

Dabei schied sich die Bisulfitverbindung als krystallinische, weisse Masse ab. Dieselbe wurde abfiltrirt, abgepresst und wieder mit kohlen-saurem Alkali zerlegt. Dann wurde der Aldehyd nochmals mit Wasser-dämpfen destillirt und schliesslich fractionirt. Er siedet bei 223—225°. Er ist ein wie Benzaldehyd riechendes, farbloses Oel, das sich an der Luft etwas gelblich färbt.

Es wird noch beabsichtigt, aus dem Xylobenzylamin das Senföl und die Harnstoffderivate darzustellen.

566. Gottfr. Plath: Ueber β' -Aethyl- α -Stilbazol und einige seiner Derivate.

(Aus dem chemischen Institut zu Kiel.)

[Eingegangen am 1. November.]

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die Reaction zwischen Aldehyden und Pyridinabkömmlingen, durch welche es gelungen war, das Coniin, das erste Alkaloid synthetisch darzustellen¹⁾, und welche zu noch zahlreichen anderen Körpern²⁾ geführt hatte, weiter verfolgt, und habe die Einwirkung von Benzaldehyd auf Aldehydcollidin, nämlich das β' -Aethyl- α -Methylpyridin, näher untersucht. Das Collidin wurde nach der von Dürkopf³⁾ angegebenen Methode aus einem Molekül Paraldehyd und einem Molekül Aldehydammoniak dargestellt, mit dem Unterschiede, dass die Temperatur nicht auf 200°,⁴⁾ wie Dürkopf angiebt, sondern auf 220° gehalten, und dass ausserdem ein Autoclav benutzt wurde. Das Reactionsproduct zeigt sich dabei weniger dunkel gefärbt als in Röhren, auch ist das abgespaltene Wasser deutlich sichtbar. Der Autoclaveninhalt wurde zunächst sauer gemacht und mit Aether der grösste Theil der Kohlenwasserstoffe extrahirt, sowie auch der nicht in Reaction getretene Paraldehyd entfernt. Der Rest der Kohlenwasserstoffe verflüchtigt sich beim Einengen auf

1) Ladenburg, diese Berichte XIX, 439, 2578.

2) Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 513; Traub, diese Berichte XVI, 297, 878, 1082; Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 1086, 2604; von Miller und Spady, diese Berichte XVIII, 3402; Einhorn, diese Berichte XVIII, 3465; Bulach, diese Berichte XX, 2046; Srpek, diese Berichte XX, 2044.

3) Dürkopf, diese Berichte XX, 444.

4) Nach privater Mittheilung und Schlaugk, Inaug.-Diss., S. 9.

dem Dampfbade. Nachdem alkalisch gemacht war, wurde die Rohbase mit gespanntem Wasserdampf aus der Kupferblase abdestillirt; sie geht dabei bräunlich über. Nachdem abermals sauer gemacht und eingengt worden war, wurde die Base nach ihrer Abscheidung mit Kali über Thierkohle mit Wasserdampf destillirt, wobei sie ganz farblos erhalten wird. Nach dem Trocknen wurde fractionirt und dabei folgendermaassen getrennt: bis 160° , $160-169^{\circ}$, $169-174^{\circ}$, $174-177^{\circ}$, $177-182^{\circ}$, $182-190^{\circ}$, über 190° . Neben der Fraction bis 160° sammelt sich fast Alles in der Fraction $174-177^{\circ}$ an, so dass diese weiter benutzt wurde. Es konnten 58.13 pCt. reines Collidin von der Rohbase erhalten werden, während beim Arbeiten in Röhren nur etwa 50 pCt. Collidin ($174-177^{\circ}$) entstehen.

Der zur Verwendung kommende Benzaldehyd wurde vorher getrocknet und destillirt.

Darstellung des β' -Aethyl- α -Stilbazols.

Da das Aldehydcollidin eine Methylgruppe in der α -Stellung hat, so durfte man annehmen, dass auch zwischen ihm und dem Benzaldehyd eine ähnliche Umsetzung stattfinden würde, wie bei α -Picolin und dem erwähnten Aldehyd. Es war zu vermuthen, dass nach der Gleichung $C_8H_{11}N + C_7H_6O = C_{15}H_{15}N + H_2O$ eine Base $C_{15}H_{15}N$ entstehe, welche neben der Aethylgruppe in β' -Stellung die Gruppe $CH:CH.C_6H_5$ in der α -Stellung haben würde. Diese Vermuthung hat sich durchaus bestätigt.

Um diese Base, β' -Aethyl- α -Stilbazol, darzustellen, wurden je 10 g Collidin mit 9 g Benzaldehyd und 0.4 g Zinkchlorid in Röhren eingeschmolzen und 6 Stunden auf $220-222^{\circ}$ erhitzt. Trotzdem der Inhalt bei dieser Temperatur braun und syrupös wird, ist es doch nicht rathsam, niedriger zu erhitzen: die Reaction tritt dann nur sehr theilweise ein, und man erhält viel unverändertes Collidin zurück. Das abgespaltene Wasser ist in Form eines Tropfens deutlich sichtbar. Der Inhalt von je 5 Röhren mit zusammen 50 g Collidin wurde mit Salzsäure in einen Kolben gespült und mit überhitztem Wasserdampf in saurer Lösung der Benzaldehyd abgetrieben. Es ist vortheilhaft, überhitzten Dampf zu nehmen, da dann ein grosser Theil der Kohlenwasserstoffe ebenfalls schon mit fortgeht. Der Kolbeninhalt wurde dann alkalisch gemacht und mit gewöhnlichem Wasserdampf das Collidin abgetrieben. Sobald das Destillat anfängt, trübe zu werden, wechselt man die Vorlage und überhitzt nun die Wasserdämpfe recht stark, da die Base nur äusserst schwer übergeht. Praktischer ist es aber, bei diesem Punkt die Destillation zu unterbrechen und die Base, welche sich trotz der Unreinheit in fester Form beim Abkühlen ausscheidet, zu sammeln, und dann mit Wasser und

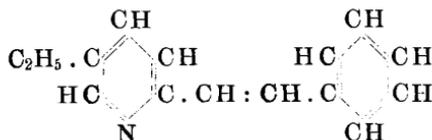
wenig Natron aus einem Kolben mit überhitzten Wasserdämpfen abzudestilliren. Man kann so täglich 10 Liter Destillat mit 5 g Rohbase erhalten. Die Base geht also drei mal so schwer über, wie das Stilbazol, welches nach den Angaben von Baurath ¹⁾ bei der Destillation im Liter 1½ g Base liefert. Nach 50stündigem Destilliren waren 25 g trockene Base übergegangen, während bei weiterem 15stündigen Destilliren noch 7.25 g Base erhalten werden konnten. Diese 32.25 g Base aus 50 g Collidin entsprechen einer Ausbeute von 64.5 pCt. vom angewandten Collidin oder 37.3 pCt. von der Theorie.

Da diese Methode, die Base mit Wasserdampf überzutreiben, fast an der Grenze der Möglichkeit liegt, so wurde die Reinigung in der Weise versucht, dass das salzsaure Salz mit Aether ausgezogen wurde; doch blieb die Lösung dunkelroth und die zurückgewonnene Base braun. Auch die Reinigung der Base durch Destillation führt nicht zum Ziel, da keine Grenze zwischen den Siedepunkten der Base und den Verunreinigungen bemerkbar ist. Es blieb also nichts weiter als die Destillation mit Dampf über, um so mehr, weil dadurch die Base fast weiss und nahezu rein erhalten wird. Sie wird meistens schon im Kühler fest und lässt sich durch Abstellen des Wassers daraus entfernen. Ein Theil der Base geht als Oel über, so dass das Destillat immer trübe ist. Nach 24stündigem Stehen der Kolben ist aber alles Oel erstarrt, und man erhält beim Abfiltriren der Base ein nahezu basenfreies Filtrat.

Die Base ist krystallinisch und bildet beim Erstarren im Destillat zierliche Rosetten neben zarten, feinen Nadelchen, welche letztere wahrscheinlich aus den kleinen Oeltröpfchen hervorgegangen sind. Aus Alkohol lässt sie sich umkrystallisiren und bildet dann glänzende weisse Tafeln, die das Ansehen von Naphtalin haben. Durch folgende Analysen wird die Reinheit der Substanz erwiesen:

Berechnet		Gefunden		
für C ₁₅ H ₁₅ N		I.	II.	III.
C	86.14	85.81	86.26	— pCt.
H	7.18	7.40	7.39	— „
N	6.70	—	—	6.96 „

Es kommt der Base die Constitution



zu. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 58.5° in Roth's Apparat.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, S. 19.

Aus einem ganz niedrigen Kölbchen lässt sich die Base destilliren; der Siedepunkt (uncorr.) liegt bei 344° , der corrigirte, für Quecksilberfaden ganz in Dampf, berechnet sich zu 356.5° bei $B = 768.2$ mm. Sie geht beim Destilliren fast weiss über und ist für alle weiteren Reactionen rein genug. Im Kölbchen bleibt nur ein ganz geringer theeriger Rückstand.

Ganz weiss und rein erhält man die Base durch Umkrystallisiren aus Alkohol, den man am besten, um die Löslichkeit herabzusetzen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Sollte beim Erkalten die zuerst immer ölig ausfallende Base nicht erstarren, so kann dies durch ein hineingebrachtes Kryställchen bewirkt werden. Sie krystallisirt blättrig.

In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton leicht löslich. Chloroform zeichnet sich durch besonders grosse Lösungsfähigkeit aus; 1 ccm Chloroform löst über 1 g Base. In Ligroin (unter 100°) ist die Base schwer löslich. Man erhält sie daraus in derben Krystallen, deren krystallographische Bestimmung leider aber noch aussteht.

Der Geruch der Base ist ihr eigenthümlich, etwas süsslich, und tritt eigentlich nur beim Erwärmen hervor. Gegen Lakmus ist die Base nicht reagirfähig, weder im feuchten noch im trockenen Zustand. Auch in alkoholischer Lösung zeigt sie keine Blaufärbung. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig, wenn auch sehr schwer. Sie lässt sich aber in offener Schale auf dem Wasserbade ohne Verlust trocknen. Es mag dabei bemerkt werden, dass die geschmolzene Base sehr hartnäckig die Wassertropfen umschliesst, so dass es zum Trocknen zweckmässig ist, die abfiltrirte Base an einem warmen Ort erst ganz lufttrocken werden zu lassen.

Aus ihren Salzen wird sie durch die Alkalien, sowie durch Barytwasser wieder abgeschieden. In der Kälte resultirt dabei ein Krystallpulver, in der Siedhitze sammelt sie sich als Oelschicht oben auf und erstarrt dann zu hübschen Krystallrosetten.

Im reinen, wasserfreien Zustand zeigt die Base vielfach den Zustand der Uberschmelzung. Sowohl kleine Mengen, die zwecks Analyse auf dem Uhrglas getrocknet waren, wie auch grössere destillirte Mengen im Reagensrohr blieben oft, wenn sie ruhig standen, noch flüssig, selbst wenn sie völlig abgekühlt waren. Bringt man dann aber eine Spur eines Krystalles hinein, oder berührt man bei kleinen Mengen die Flüssigkeit mit einem Glasstab, so schiessen sehr schnell die Krystalle an und bilden sternförmige Aggregate von Nadeln. Bei Portionen von 3—4 g an fühlt man dabei sehr deutlich die frei werdende latente Wärme.

Salze des β' -Aethyl- α -Stilbazols.

Von Salzen der Base wurden folgende dargestellt:

1. Salzsaures Salz.

Das β' -Aethyl- α -Stilbazol löst sich leicht in Salzsäure. Bei Anwendung von reiner, aus Alkohol umkrystallisirter Base ist die Lösung farblos, hingegen hat sie eine etwas grünliche Farbe, wenn man von Base ausgeht, die nach dem Trocknen nur destillirt wurde. Es rührt dies jedenfalls von ganz geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen her, die der Base hartnäckig anhaften, und es stimmt diese Beobachtung mit derjenigen von Baurath ¹⁾ beim α -Stilbazol gemachten überein. Es wurden die verschiedensten Versuche gemacht, das Salz im krystallinischen Zustand zu erhalten. Selbst bei Anwendung von ganz reiner Base gelang es nicht, das Salz zur Krystallisation zu bringen. Auch längeres Stehen unter dem Exsiccator und Reiben mit einem Glasstab führte nicht zum Ziel. Schliesslich wurde der zähe Syrup mit Benzol am Rückflusskühler gekocht, wobei derselbe unter dem Lösungsmittel schmilzt und sich deshalb nur sehr langsam löst. Man filtrirt heiss, und aus dieser Lösung scheidet sich das Salz zunächst in Form eines Oeles ab, das aber nach kurzer Zeit zu Nadeln erstarrt. Das Benzol ist in Folge der in Lösung gebliebenen Verunreinigungen etwas grünlich gefärbt, während das Salz nach nur zweimaligem Umkrystallisiren weiss resultirt. Die Analysen stimmen auf die gewünschte Verbindung.

Ber. für C ₁₅ H ₁₅ NHCl		Gefunden	
		I.	II.
C	73.31	—	73.14 pCt.
H	6.51	—	6.78 »
Cl	14.45	14.57	— »

Der Schmelzpunkt des getrockneten reinen Salzes liegt bei 193°; bei 191° fängt es an zusammenzusintern.

2. Platindoppelsalz.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid fällt sofort ein pulverig-krystallinischer Niederschlag aus. Da das Salz in kaltem Wasser ganz unlöslich ist, so giebt man am besten zu der ganz verdünnten, heissen salzsauren Lösung die nöthige Menge Platinchlorid und lässt dann erkalten. Das Salz krystallisirt dann quantitativ in kleinen schön glänzenden Nadelchen aus, die mit kaltem Wasser gewaschen und dann im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet wurden. Die Analysen stimmen auf eine Doppelverbindung mit zwei Molekülen Krystallwasser.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 818.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
für $(C_{15}H_{15}NHCl)_2PtCl_4, 2H_2O$			
C	41.69	41.67	— pCt.
H	4.17	4.33	— »
Pt	22.52	—	22.52 »

Noch schönere, bis 5 mm lange, prachtvoll glänzende Nadeln erhält man, wenn man das Salz noch einmal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Eine Platinbestimmung dieses Salzes gab 22.68 pCt. Platin. Das Salz verliert sehr leicht etwas von dem Krystallwasser. Platinbestimmungen von Substanz, die bei 100° getrocknet war, sowie von solcher, die längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, ergaben ungenügende, stets etwas zu hohe Zahlen. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 188° unter Gasentwicklung.

3. Golddoppelsalz.

Es wird ähnlich wie das Platinsalz erhalten, indem man Goldchlorid zu der verdünnten heissen Lösung des salzsauren Salzes setzt. Beim Erkalten fällt das Salz erst ölig aus, erstarrt aber dann zu äusserst feinen, langen glanzlosen Nadeln, die dicht verfilzt sind. Das Salz lässt sich mit kaltem Wasser waschen, da es darin unlöslich ist. Die Analysen ergaben die Formel $C_{15}H_{15}NHCl, AuCl_3$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
für $C_{15}H_{15}NHCl, AuCl_3$			
C	32.83	32.61	— pCt.
H	2.92	3.25	— »
Au	35.79	—	35.85 »

Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 168°. Es bräunt sich etwas, schmilzt aber glatt und ohne Zersetzung.

4. Zinnchlorürdoppelsalz.

Man erhält dasselbe in Form kleiner undeutlicher Nadeln, wenn man Zinnchlorür zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorids giebt. Aus heissem salzsäurehaltigem Wasser kann es, allerdings nicht ohne ziemlichen Verlust umkrystallisiert werden; es stellt dann weiche, alabasterweisse Nadeln dar, die unter dem Mikroskop wie Glaswatte aussehen. Bei 245.5—246° schmilzt das Salz. Eine Zinnbestimmung, welche 24.11 pCt. Zinn ergab, lässt auf die Formel $C_{15}H_{15}NHCl, SnCl_2, 3H_2O$ schliessen, da dieses Salz 24.16 pCt. Zinn enthält.

5. Quecksilberdoppelsalz.

Setzt man Quecksilberchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes der Base, so fällt sofort ein käsiger, weisser Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als aus äusserst feinen, sternförmig

gruppirten Nadeln bestehend erweist. Man krystallisirt aus heissem salzsäurehaltigem Wasser um, und erhält das Salz dann in prachtvollen langen, glänzenden Nadeln. Bei Anwendung von reiner, aus Alkohol umkrystallisirter Base ist das Salz weiss; geht man aber von nur destillirter Base aus, so hat das Salz einen Stich ins Grünliche, der aber nach 2—3 maligem Umkrystallisiren verschwindet. Die Analysen weisen auf die Formel $C_{15}H_{15}NHCl, HgCl_2$.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{15}H_{15}NHCl, HgCl_2$	I.	II.	
C	34.85	35.16	—	pCt.
H	3.10	3.33	—	»
Hg	38.73	—	38.91	»

Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz wurde zu 196° bestimmt.

6. Pikrat.

Eine 0.65 procentige Lösung von Pikrinsäure erzeugt mit dem salzsauren Salz der Base einen gelben, flockigen Niederschlag, der aus kleinen Conglomeraten von zierlichen Nadelchen besteht. Das Salz lässt sich bequem aus Alkohol umkrystallisiren; man erhält kurze, derbe Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser erhält man schönere, lange, seidenartig glänzende Nadeln von intensiv gelber Farbe.

Wie die meisten Pikrate, neigt auch dieses Salz dazu, bei den Analysen plötzlich und unvollständig zu verbrennen. Die Zahlen stimmen auf die Formel $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_2OH \cdot (NO_2)_3$	I.	II.	
C	57.53	57.38	—	pCt.
H	4.11	4.19	—	»
N	12.78	—	12.99	»

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 203°.

7. Weitere Salze.

Das Molybdat ist ziemlich leicht löslich. Es fällt in concentrirten Lösungen als weisses Pulver aus, das aber beim Umkrystallisiren nur als Oel erhalten werden kann. Beim einfachen Ausfällen ist es nicht analysenrein.

Das Chromat fällt beim Versetzen von salzsaurem Salz mit Kaliumbichromat als gelber, amorpher Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren ebenfalls ölig ist.

Das Jodkadmiumdoppelsalz entsteht beim Vermischen von Jodkadmium-Jodkaliumlösung mit salzsaurem Salz. Es ist ein gelbes Pulver, das sich beim Schütteln des Glases zu einem Harz zusammen-

ballt. Kocht man denselben mit Wasser, so löst sich etwas, denn aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich gelbliche Flocken ab, die unter dem Mikroskop kleine, sehr zierliche, büschelförmig verzweigte Nadelchen des Doppelsalzes darstellen.

Auch ein Perjodid kann erhalten werden, doch ist es wohl nur im frisch umkrystallisirten, feuchten Zustand rein. Interessant ist die Verbindung wegen ihres Farbenwechsels. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Jod-Jodkalium, so fällt ein amorpher, brauner Niederschlag aus. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und dann heisses Wasser bis zur dauernden Trübung zugegeben. Diese ist braun und scheint ölig zu sein, doch krystallisirt das Salz nach einigen Stunden in prachtvollen, grünschimmernden Nadeln aus, die vollkommen das Ansehen von in Wasser aufgeschlemmtem Herapatit haben. Die überstehende Flüssigkeit ist klar und hat eine dunkelrothe Farbe.

Nach dem Absaugen erscheinen die Krystalle ebenso wie das Perjodid von Stilbazol¹⁾ blau, in der Durchsicht unter dem Mikroskop roth. Doch schon während des Trocknens an der Luft zerfallen dieselben, dunsten Jod ab und nehmen wieder die ursprüngliche braune Farbe an. Es gelang nicht, Analysen mit gut stimmenden Zahlen zu erhalten, woraus man wohl schliessen darf, dass das Perjodid im trockenen Zustand nicht haltbar ist.

Darstellung von Dihydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol.

Nach dem Vorgange von Limpricht und Schwanert²⁾, die aus Stilben mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure durch Auflösung der doppelten Bindung und Addition von zwei Wasserstoffatomen das Dibenzyl erhielten, wurde auch beim β' -Aethyl- α -Stilbazol diese Anlagerung versucht. Zu dem Zweck wurden je 1 g Base und 5 g concentrirte Jodwasserstoffsäure in Röhren 2 Stunden auf 160—165° erhitzt. Beim Oeffnen zeigten die Röhren einen negativen Druck. Der Inhalt ist flüssig und besteht aus zwei deutlich getrennten Schichten; unten ein grünschillerndes Oel, wohl das mit Jod gemengte Jodid der Base oder das Perjodid selbst, oben eine rothweinfarbige Schicht von wässriger Jodwasserstoffsäure. Verkohlung trat nicht ein. Der Inhalt wurde mit Wasser in einen Kolben gespült, und durch gasförmige schweflige Säure in der Siedehitze das Perjodid zersetzt. Das entstehende ölige Jodid braucht ziemlich viel Wasser zur vollständigen Lösung. Man schüttelt dann in saurer Lösung zwei- bis dreimal mit Aether aus und erhält beim nachherigen Versetzen mit Alkali ein farbloses Oel. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt und in dieser Lösung mit

¹⁾ Diese Berichte XXI, 820.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 334.

	Berechnet	Gefunden		
	für $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl$	I.	II.	
C	43.30	43.34	—	pCt.
H	4.33	4.59	—	»
Pt	23.37	—	23.32	»

Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes liegt bei 168° .

3. Quecksilberdoppelsalz.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid entsteht ein, im ersten Augenblick ölig, dann aber fast momentan erstarrender Niederschlag. Derselbe bildet unter dem Mikroskop filzartige Conglomerate überaus feiner Nadelchen, die aus ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurden. Es bildet sich dann ein Doppelsalz von seltener Schönheit. Von der Oberfläche abwärts und umgekehrt vom Boden herauf schiessen glänzend weisse, lange Nadeln an, von denen einige eine Länge von über 6 cm erreichen. In der Mutterlauge sind die Krystalle weich, nach dem Trocknen spröde. Die Analysen ergaben die Formel $C_{15}H_{17}NHClHgCl_2$.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{15}H_{17}N \cdot HCl, HgCl_2$	I.	II.	
C	34.72	34.73	—	pCt.
H	3.47	3.79	—	»
Hg	38.58	—	38.34	»

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 136.5° .

4. Pikrat.

Dasselbe scheidet sich beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Pikrinsäure in Form kleiner gelber Sternchen ab; es ist in Wasser schwer löslich und lässt sich daraus durch Umkrystallisiren in schönen gelb glänzenden Nadeln erhalten.

5. Golddoppelsalz.

Im Gegensatz zu den gut krystallisirenden andern Salzen dieser Base, sowie zu dem Goldsalz des α -Stilbazol, welches Baurath¹⁾ als das am besten charakterisirte Salz seiner Base beschreibt, ist das Goldsalz von der äthylirten Base hartnäckig ölig und konnte bei allen Versuchen mit verschiedener Concentration des Lösungsmittels nicht krystallisirt erhalten werden. Nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator ist das Oel zu einer gelben undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Das Salz zeigt grosse Neigung, sich zu reduciren. Zwei Goldbestimmungen lieferten Zahlen, welche auf ein Salz, $C_{15}H_{17}NHCl, AuCl_3, H_2O$, stimmen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 822.

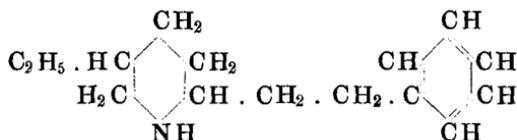
Berechnet	Gefunden	
$C_{15}H_{17}NHClAuCl_3, H_2O$	I.	II.
Au 34.53	34.45	34.59 pCt.

Darstellung von Octohydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol.

β' -Aethyl- α -Stilbazolin.

Nach der Reduktionsmethode von Ladenburg ¹⁾ mittelst Natrium und Alkohol, welche stets mit grossem Vortheil bei der Ueberführung der Pyridin- in Piperidinbasen angewendet worden ist, konnte auch beim β' -Aethyl- α -Stilbazol eine Anlagerung von 6 Wasserstoffatomen im Pyridinring erwartet werden.

Man kann dabei von der ursprünglichen Base ausgehen, indem bei der Reaction auch die mittlere doppelte Bindung gesprengt wird und also in derselben Operation 8 Wasserstoffatome addirt werden. Man erhält eine Base von der Constitution



$C_{15}H_{23}N$, das β' -Aethyl- α -Stilbazolin. Freilich ist die Ausbeute keine glänzende, da es im besten Falle nur gelang 15—18 pCt. der angewandten Base als Piperidinbase wieder zu erhalten.

Je 10 g Ausgangsbasis wurden mit der 6fachen Menge absolutem Alkohol übergossen, und auf dem Wasserbad in einem Kolben erwärmt. Durch ein aufgesetztes T-Rohr, das mit seinem engeren Schenkel mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung stand, wurde nach und nach die 4fache der theoretischen Menge an Natrium eingetragen, auf 10 g Base 40 g Natrium. Während der Reaction wurde der Alkohol immer im Sieden erhalten; Ammoniak konnte am oberen Ende des Kühlers durch den Geruch sowohl, wie durch Lakmus nachgewiesen werden. Nachdem alles Natrium eingetragen, wurde das gebildete Alkoholat zersetzt, die Flüssigkeit sauer gemacht, und der Alkohol abdestillirt. Dabei scheidet sich ein in secundärer Reaction gebildeter Kohlenwasserstoff als braunes Oel an der Oberfläche ab, der, solange die Flüssigkeit warm ist, nicht erstarrt. Man kann ihn deshalb im Scheidetrichter vollständig abheben, oder aber die Flüssigkeit erkalten lassen und dann abfiltriren. Er lässt sich auf beide Weisen vollständig entfernen. Man macht dann alkalisch und extrahirt die Base mit Aether, in dem sie leicht löslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde die Base in die Nitroverbindung übergeführt, indem man eine ganz

¹⁾ Diese Berichte XVII, 156, 388, 513.

schwach salzsaure Lösung herstellte und längere Zeit mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade behandelte.

Um die Bildung des Kohlenwasserstoffs zu vermeiden, wurde die Reduction auch in verdünnterer Lösung vorgenommen, sowie auch mit absolutem Amylalkohol versucht. Beide Wege führen zu noch schlechteren Resultaten.

Die Nitrosoverbindung wurde mit Aether ausgezogen, nach dem Abdestilliren desselben mit etwas Salzsäure vermischt und im kleinen Kölbchen durch eingeleitete gasförmige Salzsäure zersetzt. Ein anfängliches starkes Erwärmen und Schäumen tritt nicht ein, wie überhaupt die Nitrosoverbindung äusserst träge zersetzt wird. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfernung unzersetzter Nitrosoverbindung mit Aether sauer ausgeschüttelt. Die Base wurde dann durch Extrahiren mit Aether aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit gewonnen. In dieser Lösung wurde sie getrocknet. Nach Entfernung des Aethers hinterblieb ein röthliches Oel, das nach zweimaliger Destillation farblos übergang. Der Siedepunkt (uncorr.) liegt bei 303° ; der corrigirte berechnet sich zu 314.16° bei $B = 761.0$ mm.

Das β -Aethyl- α -Stilbazolin ist ein farbloses Oel, das zu den Piperidinbasen gehört. Es kennzeichnet sich als solche sowohl durch eine stark alkalische Reaction, als auch durch den äusserst penetranten Piperidingeruch, der beim Erwärmen geradezu widerlich wird. In Wasser ist die Base schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol ist sie löslich; mit letzteren beiden in jedem Verhältniss mischbar. Die Reinheit bestätigen folgende Analysen:

Berechnet für $C_{15}H_{23}N$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	82.94	83.10	83.03	— pCt.
H	10.59	10.79	10.67	— »
N	6.47	—	—	6.68 »

Das spezifische Gewicht der Base bei 0° beträgt 0.9663 bezogen auf Wasser von $+4^{\circ}$.

Horstmann's Theorie ¹⁾, nach welcher je zwei im Kohlenstoffring addirte H-Atome eine Erhöhung des Molekularvolumens um 5.5—6 beanspruchen, und welche durch die Veröffentlichung der Zusammensetzung der Pyridin- und Piperidinbasen durch Ladenburg ²⁾ eine erweiternde Bestätigung gefunden hatte, lässt sich auch bei den immerhin complizirt zusammengesetzten Stilbazolbasen durchführen. So fand Baurath ³⁾ für Dihydro- α -Stilbazol das Molekularvolumen zu 174.9,

¹⁾ Diese Berichte XX, 777.

²⁾ Diese Berichte XXI, 288.

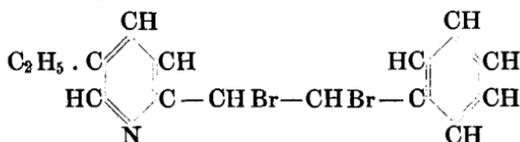
³⁾ Diese Berichte XXI, 823.

das des α -Stilbazolins zu 191.4. Die Differenz für je zwei Wasserstoffatome berechnet er daraus zu 5.5. Bei den äthylirten Basen bestimmte sich das Molecularvolumen für die Dihydrobase zu 207.7, für die Octohydrobase zu 224.6. Diese Differenz von 16.9 für 6 addirte Wasserstoffatome entspricht also einer Zahl von 5.6 für je zwei derselben.

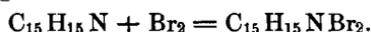
Was die Salze des β' -Aethyl- α -Stilbazolins betrifft, so ist es mir bis jetzt nicht gelungen, dieselben krystallisirt zu erhalten. Ich hoffe aber demnächst in dieser Beziehung noch einige Ergänzungen der Gesellschaft mittheilen zu können.

Addition von Brom an β' -Aethyl- α -Stilbazol.

Durch Einwirkung von molecularen Mengen Brom und Base erhält man ein Additionsproduct von der Formel:



nach der Gleichung:



Man bringt beide Körper, welche vorher in Schwefelkohlenstoff gelöst wurden, zusammen, und es konnte dabei keine Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkt werden, wie sie nach Limpricht und Schwanert¹⁾ bei der Einwirkung von Brom auf Stilben stattfindet. Uebrigens geben Wallach und Wüsten²⁾ bei der Darstellung von Benzylidenchinaldindibromid an, ebenfalls keine Bromwasserstoffsäure erhalten zu haben, und derselbe Fall trat bei Baurath³⁾ bei der Darstellung von α -Stilbazoldibromid ein. Bei letzterem Körper trat nach dem Zusammengiessen der in Schwefelkohlenstoff gelösten Componenten eine gelinde Erwärmung ein⁴⁾, welche bei der äthylirten Base nicht zu bemerken war. Eine Ausscheidung von Krystallen erfolgte ebensowenig. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein rothes Oel, das nach kurzer Zeit fest wurde. Die Ausbeute ist eine völlig quantitative. Die Krystallmasse wurde mit heissem Alkohol behandelt, worin sie sich zwar langsam, aber reichlich löst. Nach dem Erkalten krystallisirt das Bromid etwas gelblich gefärbt in Form ganz kleiner Nadelchen wieder aus. Nach dreimaligem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 336.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2009.

³⁾ Diese Berichte XXI, 820.

⁴⁾ Baurath, Inaug.-Diss. pag. 23.

Umkrystallisiren ist die Substanz rein weiss. Zwei Brombestimmungen bestätigten die Formel $C_{15}H_{15}Br_2N$

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}H_{15}Br_2N$	I.	II.
Br	43.36	43.79	43.00 pCt.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei $27.5-128^{\circ}$.

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte durch Ausfällen mit Wasser noch eine beträchtliche Menge fast weissen Dibromids erhalten werden.

Das Dibromid ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Chloroform sogar zerfliesslich.

Die weitere Untersuchung des Dibromids ist noch nicht ganz beendet, namentlich hoffe ich, das Brom noch durch andere Radicale zu ersetzen. Ich möchte mir die weitere Untersuchung des β' -Aethyl- α -Stilbazols noch vorbehalten und gedenke nächstens der Gesellschaft weitere ergänzende Mittheilungen machen zu können.

Kiel, den 28. October 1888. Neues Chemisches Institut.

567. A. Ladenburg: Ueber Dipicolylmethan.

(Eingegangen am 1. November.)

In der letzten Zeit sind in meinem Laboratorium von mir und meinen Schülern¹⁾ verschiedene Untersuchungen ausgeführt worden, welche die Einwirkung von Aldehyden auf Pyridinbasen zum Gegenstand haben und aus denen hervorgeht, dass die in α -Stellung befindliche Methylgruppe an den Sauerstoff des Aldehyds 2 Wasserstoffatome zur Wasserbildung abgibt, indem die Reste sich vereinigen. So entsteht das α -Allylpyridin aus α -Picolin und Paraldehyd, das α -Stilbazol aus α -Picolin und Benzaldehyd, so entstehen auch die in den vorangehenden Mittheilungen beschriebenen Basen Methyl- und Aethylstilbazol und einige andere Basen, die demnächst beschrieben werden sollen.

Im Folgenden wird nun gezeigt werden, dass die Aldehyde oder wenigstens nahe Abkömmlinge derselben auch in anderer Weise ein-

¹⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte XIX, 435 und 2578; Baurath, diese Berichte XX, 2719 und XXI, 818; Merck, diese Berichte XXI, 2709, ferner die vorstehenden Mittheilungen von Bachér und Plath.