

**433. A. Schuftan: Ueber *m*-Nitro- $\alpha$ -stilbazol, seine Reductionsproducte und über Anisilidenpyridylalkin.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg habe ich es unternommen, die Einwirkung von *m*-Nitrobenzaldehyd auf Picolin zu studiren. Das hierbei entstandene Reactionsproduct, eine dicke, ölige, schwarze Flüssigkeit, wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Entfernung des unverändert gebliebenen Aldehyds sowie des grössten Theiles der Schmieren stark mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt (um auch die letzten Spuren von Aldehyd wegzubringen) und mit Kaliumhydroxyd zerlegt. Es schieden sich braune Flocken ab, die nach öfterem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Thierkohle fast rein weisse, atlasglänzende Blättchen bildeten, die bei 120° einen constanten Schmelzpunkt zeigten. Die Analyse ergab, dass die Base unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden war, wodurch eine Doppelbindung der Seitenkette veranlasst wurde, wie dies auch das Verhalten gegen Brom bestätigte.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CH=CH \cdot C_5H_4N$
	I.	II.	
C	68.83	—	69.03 pCt.
H	4.72	—	4.43 »
N	—	12.57	12.39 »

Die Base ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ihre Lösung reagirt neutral.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in schönen, gelben Nadelchen, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab die Zusammensetzung:



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	36.04	—	36.22 pCt.
H	2.83	—	2.55 »
N	—	22.48	22.56 »

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, büschelförmig gruppirten Nadelchen, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich. Das bei 110° getrocknete Salz ergab folgende Analysenresultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$
C	29.12	—	29.24 pCt.
H	2.18	—	2.06 »
Hg	—	37.475	37.49 »

Das Pikrat stellt goldgelbe, glänzende Blättchen dar, die beim Erhitzen verkohlen. Es ist in heissem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, aus dem es auch umkrystallisirt wurde. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	15.49	15.38 pCt.

Das Bromadditionsproduct entsteht sehr leicht beim Eintragen berechneter Mengen von Brom in die verdünnte salzsaure Lösung der Base, zunächst als gelblich-weiße Flocken, die in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt in rein weiße Nadeln übergehen und bei  $145^{\circ}$  schmelzen. Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	40.72	40.41 pCt.
H	2.87	2.59 »

Der Körper löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Zusatz von Wasser wieder gefällt.

#### *m*-Amido- $\alpha$ -stilbazol.

Durch Reduction mittelst Eisens und Salzsäure wird in der ursprünglichen Base nur die Nitrogruppe reducirt, während die doppelte Bindung und der Pyridinkern unverändert bleiben. Das Reactionsproduct wird, nachdem es filtrirt, partiell mit kohlensaurem Natron gefällt, wobei zuerst die Hauptmenge der Base abgeschieden wird. Der abgesaugte Niederschlag wird am Rückflusskühler mit Aether-Alkohol auf dem Wasserbade ausgezogen. Dieser Auszug wird nun zur Trockne eingedampft, mit Alkohol aufgenommen (wobei vorher gelöstes Eisen fast vollständig zurückbleibt) und die Base nach dem Entfärben der Lösung mittelst Thierkohle durch Wasser ölig gefällt. Nach einiger Zeit setzen sich ziemlich lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln an, die nach öfterem Umkrystallisiren bei  $85^{\circ}$  constant schmelzen. Unter dem luftleer gepumpten Exsiccator verwittern die Krystalle, und es bleibt nur so viel Krystallwasser zurück, dass auf 2 Moleküle der Base 1 Molekül Wasser kommt. Demgemäss ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet
		für $2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}) + \text{H}_2\text{O}$
C	75.9	76.09 pCt.
H	6.65	6.34 »

Die Base ist zweisäurig, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Lösung reagirt alkalisch.

Das Platindoppelsalz stellt schöne, röthlich gelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln dar, die in heissem mit etwas Salzsäure versetztem Wasser sehr leicht löslich sind. Die Nadeln verkohlen beim Erhitzen. Das Salz enthält 1 Molekül Wasser. Demgemäss ergab die Analyse:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{PtCl}_4(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}=\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot 2\text{HCl}) + \text{H}_2\text{O}$
C	24.88	—	25.03 pCt.
H	2.94	—	2.57 »
Pt	—	31.04	31.17 »

Das Quecksilberdoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base bei Zusatz einer Lösung von Quecksilberchlorid als weisser, voluminöser Niederschlag aus, der in heissem Wasser sehr leicht löslich ist und bei langsamem Abkühlen dieser Lösung in büschelförmig gruppirten Nadeln auskrystallisirt.

Die Bildung eines Bromadditionsproducts aus der salzsauren Lösung durch Eintragen von Brom erhalten, bewies, dass die doppelte Bindung noch nicht gelöst war. Es krystallisirt in weissen Nadeln. Bei weiterem Eintragen von Brom und Erhitzen tritt Substitution ein.

#### *m*-Amido- $\alpha$ -stilbazolin.

Durch Reduction der ursprünglichen Base nach der von Ladenburg angegebenen Methode mit Natrium und absolutem Alkohol gewinnt man ein dickflüssiges, gelbes Oel, welches intensiv den Geruch nach Piperidin zeigt und sich als Iminbase durch die Nitrosoreaction charakterisirt. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck unzersetzt über  $360^\circ$ , bei 25 mm Druck bei  $200\text{--}205^\circ$ . Das Oel, welches mir nicht gelungen ist krystallisirt zu erhalten, reagirt stark alkalisch. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$
C	76.32	—	76.42 pCt.
H	10.2	—	9.8 »
N	—	14.22	13.72 »

Es ist demnach sowohl die doppelte Bindung gelöst, als auch der Pyridinkern reducirt.

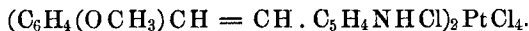
Es gelang mir nicht Krystalle des salzsauren oder schwefelsauren Salzes zu erhalten. Das Goldsalz, Quecksilberdoppelsalz und Jodcadmiumsalz fallen ölig aus. Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die sich aber sehr bald zersetzen. Die Jodwismuthverbindung entsteht aus der salzsauren Lösung der Base auf

Zusatz von Jodkaliumjodwismuthlösung als körniger Niederschlag. Das Salz ist aber sehr zerfliesslich.

Die Base selbst ist in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Chloroform löslich.

#### Anisilidenpyridylalkin.

Durch Einwirkung von Anisaldehyd auf Picolin erhielt ich rein weisse, seidenglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, deren wässrige Lösung schwach alkalische Reaction zeigte. Das erste Product der directen Einwirkung, eine gelbbraune Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und der unzersetzt gebliebene Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Das nicht in Wirksamkeit getretene Picolin wurde, nachdem die Lösung alkalisch gemacht, ebenfalls abdestillirt. Beim Erkalten schied sich dann ein fester Körper ab, der theilweise mit Wasserdampf übergetrieben werden konnte, während der übrige Theil mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigte dann einen constanten Schmelzpunkt bei  $97^{\circ}$ . Die Base selbst habe ich nicht analysiren können, da die Ausbeute eine äusserst geringe war; doch habe ich ihre Constitution durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt. Die Base ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen leichter löslich in heissem Wasser, leicht in Aether und Chloroform. Das Platindoppelsalz fällt bei Zusatz von Platinchloridlösung zu einer verdünnten Lösung der Base in gelben Flocken aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden können und dann gelbe Blättchen darstellen, die bei  $184^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet
C	40.47	40.41 pCt.
H	3.71	3.37 »
Pt	23.33	23.37 »

Die Base war demnach ein Condensationsproduct von je einem Molekül Anisaldehyd und 1 Molekül Picolin unter Austritt von einem Molekül Wasser, so dass wiederum eine doppelte Bindung der Seitenkette eintreten musste. Es kommt ihr demnach die Formel zu

