

343. Fr. Schuster: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf  $\alpha\alpha'$ -Lutidin.

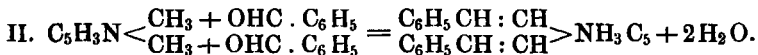
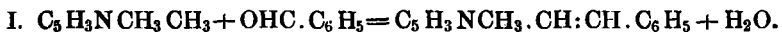
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Gelegentlich einer Untersuchung von Lutidin, das von Erkner bei Berlin bezogen war, fand ich darin in grösserer Menge eine Base, die mit dem von Ladenburg und Roth entdeckten und näher charakterisirten  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin identisch war. Die Reindarstellung des Körpers geschah unter den von Ladenburg angegebenen Bedingungen mit Hilfe des Quecksilbersalzes, der Nachweis für die Stellung der Methylgruppen durch Oxydation zu Dipicolinsäure mittelst Kaliumpermanganat.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Ladenburg unternahm ich es, die Einwirkung von Benzaldehyd auf dieses  $\alpha\alpha'$ -Lutidin zu studiren.

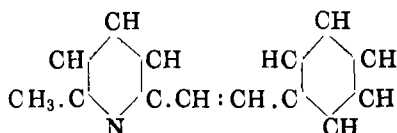
Bisher wurden nur Pyridinbasen mit einer Benzylidengruppe durch Condensation von Homologen des Pyridins mit Benzaldehyd dargestellt, wobei immer nur die in  $\alpha$ -Stellung befindliche Alkylgruppe in Reaction getreten war. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf  $\alpha\alpha'$ -Lutidin ist es mir nun gelungen, 2 Basen neben einander zu erhalten und zu isoliren, indem einerseits nur eine Methylgruppe, andererseits beide unter Austritt von Wasser sich mit Benzaldehyd vereinigten nach folgendem Vorgang:



Als beste Darstellungsmethode dieser beiden Basen kann ich einen Zusatz von Chlorzink, eine Temperatur von  $225^\circ \text{C}$  und eine Einwirkungsdauer von 6 Stunden empfehlen. Die Operation wurde im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. Auf diese Weise erzielte ich eine sehr gute Ausbeute, in der allerdings das Dibenzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin vorherrschte. Der Röhreninhalt stellte eine fast farblose Krystallmasse vor neben einer geringen Menge eines braunen Harzes. Oben auf schwimmt das abgespaltene Wasser. Diese Krystalle bekommt man durch Abgiessen auf Thon schon so rein, dass man durch öfteres Umkrystallisiren eine einwandfreie Substanz erhält und man der Arbeit des Abdestillirens von Benzaldehyd und Lutidin überhoben ist. Dieselbe ist ein Gemenge von Benzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin und Dibenzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin. Ersteres lässt sich mit gespannten Wasserdämpfen übertreiben, eine Operation, die schon an der Grenze der Möglichkeit liegt. Ich zog es vor, die beiden Körper durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff zu trennen. Benzyliden-

$\alpha\alpha'$ -Lutidin bildet mit demselben ein leicht lösliches salzsaures Salz, während das Chlorhydrat der Dibenzylidenbase in Wasser sehr schwer löslich ist und sich durch eine intensiv gelbe Farbe auszeichnet. Mit Kalilauge lassen sich nun beide Salze zerlegen, letzteres am besten in der Wärme, wobei man sich jedoch vor einem zu grossen Ueberschuss zu hüten hat, da die Basen in Alkali etwas löslich sind.

Ein aldolartiges Zwischenproduct konnte ich nie wahrnehmen, auch nicht beim Erhitzen der Componenten ohne Zusatz von Chlorzink. Eine grössere Ausbeute an Benzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin zu erhalten durch Anwendung von Aldehyd mit der nur für eine Methylgruppe berechneten Menge war mir nicht möglich. Ueberhaupt dürfte die Bildung dieser Benzylidenbase nur als eine intermediäre zu betrachten sein und habe ich diese Ansicht bestätigt gefunden durch einen kleinen Versuch, den ich machte, indem ich das Condensationsproduct nochmals mit Benzaldehyd und Chlorzink auf  $220^{\circ}$  C. 4 Stunden lang erhitzte. In der That war nun der grösste Theil in die Dibenzylidenbase übergeführt.

Benzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin.

Die Base besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In ausgeprägten Krystallen erhält man sie durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit schöne perlmutterglänzende Blättchen ab, die bei  $123^{\circ}$  zu einer klaren schwach gelben Flüssigkeit schmelzen. Die Lösungen der Base zeigen eine geringe, wohl von einem Kohlenwasserstoff herrührende Fluorescenz, die jedoch bei den Salzlösungen, speciell den Doppelsalzen, nicht mehr zu bemerken war. Mit Wasserdämpfen ist sie äusserst schwer überzutreiben, in Wasser selbst ist sie, auch in kochendem, unlöslich. Gegen Lackmus verhält sie sich indifferent.

Einige Analysen bestätigen die Reinheit und die empirische Formel  $C_{14}H_{13}N$ .

|   | Gefunden |       | Berechnet  |
|---|----------|-------|------------|
|   | I.       | II.   |            |
| C | 86.23    | 86.22 | 86.15 pCt. |
| H | 6.84     | 6.79  | 6.66 »     |
| N | —        | 7.61  | 7.18 »     |

Das Chlorhydrat der Base erhält man durch Lösen derselben in verdünnter Salzsäure und starkes Einengen. Nach längerem Stehen scheiden sich sehr feine Nadeln von schwach gelber Farbe ab, die bei einer Temperatur von 50° verwittern. Durch Umkrystallisiren derselben unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure erzielte ich prächtige hellgelbe Krystalle mit auffallendem Lichtbrechungsvermögen. Eine Krystallwasserbestimmung ergab ein Molekül Krystallwasser. Im wasserfreien Zustand ist das Salz farblos, wasserhaltig schwach gelb. Im letzteren Falle schmilzt es weit unter 100°; im ersteren bräunt es sich bei ungefähr 200° und schmilzt dann bei 221° unter Zersetzung.

Eine Analyse, mit dem wasserhaltigen, lufttrockenen Salz ausgeführt, stimmte auf die Formel:



|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 67.14    | 67.33 pCt. |
| H | 6.25     | 6.41 »     |

Die Analyse des wasserfreien Chlorhydrats ergab:

|   | Gefunden |       | Berechnet  |
|---|----------|-------|------------|
|   | I.       | II.   |            |
| C | 72.50    | 72.23 | 72.57 pCt. |
| H | 6.30     | 6.30  | 6.04 »     |

Das Chromat bildet äusserst zarte, gelblich rothe, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht lösliche Nadeln, die sich beim Erhitzen bräunen und zusammensintern, ohne bei 280° geschmolzen zu sein.

Das Quecksilberdoppelsalz,  $C_{14}H_{13}N.HCl.HgCl_2$ , wird erhalten aus den Lösungen der beiden Componenten bei Gegenwart von freier Salzsäure. Umkrystallisirt bildet es spinnwebartig verbundene Nadelchen, die bei 185° schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und kochendem Wasser, zumal bei Gegenwart von Salzsäure.

Die Analysen ergaben die Reinheit des Salzes:

|    | Gefunden | Berechnet  |
|----|----------|------------|
| C  | 33.15    | 33.43 pCt. |
| H  | 3.11     | 2.79 »     |
| Hg | 40.03    | 39.84 »    |

Das Platinsalz,  $(C_{14}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ , bildet lange, röthlich gelbe Nadeln, die auch in kochendem Wasser und bei Anwesenheit von viel Salzsäure kaum löslich sind. Sie lassen sich, wenn auch schwer, aus conc. Chlorwasserstoffsäure umkrystallisiren. Das Salz war bei 270° noch nicht geschmolzen, hatte sich jedoch geschwärzt. Zwei Platinbestimmungen lieferten statt 24.32 pCt. 24.22 und 24.15 pCt. Pt.

Das Golddoppelsalz,  $C_{14}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , krystallisirt in ziegelrothen Nadeln, die bei  $211^\circ$  schmelzen. In Alkohol ist es schwer, in kochendem Wasser kaum löslich. Gefunden wurden  $36.36$  pCt. Au statt  $36.51$  pCt.

Das Pikrat bildet goldglänzende Krystallfittern, die in kaltem Wasser unlöslich, sich aus viel kochendem umkrystallisiren lassen. Auch in heissem Alkohol ist es löslich. Beim Erhitzen sintert es unter Schwärzung zusammen und ist bei  $217-219^\circ$  unter Zersetzung geschmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung stimmte mit der Formel  $C_{14}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  überein.

Ferner muss ich noch eines Doppelsalzes erwähnen, das die Base mit Ferrocyankalium gibt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und stellt schlecht ausgebildete Krystalle vor. Ebenso liefert die Base mit Brom- und Jodwasserstoff Salze in Form feiner, schwer löslicher Nadelchen.

#### Einwirkung von Brom auf Benzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin.

Als ungesättigte Verbindung musste die Base Brom addiren, indem durch Aufnahme von Halogen die doppelte Bindung in die einfache übergeführt wird. Zu diesem Zwecke wurden  $2$  g der Base in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der molecularen Menge Brom, ebenfalls in Kohlendisulfid gelöst, nach und nach versetzt. Hierbei trat nach dem geringsten Zusatz von Brom momentan die Bildung eines weissen käsigen Sediments auf, so dass nach weiterem Zusatz von Brom die ganze Flüssigkeit in eine feste gallertige Masse verwandelt schien. Jedoch dauerte die Erscheinung nur einige Augenblicke, indem sich der scheinbar amorphe Niederschlag in Form kleiner Kryställchen abschied. Ich verjagte nun den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom auf dem Wasserbade und krystallisirte das gebromte Product aus heissem Alkohol um. Trotzdem es in demselben nicht besonders leicht löslich ist, scheidet es sich wieder ziemlich schwer aus, so dass ich bis zur beginnenden Trübung Wasser zusetzte, worauf das Bromid in Nadeln auskrystallisirte.

Eine Temperaturerhöhung beim Zusammenbringen der Componenten konnte ich nicht beobachten. Ueber die Bildung des Dibromids möchte ich noch bemerken, dass sie in quantitativer Weise vor sich geht. Der Schmelzpunkt der reinen gesättigten Verbindung lag bei  $156^\circ$  unter Zersetzung, nachdem sie schon vorher zusammengesintert war.

Die Analysen bestätigten die Formel des Dibromids



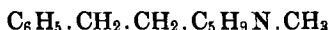
|    | Berechnet | Gefunden |            |
|----|-----------|----------|------------|
|    |           | I.       | II.        |
| C  | 47.33     | 47.11    | 47.00 pCt. |
| H  | 3.66      | 4.00     | 3.80 >     |
| Br | 45.07     | 44.98    | — >        |

Die Brombestimmung wurde nach Carius durch 2stündiges Erhitzen der Substanz auf 260° im zugeschmolzenen Rohr bei Gegenwart von Silbernitrat ausgeführt.

#### Reduction von Benzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin.

Dieselbe wurde nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und absolutem Alkohol bei Siedehitze schnell ausgeführt. Ammoniak-  
abspaltung konnte durch Lackmuspapier nachgewiesen werden. Das  
Reactionsproduct stellte eine auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwim-  
mende Oelschicht vor. Nach Abdestilliren des durch Zersetzung des  
Natriumäthylats entstandenen Alkohols wurde die Base mit Aether  
aufgenommen und über Kali getrocknet. Nach Entfernung des Aethers  
wurde das verharzte Product in Chloroform gelöst und längere Zeit  
über Paraffin stehen gelassen. Es schieden sich allmählich feste  
Partikelchen ab, die von dem harzigen Bestandtheil auf einem Thon-  
teller abgepresst wurden. Dieselben wurden wiederholt aus Alkohol  
umkrystallisirt und bildeten säge- oder schilfförmige Blättchen. Die  
farblose Base schmilzt bei 80—81°, ist in heissem Wasser unlöslich,  
lässt sich jedoch mit Wasserdämpfen übertreiben. Leicht löslich ist  
sie in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, reagirt mit Wasser  
befeuchtet stark alkalisch und besitzt einen eigenthümlichen schwachen  
Geruch.

Dem Körper kommt folgende Formel zu:



Die Analysen ergaben:

|   | Gefunden |       | Berechnet  |
|---|----------|-------|------------|
|   | I.       | II.   |            |
| C | 82.55    | 82.61 | 82.75 pCt. |
| H | 10.55    | 10.62 | 10.34 >    |
| N | 7.1      | —     | 6.89 >     |

Das Chlorhydrat bildet farnkrautartig verästelte farblose  
Krystalle. Zu beachten ist dabei eine bestimmte Concentration der  
Lösung, andernfalls bilden sich schlecht ausgebildete Conglomerate.  
Der Schmelzpunkt liegt bei 141°. Die Analyse stimmte auf die Formel  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{HCl}$ .

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 70.00    | 70.10 pCt. |
| H | 9.39     | 9.18 >     |

Das Platinsalz bildet mikrokristallinische Nadeln, die unter Zersetzung bei  $197^{\circ}$  schmelzen, nachdem sie sich vorher gebräunt. Ein Chromat erhielt ich nur in öligem Form.

Das Golddoppelsalz bildet sehr lange schöne gelbe Nadeln, die an der Oberfläche der Flüssigkeit anschliessen mit der Spitze nach dem Boden des Gefässes gerichtet. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei  $166^{\circ}$ .

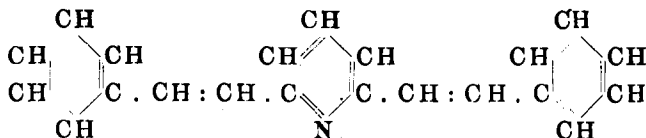
Die Analyse ergab auf die Formel  $C_{14}H_{21}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$  stimmende Zahlen:

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 30.83    | 30.95 pCt. |
| H | 4.30     | 4.05 »     |

Das Quecksilberdoppelsalz erhielt ich in Form ausserordentlich zarter Nadelchen, die aus Alkohol umkristallisiert, kleine Blättchen mit starkem Glanz vorstellen und den Schmelzpunkt  $138^{\circ}$  zeigten. Angezeigt ist beim Umkristallisiren die Anwesenheit von Salzsäure. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_{14}H_{21}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ . Gefunden wurden 39.29 pCt. statt  $39.17$  pCt. Hg.

#### Dibenzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin.

Diese Base kann, wie schon erwähnt, mit Hilfe des Chlorhydrats getrennt und nach dem Zerlegen desselben mit Alkali durch Umkristallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. Sie bildet sehr schöne, lange und glänzende Nadeln, die bei  $167.5^{\circ}$  glatt schmelzen, ohne Geruch und ohne Einwirkung auf Lackmus sind. Sie sind in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol löslich, leichter in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Der Base kommt folgende Formel zu:



|   | Gefunden |       | Berechnet  |
|---|----------|-------|------------|
|   | I.       | II.   |            |
| C | 88.73    | 88.80 | 89.04 pCt. |
| H | 6.23     | 6.25  | 6.00 »     |
| N | 5.31     | —     | 4.95 »     |

Mit Chlorwasserstoff bildet die Base ein intensiv gelb gefärbtes Salz, das jedoch beim Trocknen farblos wird unter Dissoziation der Säure. In kochendem Wasser geht es für einen Moment in Lösung, fällt aber sogleich wieder in Nadeln aus.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet gelbe Nadelchen, Schmelzpunkt  $193^{\circ}$ , ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich, leicht da-

gegen zumal in der Wärme in Alkohol. Beim Erhitzen fiesst es bei 140° zu einer zähen Masse zusammen. Das Resultat der Analyse entsprach der Formel:  $C_{21}H_{17}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ .

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 42.52    | 42.67 pCt. |
| H | 3.21     | 3.04 »     |

Die Base bildet ferner ein Gold- und Platinsalz in kleinen Nadeln, die bei 270° noch nicht geschmolzen waren. Ersteres ist in Alkohol löslich. Eine Goldbestimmung lieferte statt 31.51 pCt. Gold 31.6 pCt. Eine Analyse des Platinsalzes stimmte auf die Formel:  $(C_{21}H_{17}N \cdot HCl)_2 PtCl$ .

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 51.83    | 51.66 pCt. |
| H | 4.00     | 3.79 »     |

Das Pikrat krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die sich bei 150—160° bräunen und zusammensintern und bei 220° schmelzen.

Einwirkung von Brom auf Dibenzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin,



Ebenso wie Benzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin musste die Base Brom addiren. Die Operation wurde in ähnlicher Weise wie bei jenem bewerkstelligt. Beim Zusammenbringen der Componenten trat eine an der Handfläche wahrnehmbare Erwärmung ein und schieden sich erst allmählich feine Kryställchen ab, während der grösste Theil des gebromten Products in Schwefelkohlenstoff gelöst blieb. Nach Entfernung des letzteren und des überschüssigen Broms krystallisirt man am besten aus absolutem Alkohol um. Man erhält so äusserst zarte, filzartig mit einander verbundene Nadelchen von seltener Schönheit und Reinheit, deren Schmelzpunkt bei 183° liegt. Die Ausbeute ist eine quantitative.

Eine Analyse stimmte auf die Formel:  $C_{21}H_{17}NBr_4$ .

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 41.60    | 41.79 pCt. |
| H | 3.01     | 2.81 »     |

Tetrahydro-Dibenzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin.

3 g Dibenzyliden- $\alpha\alpha'$ -Lutidin wurden mit 30 g concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang einer Temperatur von 160° ausgesetzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer geringen Menge einer ziemlich dunklen Flüssigkeit und einem festen Körper, einem Conglomerat von metallisch glänzenden Blättchen. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu bemerken. Nach Zerlegung des Körpers mit schwefliger Säure und

Zusatz von Alkali nahm ich die Base mit Aether auf und liess im Vacuum stehen. Nach einiger Zeit schieden sich warzenförmige Gebilde ab, die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln bildeten. Der Schmelzpunkt lag bei 153°. In Wasser ist die Base unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform. Eine blaue Fluorescenz der Lösung liess auf geringe Verunreinigung schliessen, doch lieferte die Analyse gute, auf die Formel  $C_{21}H_{21}N$  stimmende Resultate.

|   | Gefunden |       | Berechnet  |
|---|----------|-------|------------|
| C | 87.76    | 87.55 | 87.80 pCt. |
| H | 7.34     | 7.50  | 7.31 »     |

Das Chlorhydrat bildet feine, kaum gelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt ist ungenau.

Das Platinsalz bildet gelbe Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind und bei 79—80° schmelzen. Eine mit dem lufttrockenen Salz ausgeführte Analyse stimmte auf ein 1 Molekül Wasser enthaltendes Salz:  $(C_{21}H_{21}N \cdot HCl)_2PtCl_4, H_2O$ .

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 50.14    | 50.32 pCt. |
| H | 4.80     | 4.59 »     |

Das Pikrat bildet Nadelchen mit dem Schmelzpunkt 149°. Das Goldsalz erhielt ich nur in öligler Form.

#### 344. F. Heiber: Ueber den Hydrofurfuryllutidindicarbonsäure-ester und einige seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Anschliessend an die Arbeiten von Hantzsch »Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak«<sup>1)</sup> wurden die folgenden Untersuchungen unternommen. — Bereits liegt eine Andeutung von Schiff und Puliti über den Gegenstand vom Jahre 1883 vor; da aber weitere Veröffentlichungen der genannten Forscher seitdem unterblieben sind, so habe ich die Versuche darüber auf Anregung von Hrn. Prof. Ladenburg wieder aufgenommen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 8.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1607.