428. F. Butter: Ueber das Oxy-α-stilbazol und einige Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

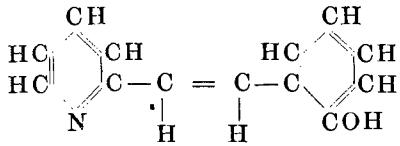
Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. A. Ladenburg habe ich versucht, das Oxy-α-stilbazol darzustellen.

10 g Picolin wurden mit 13 g Salicylaldehyd und 7 g Wasser in eingeschmolzenen Röhren 8 Stunden lang auf 140° erhitzt, alsdann der mit Salzsäure versetzte Röhreninhalt durch Ausschütteln mit Aether vom überschüssigen Aldehyd befreit und das unverändert gebliebene Picolin mit Wasserdämpfen aus alkalischer Lösung abdestillirt. Nach dem Erkalten wurde die Rohbase, eine braune, feste Masse, abfiltrirt und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wodurch man sie in schönen kleinen hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 131—133° erhielt. Analysenrein wurde sie jedoch erst durch Umkrystallisiren aus Wasser erhalten und zwar zeigte das nunmehr nahezu weisse Präparat den Schmelzpunkt von 132°.

Die Analysen bestätigten die Formel $C_5H_4NCH:CHC_6H_4OH$.

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO$	Gefunden
C	79.18	79.07 pCt.
H	5.58	5.82 »
N	7.10	7.34 »

Die Constitution des Oxy-α-Stilbazols lässt sich durch folgendes Schema versinnbildlichen:



Das Oxy-α-stilbazol ist krystallinisch, in heissem Wasser schwer, in kochendem so gut wie unlöslich. In Alkohol und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer löslich. Gegen Lakmus ist die Base in alkoholischer Lösung neutral, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und von verdünnten Säuren wird sie leicht gelöst unter Bildung von Salzen, aus welchen sie durch kohlensaures Natron wieder ausgeschieden wird. In Natronlauge ist die Base löslich.

Das Platindoppelsalz fällt als gelber Niederschlag sofort beim Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base und wird durch Umkrystallisiren aus heissem salzsaurem Wasser in rothbraunen, matten Nadeln erhalten, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen bei 120° zur Analyse verwendet wurden.

Die Analyse bestätigte die Formel $(C_{13}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$.

Ber. für $(C_{13}H_{12}NOCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	38.85	38.79 pCt.
H	2.98	3.26 »
Pt	24.15	24.04 »

Das Salz schmilzt bei 187—188° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt als hellgelber, flockiger Niederschlag aus, welcher durch Umkrystallisiren als kleine Nadeln erhalten wurde, welche sich zu grösseren, radial excentrischen Krystallcongregationen vereinigten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte das Salz den constanten Schmelzpunkt von 167—170°.

Die Analyse bestätigte die Formel $(C_{13}H_{11}NOHCl)HgCl_2$.

Ber. für $C_{13}H_{12}NOCl)HgCl_2$		Gefunden
C	30.92	30.79 pCt.
H	2.37	2.64 »
Hg	39.64	39.77 »
N	2.79	3.10 »

Aethyloxy-α-stilbazol.

3 g Oxy-α-stilbazol wurden in wässriger Lösung mit 0.7 g Natron, und 2.3 g Jodäthyl circa 4 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und die erkaltete Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Die schwach roth gefärbte, ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit kohlensaurem Natron und verdünnter Schwefligsäurelösung von dem freien Jod befreit, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und hierauf der Aether abdestillirt, wobei ein dickes, gelbes Oel hinterblieb, welches nicht zur Krystallisation zu bringen war. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so fällt ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus, welches nach dem Umkrystallisiren als rothgelbes, krystallinisches Pulver mit dem Schmelzpunkt 181—183° erhalten wurde. Die mit der bei 110° getrockneten Substanz angestellten Analysen bestätigten die Formel $(C_5H_4NCH:CHC_6H_4OC_2H_5HCl)_2PtCl_4$.

Ber. für $(C_{15}H_{16}NOCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	41.9	42.09 pCt.
H	3.72	4.00 »
Pt	22.58	22.63 »

Das Quecksilberdoppelsalz wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem salzsaurem Wasser in schönen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 91—92° erhalten. Die mit der im luftleeren Exsiccator getrockneten Substanz angestellte Analyse bestätigte die Formel $(C_5H_4NCH:CHC_6H_4OC_2H_5HCl)_2HgCl_2$.

Ber. für $(C_{15}H_{16}NOCl)_2HgCl_2$		Gefunden
C	45.35	45.14 pCt.
H	4.03	4.11 »
Hg	25.18	25.32 »

Jodäthyladditionsproduct von Aethyloxy-α-stilbazol.

Wendet man bei oben erwähnter Darstellung die doppelte Menge Jodäthyl an, so lagert sich an ein Molekül der äthylirten Base ein Molekül Jodäthyl an und bildet einen festen Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol in schönen goldgelben, durchscheinenden Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 217.5°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_5H_4NCH:CHC_6H_4OC_2H_5$, C_2H_5J.

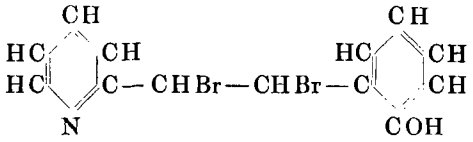
Ber. für $C_{17}H_{20}NOJ$		Gefunden I.	II.
C	53.54	53.34	53.44 pCt.
H	5.24	5.49	5.35 »
J	33.33	33.20	— »

Oxy-α-stilbazoldibromid.

Oxy-α-stilbazol wurde in verdünnter Salzsäure ohne grossen Ueberschuss gelöst und mit einem Molekül Brom in Form von Bromwasser tropfenweise versetzt, wobei sofort Entfärbung unter Ausscheidung eines Oeles eintrat. Nach wenigen Tagen hatte sich das Oel in gelbe Krystallflocken umgewandelt, welche nach dem Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol und Trocknen im Exsiccator zur Analyse verwendet wurden.

Berechnet für $C_5H_4NCHBr.CHBrC_6H_4OH$		Gefunden
C	43.69	43.88 pCt.
H	3.08	3.42 »

Dem Oxy-α-stilbazoldibromid muss folgende Structurformel zugeschrieben werden:



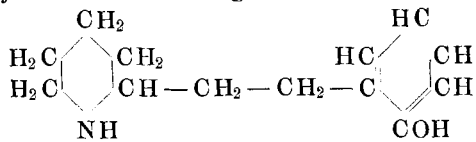
Oxy-α-stilbazolin.

Oxy-α-stilbazolin wurde erhalten durch Reduction des Oxy-α-stilbazol nach der bekannten Ladenburg'schen Methode vermittelst Natrium und absolutem Alkohol und zwar als dicke, ölige Masse, welche, von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, zu butterartiger Consistenz

erstarrte. Durch Lösen in heisem Benzol gelang es die harzigen Producte zu entfernen und eine gelblich gefärbte feste Masse zu erhalten, welche nun aus Ligroïn durch mehrfaches Umkrystallisiren in weissen, baumartig verzweigten Krystallgruppirungen erlangt wurde. Die Base schmolz glatt bei 93—94°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_5H_9NHCH_2 . CH_2C_6H_4OH$.

	Ber. für $C_{13}H_{19}NO$	Gefunden
C	76.09	76.14 pCt.
H	9.26	9.62 »
N	6.82	7.00 »

Dem Oxy-α-stilbazolin ist folgende Structurformel zu geben:



Es gelang mir nicht krystallisirende Salze der Base zu erhalten.

---

429. Felix B. Ahrens: Ueber krystallisirtes Veratrin.

[Aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Das Material zu den folgenden Untersuchungen wurde aus der chemischen Fabrik von E. Merck, Darmstadt, bezogen. Die Identität wurde festgestellt durch das Golddoppelsalz; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in sehr hübschen, leichten, glänzenden Nadeln, die, nach dem Trocknen bei 100°, bei 178° sich dunkel färben und bei 182° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0.1002 g Aurat lieferten bei der Verbrennung 0.1508 g Kohlensäure und 0.0534 g Wasser.

0.1296 g Aurat hinterliessen nach dem Glühen 0.0268 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9HClAuCl_3$
C	41.04	41.34 pCt.
H	5.9	5.3 »
Au	20.68	21.06 »

Dieses Golddoppelsalz ist jedoch nicht das einzig krystallisirbare[1]) Salz des Veratrins; auch das Quecksilberdoppelsalz und das Pikrat krystallisiren.

---

[1]) F. Bosetti, Arch. f. Pharm. 1883, S. 81.