch nehmen.

Da inzwischen auch die Synthese des Tropidins Willstätter gelungen ist, so stellt sich die gesammte Atropinsynthese in folgender Weise:

1. Synthese des Glycerins (Faraday, Kolbe, Melsens, Boerhave, Friedel und Silva).
2. Aus Glycerin: Glutarsäure (Berthelot und de Luca, Cahours und Hofmann, Erlenmeyer, Lermantoff und Markownikoff).
3. Glutarsäure in Suberon (C. Brown und Walker, Boussingault).
4. Suberon in Tropidin (Willstätter).
5. Tropidin in Tropin (Ladenburg).
6. Synthese der Tropasäure (Berthelot, Fittig und Tollens, Friedel, Ladenburg und Rügheimer).
7. Aus Tropin und Tropasäure: Atropin (Ladenburg).

181. R. Knick: Ueber *p*-Nitrophenyl- α -Picolylalkin und einige seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

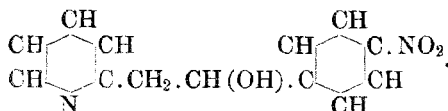
(Eingegangen am 10. März 1902.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geh.-Rath Ladenburg unternahm ich es, α -Picolin mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu condensiren¹⁾.

6 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 5 g α -Picolin vom Sdp. 128—132° und 6 g Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 135—140° 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu beobachten. Das krystallinische, durch Schmieren tiefbraun gefärbte Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst, vom ungelösten, nicht in Reaction getretenen *p*-Nitrobenzaldehyd abfiltrirt, mit Aether ausgeschüttelt, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und aus der hellgelben, klaren Lösung die Base durch Kali abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol er-

¹⁾ K. Feist (diese Berichte 34, 464 [1901]) beschreibt das durch Condensation beider Körper unter Wasseraustritt entstehende *p*-Nitrostilbazol, obgleich er wissen musste, dass hier im Laboratorium in dieser Richtung weiter gearbeitet wird.

hielt ich hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 165°. Der so erhaltene Körper ist das *p*-Nitrophenyl- α -Picolyalkin.



$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 64.0, H 4.9, N 11.5.
 Gef. » 63.7, 63.8, » 5.1, 5.1, » 11.8.

Die Base ist in kaltem wie in warmem Wasser so gut wie unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem sehr leicht löslich. Unlöslich ist sie ferner in Ligroin und Aether, etwas löslich in kochendem Benzol und Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Bei längerem Stehen an der Luft wird sie dunkelgelb und etwas braun. Die Ausbeute ist bei der angegebenen Temperatur die beste: nahezu 50 pCt. der Theorie. Bei höherer Temperatur erhielt ich sehr viel Schmier und auch von 160° an, namentlich bei Zusatz von wenig Wasser, nicht mehr das Alkin, sondern in überwiegender Menge den von Feist (l. c.) dargestellten und charakterisirten Stilbazolkörper. Zur Kennzeichnung des Alkins wurden folgende Verbindungen dargestellt.

Das Platindoppelsalz, $2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisiert aus heisser, wässriger Lösung in schönen, rothgelben Blättchen, die bei 203° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

Ber. Pt 21.8. Gef. Pt 21.6.

Das Golddoppelsalz, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, ein gelber, amorpher Niederschlag, schmilzt bei 105°, wobei es sich schon vorher stark bräunt.

Ber. Au 33.8. Gef. Au 33.7.

Das salzsaure Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$, schwach gelbe Blättchen, aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 215°.

Ber. C 55.6, H 4.6.

Gef. » 55.5, » 4.9.

Das Pikrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, wurde erhalten durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base. Gelbe Nadelchen, aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 182°.

Ber. N 15.1. Gef. N 15.3.

Das Quecksilberdoppelsalz, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$, lange, gelbe Nadeln, aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei 128° beginnt es langsam zu sintern, schwärzt sich und zersetzt sich bei 169°.

Ber. Hg 36.3. Gef. Hg 36.0.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf die in Chloroform gelöste Base erhielt ich das Benzoat, welches aus Alkohol in weissen Nadeln auskrystallisirte. Schmp. 192—193°.

$C_{20}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 69.0, H 4.6.

Gef. » 68.8, » 4.5.

Das Platindoppelsalz der Benzoylverbindung $2C_{20}H_{16}N_2O_4 \cdot 2HCl.PtCl_4$, fällt als amorpher, gelbrother Niederschlag aus. Er zersetzt sich bei 229° .

Ber. Pt 17.6. Gef. Pt 17.4.

Durch Reduction der Nitrogruppe meines Alkins gelangte ich zum *p*-Amido-Phenyl- α -Picolylalkin



Ich reducirte mit Eisen und Salzsäure. 10 g der Base wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 40 g Eisen in kleinen Portionen versetzt, wobei gleichzeitig concentrirte Salzsäure unter häufigem Schütteln hinzugefügt wurde. Es schied sich eine rothgelbe Eisenverbindung aus, die sich bei genügendem Wasserzusatz in der Wärme völlig löste, beim Erkalten aber in schön rothgelben Krystallschüppchen auskrystallisirte. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge versetzt; hierdurch fiel die Base aus, während sich das Eisen als Hydroxyd abschied. Der Niederschlag wurde mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether am Rückflusskühler mehrmals extrahirt, die Lösung abgegossen und der Aether verdampft. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser gelbe Krystalle der Amidobase ab, deren Reinigung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erreicht wurde. Schmp. 135° . In kaltem Wasser ist sie unlöslich, ebenso in heissem Wasser; jedoch zersetzt sie sich bei längerem Kochen allmählich. In Aether, Ligroin, Benzol, Aceton löst sie sich nicht, sehr leicht aber in Alkohol und Chloroform. An der Luft oxydirt sie sich sehr schnell und wird dunkelroth. Aus 10 g der Nitrobase erhielt ich 3 g des reinen Amidokörpers.

$C_{13}H_{14}N_2O$. Ber. C 72.9, H 6.5, N 13.1.

Gef. » 72.5, 72.5, » 6.7, 6.5, » 13.4.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{14}N_2O.HCl$, krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in gelben Nadelchen, die an der Luft langsam roth werden. Bei 190° zersetzt es sich.

Ber. C 62.3, H 5.9, N 11.2.

Gef. » 62.1, » 5.5, » 11.3.

Das Platindoppelsalz fällt als rothgelber, amorpher Niederschlag aus, der sich nicht reinigen lässt und sich bei 195° zersetzt.

Das Pikrat, $C_{13}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist von dunkelgelber Farbe. Bei 198° schmilzt es, bei 202° zersetzt es sich.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{13}H_{14}N_2O.HCl.HgCl_2$, krystallisirt aus Wasser in braungelben Blättchen. Bei 171° beginnt es zu sintern, bei weiterem Erhitzen verkohlt es.

Ber. Hg 38.35. Gef. Hg 38.2.

Durch Oxydation mittels Chromsäure gelang es mir, die im Alkin vorhandene secundäre Alkoholgruppe in eine Carbonylgruppe überzuführen und so das dem *p*-Nitrophenyl- α -Picolylalkin entsprechende Keton darzustellen.

In eine beständig auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 10 g Base in 150 g Eisessig tropft unter fortwährendem Rühren mittels Turbine eine Lösung von 3 g Chromsäure in 4 g Wasser und 20 g Eisessig langsam hinein. Die rothe Farbe der Chromsäure verschwindet momentan beim Eintropfen und macht einer grünen Platz. Nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wird die Flüssigkeit noch kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und dann, wenn die Chromsäure völlig reducirt ist, unter Abkühlung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Es fällt ein dunkelgelber, schmutziger Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung, die etwas mit Aether versetzt wird, schöne, gelbe Krystallblättchen vom Schmp. 160° bildet. Aus 10 g der Base erhalte ich 4 g dieses reinen Körpers, der, wie die Analyse zeigt, die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ besitzt.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 64.5, H 4.1, N 11.6.
Gef. » 64.2, 64.7, » 4.3, 4.3, » 11.8.

In Alkohol löst er sich leicht, schwer in Aether, in Wasser ist er unlöslich.

Das salzsaure Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$, bildet gelbe Blättchen. Schmp. 218° .

Das Platindoppelsalz, $2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in sehr hübschen, langen, rothen Nadeln, die bei 181° schmelzen und sich bei 187° zersetzen.

Ber. Pt 21.9. Gef. Pt 21.6.

Das Pikrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$. Seidenglänzende, gelbe Nadeln. Schmp. 175° .

Ber. N 15.2. Gef. N 15.5.

Das Quecksilberdoppelsalz, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$, ist ein in heissem Wasser lösliches Oel, das beim Erkalten zu Krystallen erstarrt. Schmp. 77° .

Ber. Hg 36.4. Gef. Hg 36.0.

Das Keton reagirt sehr leicht mit Hydroxylamin unter Bildung eines gut krystallisirenden Oxims, dessen Schmelzpunkt bei 152° liegt.

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$.

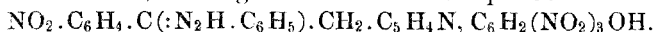
$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. C 60.7, H 4.3, N 16.3.
Gef. » 60.5, 60.4, » 4.1, 4.7, » 16.6.

Das Platindoppelsalz fällt ölig und trübe aus und ist nicht krystallisirt zu erhalten.

Das salzsaure Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$, bildet hellgelbe Nadeln, die sich bei 195° schwärzen und bei 209° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen.

Ber. Cl 12.1. Gef. Cl 11.9.

Das Phenylhydrazon des Ketons wird aus einer alkoholischen Lösung des Ketons durch Phenylhydrazin langsam ausgefällt. Es ist ein wenig beständiger Körper; durch einen geringen Ueberschuss von Phenylhydrazin wird es schon verändert. An der Luft wird es nach wenigen Minuten schwarz, sodass es nicht rein dargestellt werden konnte. Auch seine Salze fallen trübe aus und sind nicht krystallisirt zu erhalten, mit Ausnahme des Pikrates. Dieses krystallisirt aus Wasser in kleinen, dunkelgelben Nadeln. Schmp. 155°.



$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_9$. Ber. C 53.5, H 3.4, N 17.5.

Gef. » 53.1, 53.3, » 3.6, 3.7, » 17.8.

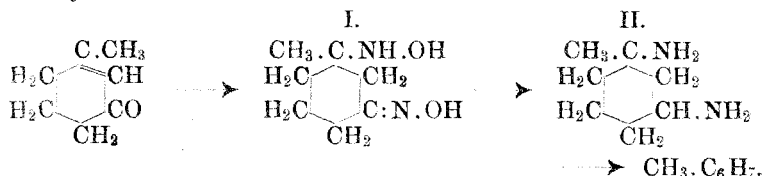
182. C. Harries: Ueber das $\Delta^{1,3}$ -Dihydrotoluol und eine Modification der Wagner'schen Oxydationsregel.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

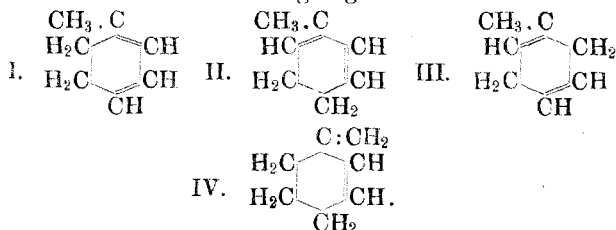
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In einer früheren Abhandlung habe ich eine neue Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe beschrieben, welche darin bestand, dass die Phosphate des Diamins bei der Destillation in Kohlenwasserstoff und Ammoniumphosphat zerfallen.

In der Ausarbeitung dieser Methode habe ich gemeinschaftlich mit E. Atkinson¹⁾ gezeigt, dass das Oxaminooxim (II) des Methylcyclohexenons (I) durch Reduction in ein Diamin (III) umgewandelt werden kann. Das Phosphat dieses Diamins liefert bei der Destillation ein Dihydrotoluol:



Vorausgesetzt, dass dieses Dihydrotoluol einen einheitlichen Körper repräsentirte, konnten, wie damals schon bemerkt wurde, mehrere Formeln für dasselbe in Betracht gezogen werden.



¹⁾ C. Harries, diese Berichte 34, 300 [1901].