

gereinigt und dann wie oben beschrieben behandelt. Nach längerem Stehen ergab die Arabinsäurelösung eine krystallinische Masse, welche unter der Lupe als ein Conglomerat von spiessigen Krystallen erschien. Durch Umkrystallisiren aus verdünnterer Lösung hoffe ich grössere Krystalle zu erzielen.

Ich behalte mir die Anwendung der beschriebenen Methode zur Erforschung der Peptone und ihrer Verbindungen, sowie der Arabinsäure (speciell auch des Rübengummis) vor, stelle sie aber für alle anderen Stoffe zur freien Verfügung.

**575. E. Roth: Ueber *o*-Nitrophenyl- $\alpha$ -Picolyllalkin und einige seiner Derivate, sowie über Phenyl- $\alpha$ -Picolyllalkin.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath Ladenburg unternahm ich es, *o*-Nitrobenzaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin einwirken zu lassen. Das  $\alpha$ -Picolin wurde aus dem käuflichen Präparat durch fractionirte Destillation gewonnen und zeigte den Sdp. 128—132°. Der *o*-Nitrobenzaldehyd wurde mir von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt, denen ich dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Der Aldehyd schmolz bei 43°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 44.5°.

Die Einwirkung von  $\alpha$ -Picolin und *o*-Nitrobenzaldehyd verläuft am besten unter folgenden Reactionsbedingungen. 6 g  $\alpha$ -Picolin wurden mit 6 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 3 g Wasser im zugeschmolzenen Rohr 7—8 Stunden auf 137—140° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann mit Wasser und Salzsäure versetzt, wodurch der nicht verbrauchte Aldehyd sich in der Form eines röthlichen Pulvers absetzte, das abfiltrirt werden konnte. Das Filtrat wurde noch zwei Mal mit Aether ausgeschüttelt, behufs Entfernung der letzten Reste des Aldehyds. Dann wurde die Lösung mit Natronlauge übersättigt und 2—3 Tage stehen gelassen. Es hatte sich dann ein fester, weisser Körper abgeschieden, der abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt und die Krystallisation abgewartet.

Die in dieser Weise hergestellten, kleinen, schneeweissen Krystalle zeigen nach dem Trocknen im Exsiccator oder im Dampftrockenschrank den Schmp. 137—138°. Der so erhaltene Körper ist das

*o*-Nitrophenyl- $\alpha$ -Picolyalkin,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ .

Ber. C 64.00, H 4.92, N 11.48.

Gef. » 64.06, 64.09, 63.91, » 5.60, 5.46, 5.23, » 11.60.

Die Base ist in kaltem wie in warmem Wasser so gut wie unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem sehr leicht löslich. Leicht löslich ist sie ferner in kochendem Benzol und Aceton. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Ich möchte auch hier darauf hinweisen, dass diese Base der erste Aldolkörper ist mit zwei aromatischen Kernen.

Versuche, aus diesem Alkin das Alkidin darzustellen durch Erhitzen der Componenten ohne Wasserzusatz aber mit Chlorzink, schlugen fehl; es entstand stets der Aldolkörper.

Die Ausbeute bei dieser Condensation beträgt ca. 37 pCt. der Theorie.

Ein Versuch, den analogen Ketokörper durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus dem Aldol zu erhalten, misslang.

Zur Charakteristik des Alkins wurden folgende Verbindungen dargestellt.

Das Golddoppelsalz,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , krystallisirt in Prismen, die bei  $155^\circ$  schmelzen.

Ber. Au 33.77. Gef. Au 33.72.

Das Platindoppelsalz,  $2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ , schmilzt bei  $212^\circ$ .

Ber. Pt 21.63. Gef. Pt 21.80.

Das Ferrocyanid doppelsalz,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)_4 \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , ist ein hellgrünes Salz, das bei  $148^\circ$  unter Zersetzung schmilzt.

Ber. Fe 4.69. Gef. Fe 4.89.

Auch ein Rhodanat und Pikrat (Schmp.  $161^\circ$ ) sowie ein Doppelsalz mit Bleiacetat wurden dargestellt.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Eisessig auf die Base wurde das Acetat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ , erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen festen, weissen Körper darstellte, der bei  $82^\circ$  schmolz.

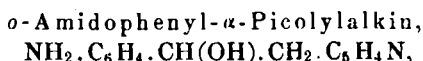
Ber. C 63.38, H 4.99.

Gef. » 63.00, 63.18, » 5.17, 5.20.

Durch Reduction der Nitrogruppe meines Alkins musste ich zu einem analogen Amidoalkin gelangen. Diese Reduction gelang nach folgender Methode: 10 g Alkin wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 40 g Eisen oder Zink in kleinen Portionen versetzt, während gleichzeitig allmählich concentrirte Salzsäure unter häufigem Schütteln zugefügt wurde. Nachdem sich die gesammte Metallmenge gelöst hatte, wurde soviel Wasser hinzugegeben, bis etwa auskrystallisirende Me-

talldoppelsalze der Base gelöst sind. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge versetzt, wodurch die Base und das Metall ausfielen. Der Niederschlag wurde mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether am Rückflusskühler extrahirt, die Lösung abgegossen und der Aether verdampft. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich (besonders nach dem Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstab) nach einiger Zeit Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurden.

Das



schmilzt bei 97—98°, ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. An der Luft wird die in reinem Zustande schneeweiße Masse dunkelroth.

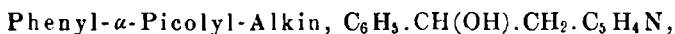
Ber. C 72.89, H 6.59.

Gef. » 73.02, » 6.86.

Ein Pikrat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ein Platindoppelsalz und das Ferrocyanat wurden dargestellt.

Ein Versuch, die Amidobase nach der Ladenburg'schen Methode durch Natrium und Alkohol in das entsprechende Pipecolylalkin überzuführen, blieb ohne Erfolg.

In analoger Weise, wie beim *o*-Nitrophenyl- $\alpha$ -Picolyalkin, versuchte ich nun Benzaldehyd mit  $\alpha$ -Picolin ohne Wasseraustritt zu condensiren. Baurath<sup>1)</sup> hatte aus  $\alpha$ -Picolin und Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 220° das  $\alpha$ -Stilbazol unter Wasseraustritt erhalten. Das um Wasser reichere



erhielt ich nach folgender Methode: 6 g Benzaldehyd, 4 g  $\alpha$ -Picolin und 3 g Wasser wurden im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden lang auf 135° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde stark salzsauer gemacht, und der unverändert gebliebene Benzaldehyd durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Die salzsaure Lösung wurde darauf mit verdünnter Natronlauge versetzt, wodurch sich ein hellrothes Oel abscheidet, welches nach 24—30 Stunden fest wird, wenn man darauf geachtet hat, dass kein grösserer Ueberschuss von Natronlauge zugesetzt wurde und mit Wasser stark verdünnt war. Es bilden sich röthliche Klümpchen, die abgesaugt und in heissem Alkohol gelöst werden. Beim Erkalten des Alkohols setzen sich die Verunreinigungen ab, von denen man abgiesst, und aus der alkoholischen Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2719; 21, 818.

scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser die Base in weissen Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 96—97° schmelzen.

Ber. C 78.45, H 6.54, N 7.03.

Gef. » 78.66, » 6.91, » 6.81.

Das Phenyl- $\alpha$ -Picolylalkin ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und beissem Lignoïn leicht löslich.

Das Platindoppelsalz,  $2C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot 3H_2O$ , ist goldgelb und schmilzt bei 104°.

Ber. C 36.08, H 3.94.

Gef. » 36.02, » 4.21.

Das Golddoppelsalz (Schmp. 131—132°), das Quecksilberdoppelsalz (Schmp. 162°) und das Ferrocyanat wurden ebenfalls dargestellt.

#### 576. S. Samelson: Ueber Azoverbindungen aus *m*-Toluidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Mit Hilfe des Dimethyl-*m*-toluidins, das bisher zur Darstellung von Azokörpern noch nicht benutzt worden ist, wurden die im Folgenden beschriebenen Farbstoffe dargestellt. Das dazu nöthige Dimethyl-*m*-toluidin wurde aus *m*-Toluidin und Jodmethyl nach der Methode von Monnet, Reverdin und Nölting<sup>1)</sup> hergestellt.

#### Dimethyl-*m*-toluidinazobenzol.

Es wurden zunächst 7.4 g Natriumnitrit und 4 g Aetznatron in 54 g Wasser gelöst. Hierauf wurde eine Lösung von 10 g Anilin und 14.5 g Dimethyl-*m*-toluidin in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure hergestellt, indem mittels Fuchsinpapier festgestellt wurde, wann die Neutralisation erreicht war. Diese Lösung wurde gut abgekühlt und zu der alkalischen Natriumnitritlösung unter Rühren mit dem Glasstabe und Kühlen mit kaltem Wasser hinzugefügt. Der Eintritt der Reaction machte sich durch die Abscheidung eines rothen Oeles bemerkbar, das auf der Flüssigkeit schwamm, und auch nach längerem Stehen nicht zum Erstarren zu bringen war. Es wurde daher zunächst durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz abgeschieden, das ein dunkelrothbraunes, in Alkohol, Aether und Salzsäure lösliches Pulver darstellt. Zur Gewinnung des freien Di-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 2280.