

Das Platindoppelsalz: amorphes, gelbes Pulver. In Alkohol schwer löslich. Schmp. 282°, nach Bräunung bei 270°.

Das Quecksilberdoppelsalz: feine, rein gelbe Nadeln. In Salzsäure wenig, in heissem Alkohol leicht löslich. Schmp. 209--210°.

Das Dibromid: büschelförmig verwachsene, kleine, gelbe Tafeln von rhombischem Habitus. Wenig in Alkohol, mehr in bromhaltigem Alkohol löslich. Schmp. 167°.

Bei der Reduction nach Ladenburg, die in der oben beschriebenen Weise erfolgte, wurde beinahe quantitative Ausbeute an *p*-Methyl- α -*p*-methyl-irazolin erzielt. Die aufangs ölige Base wurde beim Ausschütteln mit wenig Aether fest. Aus Alkohol umkristallisiert, wurde sie in spitzen, an der Basis breiten, mikroskopischen Nadeln von schwach grünlicher Farbe erhalten. In Alkohol, Ligroin, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkoblenstoff, Aceton löslich, in Wasser unlöslich. Schmp. 68°.

0.1261 g Sbst.: 0.3965 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

C₁₉H₂₃N. Ber. C 85.94, H 8.75.

Gef. » 85.80, » 8.78.

Analysirte Salze:

Salzsäures Salz: grün-gelbe Nadeln. In Alkohol und Salzsäure löslich. Schmp. 232°. Vorher Braufärbung.

Platindoppelsalz: amorphes, gelbes Pulver. In üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Schmp. 224°. Vorher Braufärbung.

Benzoylderivat: Nach Schotten-Baumann aus Benzoylchlorid und *p*-Methyl- α -*p*-methylirazolin. In Alkohol und Aether löslich. Schmp. 75°.

636. G. Langer: Ueber Condensation von Aldehydcollidin und α,γ -Lutidin mit Aldehyden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

5 g Aldehydcollidin wurden mit der molekularen Menge *p*-Toluylaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink 16 Stunden im Einschmelzrohr auf 210° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgewaschen, auf einem Thonteiler abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert. Die Base krySTALLisiert in schönen, weissen Nadeln. Schmp. 94°.

Das *p*-Methyl-*p*'-äthyl- α -stilbazol ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, etwas schwerer in Ligroin, Benzol, Amylalkohol.

0.1321 g Sbst.: 0.4159 g CO₂, 0.0921 g H₂O.
 $C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.10, H 7.62.
 Gef. » 85.87, » 7.74.

Salzaures Salz. Das Salz wurde zunächst als amorphe, gelbe Masse erhalten. Mit Alkohol aufgenommen und mit Aether aus der Lösung gefällt, erhielt man es in kleinen, gelben Nadelchen.

0.1764 g Sbst.: 0.4624 g CO₂, 0.1122 g H₂O.
 $C_{16}H_{17}N \cdot HCl$. Ber. C 74.20, H 6.95.
 Gef. » 74.49, » 7.01.

Das Quecksilberdoppelsalz wurde in schwach gelb gefärbten Nadelchen erhalten. Schmp. 227°.

0.1918 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.0628 g H₂O.
 $C_{16}H_{17}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Ber. C 36.29, H 3.41.
 Gef. » 36.04, » 3.63.

Das Pikrat der Base krystallisiert in gelben Nadeln. Die Analyse ergab einen zu geringen Stickstoffgehalt. Schmp. 201—202°.

Das Platindoppelsalz ist röthlich-gelb, aus salzaurem Alkohol fällt es in kleinen Nadelchen aus.

0.1045 g Sbst.: 0.0239 g Pt.
 $(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.71. Gef. Pt 22.88.

Das Jodmethylat der Base entstand beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl. Lange, hellgelbe Nadeln. Schmp. 212°.

Wegen seiner leichten Zersetzung konnte es nicht analysirt werden.

Das Jodäthylat bildet sich beim Erhitzen molekularer Mengen der Base mit Jodäthyl im Einschmelzrohr auf 110°. Goldgelbe Nadeln. Schmp. 233°.

0.1207 g Sbst.: 0.2536 g CO₂, 0.0647 g H₂O.
 $C_{16}H_{17}N \cdot C_2H_5J$. Ber. C 57.02, H 5.81.
 Gef. » 57.30, » 5.96.

p-Methyl-*β*'-äthyl-*α*-stilbazolin.

Durch Aufnahme von 8 Atomen Wasserstoff musste das *p*-Methyl-*β*'-äthyl-*α*-stilbazol in das entsprechende *α*-Stilbazolin übergeführt werden können. Zu diesem Zweck wurden 5 g der Base der Ladenburg'schen Reductionsmethode mittels Natrium und Alkohol unterworfen. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Es schied sich an der Oberfläche ein gelbes Oel ab, das in Aether aufgenommen, mit Kali getrocknet und im Vacuum destillirt wurde. Die Base ging bei 14 mm Druck und 202—203° über. Sie ist eine wasserhelle Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch.

0.1647 g Sbst.: 0.5015 g CO₂, 0.1625 g H₂O.
 $C_{16}H_{25}N$. Ber. C 83.11, H 10.83.
 Gef. » 83.10, » 10.96.

Salze der Base konnten leider nicht analysirt werden, da sie nur als zähe Massen erhalten wurden.

Dihydro-*p*-Methyl-*p'*-äthyl-*α*-stilbazol.

Um eine Addition von 2 Atomen Wasserstoff an das *p*-Methyl-*p'*-äthyl-*α*-stilbazol zu erreichen, erhitzte man 5 g der Base mit 25 g bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure eine Stunde lang im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. Das entstandene Perjodid der neuen Base wurde nun mit Kali zerlegt; die neue Base mit Aether aufgenommen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Die Base ging bei 198° und 18 mm Druck wasserhell über.

0.1302 g Sbst.: 0.4065 g CO₂, 0.1009 g H₂O.
 $C_{16}H_{19}N$. Ber. C 85.33, H 8.44.
 Gef. » 85.15, » 8.57.

Das salzaure Salz der reducierten Base fällt aus der salzauren, alkoholischen Lösung in gelben Nadelchen aus. Schmp. 42°.

0.1246 g Sbst.: 0.3365 g CO₂, 0.0835 g H₂O.
 $C_{16}H_{19}N \cdot HCl$. Ber. C 73.56, H 7.66.
 Gef. » 73.82, » 7.57.

Das Platindoppelsalz krystallisiert in rotgelben, kleinen Nadeln. Schmp. 156—157°.

0.1061 g Sbst.: 0.0289 g Pt. — 0.1791 g Sbst.: 0.294 g CO₂, 0.0807 g H₂O.
 Ber. C 44.76, H 4.67, Pt 22.73.
 Gef. » 44.76, » 5.00, » 22.55.

Condensation von α,γ -Lutidin mit *p*-Toluylaldehyd.

10 g α,γ -Lutidin wurden mit 9 g *p*-Toluylaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 180—190° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgewaschen, in Filterpapier tüchtig ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei ergab es sich, dass neben dem schwer löslichen, reichlich entstandenen Stilbazolkörper sich noch ein zweiter, sehr leicht löslicher Körper gebildet hatte; wie sich später erwies, war auch der Alkinkörper entstanden.

p, γ -Dimethyl-stilbazol ist in Alkohol, Aceton und Benzol sehr schwer löslich; leichter löst sich die Base in Amylalkohol. Schmp. 202°.

0.1350 g Sbst.: 0.4279 g CO₂, 0.0858 g H₂O.
 $C_{15}H_{15}N$. Ber. C 86.12, H 7.13.
 Gef. • 86.42, • 6.89.

Das Quecksilberdoppelsalz erhält man auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzauren Lösung der Base als schwer lösliches, krystallinisches Pulver. Schmp. 160°.

0.1342 g Sbst.: 0.1705 g CO₂, 0.0346 g H₂O.
 $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl) \cdot HgCl_2$. Ber. C 34.33, H 3.04.
 Gef. » 34.65, » 2.97.

Das Golddoppelsalz krystallisiert in kleinen, goldgelben Nadelchen. Schmp. 170°.

0.3040 g Sbst.: 0.1089 g Au.

$(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)AuCl_3$. Ber. Au 35.88. Gef. Au 35.82.

Das Platindoppelsalz ist schwer löslich, aus salzaurem Wasser fällt es als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Schmp. 208°.

0.2881 g Sbst.: 0.0688 g Pt.

$(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.55. Gef. Pt 23.64.

Das bromwasserstoffsaure Salz, welches auf den Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur Base entsteht, krystallisiert in gelben Blättchen. Schmp. 115°.

0.1344 g Sbst.: 0.3051 g CO_2 , 0.0713 g H_2O .

$C_{15}H_{15}N \cdot HBr$. Ber. C 62.08, H 5.59.

Gef. » 61.91, » 5.89.

Dihydro-*p*,*γ*-Dimethyl-stilbazol.

5 g des *p*,*γ*-Dimethylstilbazols wurden mit 25 g Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 170° erhitzt. Der Röhreninhalt bildete eine tiefschwarze Masse, die mit Kalilauge erwärmt wurde. Die sich abscheidende Base wurde mit Aether aufgenommen und aus diesem mit Salzsäure gefällt. Sie bildet eine feste, krystallinische Masse. Aus Alkohol krystallisiert sie in glänzend weissen Blättchen. Schmp. 103°.

0.1607 g Sbst.: 0.5052 g CO_2 , 0.1194 g H_2O .

$C_{15}H_{17}N$. Ber. C 85.55, H 8.06.

Gef. » 85.74, » 8.25.

Das Platindoppelsalz der Base krystallisiert in rothgelben Nadelchen. Schmp. 168°.

0.2891 g Sbst.: 0.0659 g Pt.

$(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.89. Gef. Pt 22.79.

Das Golddoppelsalz fällt als gelbes Oel, das bald zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Schmp. 142°.

0.3040 g Sbst.: 0.1089 g Au.

$C_{15}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 35.61. Gef. Au 35.82.

p,*γ*-Dimethyl-stilbazolin, $C_{15}H_{23}N$.

10 g des *p*,*γ*-Dimethylstilbazols wurden mit Natrium und Alkohol reducirt. Auf Zusatz von Wasser nach beendeter Reaction schied sich ein weisser Körper ab, der sich als das Ausgangsmaterial erwies. Nach dem Abdestilliren des Alkohols schied sich an der Oberfläche die reducirete Base als gelbes Oel aus. Wegen der geringen Menge konnte dasselbe leider nicht destillirt und analysirt werden.

Das Platindoppelsalz der reducierten Base wird als rothgelbes Krystallpulver erhalten. Schmp. 104—105°.

0.1778 g Sbst.: 0.0419 g Pt. — 0.1633 g Sbst.: 0.2569 g CO₂, 0.0848 g H₂O.
 $(C_{15}H_{23}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 42.65, H 5.69, Pt 23.10.
 Gef. » 42.91, » 5.77, » 23.03.

γ-Methyl-picolyl-*p*-toluyl-alkin, C₁₅H₁₇NO.

Bei der Condensation von *α,γ*-Lutidin mit *p*-Toluylaldehyd war neben dem *p,γ* Dimethylstilbazol noch ein zweiter Körper gefunden worden, der sich durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol von dem Ersteren trennen liess. Der Körper erwies sich als das *γ*-Methyl-picolyl-*p*-toluylalkin. Seiner überaus leichten Löslichkeit wegen konnte er krystallinisch nicht erhalten werden. Schmp. 64°.

0.1184 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0787 g H₂O.
 $C_{15}H_{17}NO$. Ber. C 79.30, H 7.49.
 Gef. » 79.65, » 7.38.

Das Quecksilberdoppelsalz wurde als feinkörniges, gelbes Pulver gewonnen. Schmp. 197°.

0.1480 g Sbst.: 0.1860 g CO₂, 0.0455 g H₂O.
 $(C_{15}H_{17}ON \cdot HCl)HgCl_2$. Ber. C 33.7, H 3.36.
 Gef. » 34.2, » 3.41.

Das Platindoppelsalz fällt als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Schmp. 181°.

0.1833 g Sbst.: 0.0419 g Pt.
 $(C_{15}H_{17}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.59. Gef. Pt 22.8.

α,γ-Lutidin und Phtalsäureanhydrid.

10 g *α,γ*-Lutidin wurden mit 15 g Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Chlorzink in einem mit Aufsteigrohr versehenen Kölbenchen auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Salzsäure ausgekocht und das entstandene rothe Pulver aus Amylalkohol mehrmals umkrystallisiert. Das Phtalon wurde als goldgelbes Krystallpulver erhalten. Schmp. 262°.

0.1266 g Sbst.: 0.3563 g CO₂, 0.0591 g H₂O.
 $C_{15}H_{11}NO_2$. Ber. C 75.95, H 4.64.
 Gef. » 75.56, » 4.91.

α,γ-Lutidin und Formaldehyd.

Otto Engel (Diss., Breslau 1900) hat bereits die Einwirkung von Formaldehyd auf *α,γ*-Lutidin untersucht und ist dabei zu dem *α,γ*-Lutidylalkin gelangt. Ein Versuch meinerseits, zwei Moleküle Formaldehyd anzulagern, missglückte.

Zunächst wurden 10 g *α,γ*-Lutidin mit der doppelten molekularen Menge Formaldehyd 10 Stunden auf 135—140° erhitzt. Das Reactionsproduct erwies sich als nichts anderes als das Engel'sche *α,γ*-Lutidyl-

alkin. Auch der Versuch, auf diese Base nochmals Formaldehyd einwirken zu lassen, führte zu einem negativen Resultat. Beim Erhitzen der oben angegebenen Mengen in der Wasserbombe (48 Stunden lang) fand überhaupt keine Einwirkung statt; es konnte das Ausgangsmaterial beinahe quantitativ zurückgewonnen werden. Eine Anlagerung des Aldehyds auch an die in γ -Stellung befindliche Methylgruppe scheint also nicht möglich zu sein.

637. Martin Hoffmann: Condensationsen von *o*-Methyl-chinaldin mit einigen Aldehyden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Condensationsreactionen von Picolin und Chinaldin, Dimethyl-pyridinen, Dimethyl-chinolinen, Methyl-phenyl-Pyridinen und Chinolinen mit verschiedenen Aldehyden sind schon eingehend behandelt worden. Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg stellte ich die Einwirkung verschiedener Aldehyde auf ein sowohl im Benzol- als auch im Pyridin-Kern methylirtes Chinolin, das *o*-Methylchinaldin, fest. Das zu den Versuchen verwendete *o*-Methylchinaldin wurde nach den Angaben Döbner und v. Miller's¹⁾ dargestellt.

Condensation von *o*-Methyl-chinaldin mit Benzaldehyd.

8 g Benzaldehyd wurden mit 10 g *o*-Methylchinaldin im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 150—155° erhitzt. Das dunkelbraune, syrpartige Reactionsproduct wurde mit heißer, verdünnter Salzsäure behandelt. Das beim Erkalten auskristallisirende salzaure Salz wurde zur Abscheidung der Base in Alkohol gelöst, mit festem Kali versetzt und mit Wasser verdünnt. Die Base, die sich in schmutzig-grauen Flocken abschied, wurde in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Thierköhle gekocht und filtrirt. Beim langsamen Abdunstenlassen des Alkohols krystallisiert die Base in weissen, durchsichtigen, sechsseitigen Blättchen aus. Schmp. 72°. Löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig.

0.1218 g Sbst.: 0.4020 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 6.92 ccm N (15°, 745 mm).

C₁₈H₁₅N. Ber. C 88.11, H 6.17, N 5.73.
Gef. » 87.87, • 6.43, ▲ 6.30.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2465 [1883].