

## 19. H. Dubke: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf *s*-Trimethylpyridin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Januar.)

Analog Baurath<sup>1)</sup>, Bacher<sup>2)</sup>, Plath<sup>3)</sup> und Anderen habe ich es auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Ladenburg unternommen die Einwirkung von Benzaldehyd auf *s*-Trimethylpyridin zu studiren.

Zur Darstellung des *s*-Trimethylpyridins benutzte ich das Verfahren, wie es von Dürkopf<sup>4)</sup> angegeben ist. Bei dem Versuch, das *s*-Trimethylpyridin durch Destillation des Hantzsch'schen Collidindicarbonsäureäthylesters<sup>5)</sup> mit Natronkalk nach Mai und Aschoff<sup>6)</sup> zu gewinnen, wurde kein befriedigendes Resultat erzielt.

Je 6 g *s*-Trimethylpyridin wurden mit 15.7 g Benzaldehyd, entsprechend drei Molekülen, und etwas Chlorzink in Röhren eingeschmolzen und 6 Stunden auf 137 — 140° erhitzt. Nach vielen Versuchen fand ich, dass diese Temperatur die geeignetste ist. Der Röhreninhalt besteht aus einer gelblich-braunen Flüssigkeit, in der das abgespaltene Wasser suspendirt ist. Nach der Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds versuchte ich, nachdem das nicht in Reaction getretene *s*-Trimethylpyridin mit gewöhnlichen Wasserdämpfen übergetrieben war, das gebildete Reactionsproduct mit überhitzten Wasserdämpfen überzutreiben. Da diese Operation selbst nach mehrtägigem Destilliren noch nicht beendet war, schüttelte ich die Base in der Folge mit Aether aus und trocknete die Lösung mit geschmolzenem, kohlen-saurem Kali. Da die Base auf diese Weise nicht rein zu erhalten war, musste dieselbe durch ein Salz gereinigt werden. Hierzu schien das bromwasserstoffsäure Salz geeignet, aus dem nach mehrmaligem Umkry-stallisiren die Base mittels Kalihydrat abgeschieden, in Aether aufgenommen und mit geschmolzenem, kohlen-saurem Kali getrocknet wurde. Bei der Darstellung des bromwasserstoffsäuren Salzes wurden noch andere bromwasserstoffsäure Salze erhalten, die trotz ziemlich con-stanten Schmelzpunkte keine stimmenden Analysenresultate ergaben.

Da die Methode der Reindarstellung durch das bromwasserstoff-säure Salz keine vollkommene zu sein schien, so wurde die Reinigung der Rohbase durch das Quecksilberdoppelsalz versucht. Bei Zusatz von heisser Sublimatlösung zu der salzsäuren Lösung der Rohbase fiel sofort ein gelbliches Oel, das erstarrte und beim weiteren Erkalten ein zweites, weisses Quecksilbersalz, das einer zweiten Base

1) Diese Berichte 20, 2719; 21, 818.      2) Diese Berichte 21, 3071.

3) Diese Berichte 22, 1057.      4) Diese Berichte 21, 2713.

Ann. d. Chem. 215, 26.

5) Diese Berichte 25, 374.

angehört, die später beschrieben wird. Durch die verschiedene Löslichkeit der Quecksilberdoppelsalze war eine vollständige Trennung möglich. Das zuerst gefallene Quecksilberdoppelsalz wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren vom Schmelzpunkt 218—219° erhalten, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Base aus der salzsauren Lösung mit Kalihydrat abgeschieden.

$\alpha'$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -Stilbazol,  $C_5H_2N(CH_3)_2CH:CH.C_6H_5$ .

Die Base ist ein gelblich-brauner, ziemlich zähflüssiger Syrup, der selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure weder fest noch trocken zu erhalten ist. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform; in Wasser ist sie fast unlöslich. Bei der Destillation im Vacuum siedet die Base bei 9 mm Druck bei 188—189°. Es tritt dabei jedoch eine geringe Zersetzung ein, wie aus dem deutlichen Geruch nach Benzaldehyd zu schliessen ist. Die Analysenresultate bestätigen, soweit es bei der nicht trocken zu erhaltenden Base möglich war, die Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N$ .

Procente: C 86.12, H 7.18, N 6.70.

Gef. » » 85.56, » 7.15, » 7.20.

Das salzsaure Salz,



wird durch Neutralisiren der Base mit Salzsäure erhalten und ist leicht löslich in Wasser. In Alkohol gelöst kann es mit Aether gefällt und so in Prismen krystallisirt erhalten werden, die an der Luft verwittern. Es sintert bei 208° und schmilzt bei 215—217°. Die Elementaranalyse des krystallwasserfreien Salzes bestätigt die Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NHCl$ .

Procente: C 73.32, H 6.52.

Gef. » » 73.66, » 6.55.

Krystallwasserbestimmung.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NHCl + 2H_2O$ .

Procente:  $2H_2O$  12.79.

Gef. » » 12.38.

Das bromwasserstoffsäure Salz,



entsteht beim Zusatz verdünnter Bromwasserstoffsäure zur Base und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 218—220° erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N.HBr + 2H_2O$ .

Procente: C 55.21, H 6.13, Br 24.54,  $2H_2O$  11.04.

Gef. » » 55.26, » 6.57, » 24.78, » 10.94.

## Das salpetersaure Salz,



wird beim Neutralisiren der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten und krystallisirt aus wenig heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $95 - 105^\circ$  aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NHNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: N 9.09,  $2\text{H}_2\text{O}$  11.69.

Gef. » » 8.93, » 11.70.

## Das Quecksilberdoppelsalz,



fällt als gelbliches Oel beim Zusatz einer heissen Sublimatlösung zur salzsauren Lösung der Base. Es ist in kaltem sowie in warmem Wasser so gut wie unlöslich. Löst man es in heissem, salzsäurehaltigem Alkohol und fügt dann Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, so fällt es in feinen, gelblichen Nadeln, die bei  $208^\circ$  sintern und unter Zersetzung bei  $218 - 219^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 33.67, H 3.37, Hg 37.42,  $\text{H}_2\text{O}$  3.37.

Gef. » » 33.26, » 3.58, » 37.35, 37.64, » 3.51, 3.34.

## Das Golddoppelsalz,



fällt bei Zusatz von Goldchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als voluminöser Niederschlag und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in mikroskopisch feinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $189 - 191^\circ$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NHClAuCl}_3$ .

Procente: C 32.80, H 2.92, Au 35.85.

Gef. » » 32.97, » 3.34, » 35.50.

## Das Platindoppelsalz,



wird aus stark salzsäurehaltigem Wasser in feinen, gelblich-rothen Nadeln erhalten. Beim Erhitzen schwärzt es sich bei  $220^\circ$  und schmilzt bei  $230 - 232^\circ$ . Versuche, das Krystallwasser zu bestimmen, schlugen fehl, da sich das Salz bei höherer Temperatur zersetzt.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 41.70, H 4.17, Pt 22.51.

Gef. » » 42.00, 41.95, » 4.00, 4.58, » 22.42, 22.69.

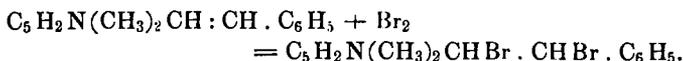
Das Pikrat,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ ,

krystallisirt in feinen Nadeln und ist schwer löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser. Bei  $230^\circ$  schwärzt es sich und schmilzt unter Zersetzung bei  $240 - 241^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}NC_6H_5(NO_2)_3OH$ .  
 Procente: N 12.78.  
 Gef. » » 12.48.

Versuch der Darstellung eines Bromadditionsproductes.

Da die Base eine ungesättigte Verbindung ist, so musste dieselbe Brom addiren, wobei durch Aufnahme von Halogen die doppelte Bindung in eine einfache übergeführt wird:



Derartig gebromte Producte erhielten Baurath,<sup>1)</sup> Bachér,<sup>2)</sup> Plath<sup>3)</sup> und Andere. In allen diesen Fällen tritt das Brom in die Aethylengruppe ein und führt eine gesättigte Verbindung herbei.

Zu einer gewogenen, in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge Base wurde die berechnete, in Schwefelkohlenstoff gelöste Menge Brom tropfenweise hinzugesetzt; es trat hierbei eine geringe Erwärmung ein — das Thermometer stieg von 17 auf 29° — und es schieden sich alsbald krystallisirte Massen aus, die in Schwefelkohlenstoff etwas löslich sind. Nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, wurde aus Alkohol umkrystallisirt und weisse Krystalle erhalten, die bei 213 bis 214° unter Zersetzung schmelzen. Eine Brombestimmung nach Carius ergab 27.35 pCt. Br, während die Theorie 43.36 pCt. erfordert. Dagegen erfordert die Theorie beim Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff 27.77 pCt. Br, eine Zahl, die mit der gefundenen ziemlich übereinstimmt.

Nach Wallach und Wüsten<sup>4)</sup> findet bei dieser Reaction keine Bromwasserstoffentwicklung statt, während Limpricht und Schwanert<sup>5)</sup> bei der Einwirkung von Brom auf Stilben in Schwefelkohlenstofflösung eine Abscheidung von Bromwasserstoffsäure bemerkt haben, wobei mehrere Substitutionsproducte gebildet wurden.

Das gefundene Analysenresultat scheint die Beobachtungen von Limpricht und Schwanert zu bestätigen. Auch wurden bei einem zweiten Versuch zwei verschiedene Bromproducte erhalten, ein weisses vom Schmp. 167—168° und ein gelbes, das um 200° schmilzt. Allein die Analysen ergaben keine stimmenden Zahlen.

Um zu entscheiden, ob Bromwasserstoff abgespalten wird oder nicht, wurde ein Controllversuch angestellt. Es wurde von den gebildeten Krystallen abfiltrirt, der Schwefelkohlenstoff wiederholt mit Wasser und dieses mit Aether ausgeschüttelt. Um eventuell noch gelöstes Brom und den Aether zu vertreiben, wurde durch das Wasser ein kräftiger Luftstrom geleitet. Das Wasser reagirt sauer und giebt

1) Diese Berichte 21, 820.

2) Diese Berichte 21, 3075.

3) Diese Berichte 21, 3098.

4) Diese Berichte 16, 2009.

5) Ann. d. Chem. 145, 336.

mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Bromsilber. Es ist somit eine Abspaltung von Bromwasserstoff, wie Limpricht und Schwanert beobachtet haben, erwiesen.

Hydrirung des  $\alpha'$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -stilbazols.

$\alpha'$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -stilbazolin,  $C_5H_8(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

5 g  $\alpha'$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -stilbazol wurden der Reduction nach Ladenburg's Methode unterworfen. In 200 g absolutem Alkohol gelöst wurden dieselben auf die fünffache theoretische Menge metallischen Natriums, das sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befand, gegossen und Alkohol nachgegeben, bis sämtliches Natrium gelöst war. Während der Reaction liess sich am oberen Ende des Kühlers deutlich Ammoniak, jedenfalls ein Zersetzungsproduct secundärer Natur nachweisen. Nach dem Erkalten wurde mit concentrirter Salzsäure angesäuert, vom gebildeten Chlornatrium abgesaugt und dieses wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde im Vacuum abdestillirt und es hinterblieb eine syrupöse Masse des salzsauren Salzes, die mit Natriumnitrit versetzt wurde, um die entstandene Base von den Verunreinigungen, die sich eventuell gebildet und nicht secundärer Natur sind, zu reinigen. Es schieden sich hierbei braunrothe Oeltropfen aus, welche vermittelt Aether ausgezogen und über Chlorcalcium getrocknet wurden. Das Lösungsmittel wurde abdestillirt und die zurückbleibende Nitrosoverbindung mit gasförmiger Salzsäure zerlegt. Bei diesem Process verschmierte die Masse zu einem schwarzen Oel. Nachdem genügend Salzsäure eingeleitet war, wurde mit Wasser stark verdünnt, das gebildete Oel wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die salzsaure Lösung eingedampft; es hinterblieb ein Syrup, der nicht krystallisirte, auch nicht mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Säuren krystallisirte Salze gab.

Es wurden daher von Neuem 5 g  $\alpha'$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -stilbazol nach der Methode Ladenburg's reducirt, das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, um das gebildete Natriumäthylat zu zerstören, und der Alkohol abdestillirt. Die auf dem Wasser schwimmende ölige Schicht wurde in Aether aufgenommen, dieser abdestillirt, das zurückbleibende Oel mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid im Ueberschuss in der Kälte versetzt.

Es fiel ein voluminöser Niederschlag, der abfiltrirt wurde, aber trotz wiederholten Umkrystallisirens aus salzsäurehaltigem Wasser keinen constanten Schmelzpunkt erlangte und auch keine stimmenden Zahlen bei der Platinbestimmung lieferte.

Das Filtrat wurde eingeengt und, da nur ölige Producte ausfielen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung des so erhaltenen salzsauren Salzes eingedampft.

Es hinterblieb ein Syrup, der keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Er wurde daher in absolutem Alkohol aufgenommen und mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei sich schliesslich das salzsaure Salz in weissen Warzen krystallinisch abschied. Die Analysen des salzsauren Salzes, dass unter Bräunung bei 160–162° schmilzt, ergaben folgende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{23}NHCl$ .

Procente: C 71.00, H 9.46, Cl 14.00.

Gef. » » 70.66, » 9.98, » 14.21.

Die Ausbeute bei der Reduction war trotz der grössten Vorsicht und bei den verschiedensten Versuchsbedingungen eine sehr schlechte, und es konnte leider aus Mangel an Material die Reduction in grösserem Maassstabe nicht ausgeführt werden.

Ueber ein aldolartiges Reactionsproduct zwischen  
Benzaldehyd und *s*-Trimethylpyridin.

$\alpha'$ - $\gamma$ -Dimethylpyridylmethylinphenylalkin.

Wie bereits erwähnt, wurden bei der Reinigung der Rohbase  $C_{15}H_{15}N$  sowohl durch das bromwasserstoffsaurer Salz als auch durch das Quecksilberdoppelsalz verschiedene Salze beobachtet und daraus der Schluss gezogen, dass neben dem Aldehydcondensationsproduct  $C_{15}H_{15}N$ , das unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden war, noch ein zweites entstanden sei. Dieses konnte von ersterem vermittelst des Quecksilberdoppelsalzes getrennt werden. Es wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, aus dem entstandenen salzsauren Salz die Base vorsichtig mit Kalihydrat abgeschieden — hierbei ist jede Erwärmung zu vermeiden —, mit Aether ausgeschüttelt und über kohlen-saurem Kali in ätherischer Lösung getrocknet.

Das Alkin,  $C_5H_2N(CH_3)_2CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_5$ .

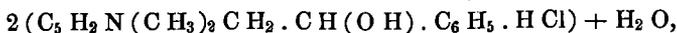
Das Alkin ist ein geruchloser, grünlich-gelber, fluorescirender, zähflüssiger Syrup, der schwach alkalisch reagirt, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist. Es ist weder durch Trocknen der ätherischen Lösung mit geschmolzenem, kohlen-saurem Kali noch durch Stehenlassen über Schwefelsäure noch im luftver-dünnten Raum fest und trocken zu erhalten. Wird das Alkin im Vacuum destillirt, so geht es, ohne einen constanten Siedepunkt zu erreichen, bei 10 mm Druck zwischen 50 und 148° über und erleidet dabei eine partielle Zersetzung, wie aus dem starken Geruch nach Benzaldehyd zu schliessen ist. Ausserdem wurde die Zersetzung durch die Analyse der Platinsalze des zersetzten Alkins nach-gewiesen; es wurden Platinsalze des Alkins sowie das des *s*-Trime-thylpyridins erhalten, analysirt und folgende Zahlen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}NO$ .

Procente: C 79.29, H 7.48, N 6.16.

Gef. » » 78.10, 78.01, » 8.22, 8.57, » 6.68.

## Das salzsaure Salz,



ist in feinen Krystallen zu erhalten und ist in Wasser äusserst leicht löslich. Es schmilzt bei 209—211°.

Analyse: Ber. für  $2(C_{15}H_{17}NO \cdot HCl) + H_2O$ .

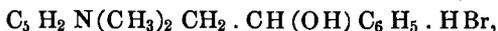
Procente:	C 66.05,	H 6.97,	H <sub>2</sub> O 3.30.
Gef. » »	» 66.17, 66.43, 66.24,	» 7.07, 7.15, 6.94,	» 3.26.

Die Chlorbestimmung wurde mit dem krystallwasserfreien Salze ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}NOHCl$ .

Procente:	Cl 13.47.
Gef. » »	» 13.50.

## Das bromwasserstoffsäure Salz,



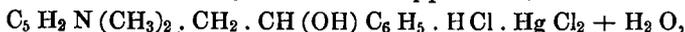
erhält man durch vorsichtiges Neutralisiren des Alkins, doch ist ein Ueberschuss von Säure zu vermeiden, da sonst leicht Rothfärbung eintritt.

Aus Wasser umkrystallisirt, erhält man es bei langsamem Verdunsten in feinen (weissen), durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 187—188°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}NO \cdot HBr$ .

Procente:	C 58.44,	H 5.84,	Br 25.97.
Gef. » »	» 58.48,	» 5.98,	» 26.21.

## Das Quecksilberdoppelsalz,

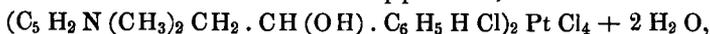


krystallisirt in derben Krystallen und schmilzt, nachdem es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt worden ist, bei 99—101°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}NO \cdot HCl \cdot HgCl_2 + H_2O$ .

Proc.:	C 32.58,	H 3.62,	Hg 36.20,	H <sub>2</sub> O 3.26.
Gef. » »	» 32.05, 32.94,	» 3.98, 3.99,	» 36.18,	» 3.26.

## Das Platindoppelsalz,



fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als amorphes gelbrothes Pulver, das aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wird. Es sintert bei 105° und schmilzt bei 125—130°.

Analyse: Ber. für  $2(C_{15}H_{17}NOHCl)PtCl_4 + 2H_2O$ .

Procente:	C 40.03,	H 4.45,	Pt 21.61,	2H <sub>2</sub> O 4.00
Gef. » »	» 39.75,	» 4.55,	» 21.63,	» 4.26.

## Das Golddoppelsalz,



entsteht auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung des Alkins als voluminöser, gelber Niederschlag. Nach dem Umkrystal-

lisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man es in feinen Nadeln, die nach vorhergegangenem Sintern bei 138—140° schmelzen.

Analyse: Ber. für 2 (C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO HCl . Au Cl<sub>3</sub>) + H<sub>2</sub>O.

Procente: Au 34.17, H<sub>2</sub>O 1.56.

Gef. » » 34.16, 34.16, » 1.55.

Die Elementaranalyse wurde mit dem krystallwasserfreien Salz ausgeführt.

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NOHClAuCl<sub>3</sub>.

Procente: C 31.77, H 3.18.

Gef. » » 32.07, » 3.47.

Das Pikrat, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, entsteht auf Zusatz von Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung des Alkins und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in Form feiner Nadelchen erhalten, die bei 124—125° schmelzen.

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH.

Procente: N 12.28.

Gef. » » 11.93.

## 20. Paul Schubert: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Aldehycollidin<sup>1)</sup>.

[Aus dem chem. Institut der Univ. Breslau.]

(Eingegangen am 6. Januar.)

Vor mehreren Jahren haben Einhorn und Liebrecht<sup>2)</sup> gezeigt, dass  $\alpha$ -Picolin und Chloral sich vereinigen können nach der Gleichung:



und dass aus dem so gewonnenen, unter Kohlenstoffbindung erzeugten Additionsproduct die Pyridylmilchsäure und Pyridylacrylsäure hergestellt werden können. Es schien interessant, diese Reaction auf andere Pyridinbasen auszudehnen, und ich habe sie bei dem Aldehycollidin studirt.

Diese Base habe ich nach der Methode von Dürkopf<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Paraldehyd mit Aldehydammoniak dargestellt, doch habe ich statt der Einschmelzröhren nach dem Vorgang von Plath<sup>4)</sup> einen Autoclaven benutzt.

<sup>1)</sup> Diese Untersuchung ist im Jahre 1892 in Breslau ausgeführt und war längst abgeschlossen und als Dissertation erschienen (März 1893), als die Arbeit von Einhorn und Gilbody: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen (diese Berichte Juni 1893) erschien.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1592. Ann. d. Chem. 265, 208.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 444.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 3086.