

Thalliumchlorid und Methyl-diphenylamin.

Methyl-diphenylamin liefert mit alkoholischer Thalliumchlorid-lösung nach längerem Stehen einen sehr schönen blauen Farbstoff, vielleicht denselben, der aus Methyl-diphenylamin mit gechlorten Chinonen entsteht, also wahrscheinlich Diphenylaminblau¹⁾.

Die grosse Anzahl der untersuchten Doppelsalze zeigt, dass das Thalliumchlorid, wie ich schon in meiner letzten Abhandlung erwähnte, sehr gut zur Charakterisirung organischer Basen geeignet ist; denn die Salze fallen grösstentheils gut aus, krystallisiren ganz hervorragend und zeigen verschiedene Löslichkeit, sodass es in manchen Fällen praktisch erscheinen dürfte, das Thalliumchlorid zu verwenden. Die von Werther²⁾ zur Darstellung des Thalliumchlorids angegebene Methode ist jedoch umständlich und zeitraubend; ich möchte deshalb hier noch ein Verfahren angeben, das in kurzer Zeit eine gebrauchsfertige Thalliumchloridlösung zur Darstellung der Chlorhydrate liefert:

Thalliumoxydul in wässriger Lösung (oder am besten Thalliumcarbonat) wird mit Natriumhypochlorit versetzt, etwas erhitzt, das braune abgeschiedene Thalliumhydroxyd abfiltrirt, gut ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst.

465. Wolfgang Dierig: Ueber die Einwirkung von Paratoluylaldehyd auf α -Picolin und α -Methyl- α' -Phenylpyridin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juni 1902.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geh. Rath Ladenburg unternahm ich es, α -Picolin und α -Methyl- α' -Phenylpyridin mit Paratoluylaldehyd zu condensiren.

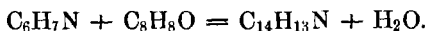
p-Methyl- α -Stilbazol.

Um das Condensationsproduct mit α -Picolin zu erhalten, wurden je 10 g α -Picolin mit 12 g Paratoluylaldehyd im Einschmelzrohr bei Gegenwart von etwas Chlorzink 10 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct, eine gelbe Masse, wurde mehrere Male aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich kleine, hellgelbe Nadeln ab, die das salzsaure Salz der neuen Base bildeten, welches durch Auswaschen mit Aether vom überschüssigem Aldehyd befreit wurde. Die Base wurde darauf durch Kali abgeschieden, zur

¹⁾ Greiff, diese Berichte 12, 1610 [1882] und D. R. P. 15120.

²⁾ Journ. pr. Chem. 91, 385 [1864].

Trennung vom überschüssigem Picolin öfters mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose, filzige Krystalle, die bei 82° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform. Gegen Lakmuspapier reagirt sie in alkoholischer Lösung alkalisch. Nach der Analyse ist die Base durch Condensation von 1 Mol. α -Picolin und 1 Mol. Paratoluylaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden:



$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 86.09, H 6.71, N 7.20.

Gef. » 85.89, » 6.87, » 7.56.

Die Base ist das *p*-Methyl- α -Stilbazol; ihr kommt folgende Constitutionsformel zu:



Das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen, hellgelben Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Es sintert bei 170° und schmilzt bei 190—191°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 67.3, H 6.46.

Gef. » 66.9, » 6.49.

Das Platindoppelsalz ist gelb, krystallinisch, löslich in viel heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 194—195° unter Gasentwicklung.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 24.36. Gef. Pt 24.44.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in breiten, röthlichen Nadeln, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und schmilzt unter Gasentwicklung bei 180—181°.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})\text{AuCl}_3$. Ber. Au 36.85. Gef. Au 36.96.

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in kleinen, gelblichen Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether sind. Es beginnt bei 219° sich zu schwärzen und schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})\text{HgCl}_2$. Ber. C 33.41, H 2.61, Hg 39.84.

Gef. » 33.34, » 3.05, » 39.77.

Pikrat. Schöne, gelbe Nadeln, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmp. 193—194°.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Ber. N 13.24. Gef. N 13.00.

Das Bromadditionsproduct entsteht beim Versetzen der Schwefelkohlenstoff-Lösung der Base mit Brom im gleichen Lösungsmittel in Form seines bromwasserstoffsäuren Salzes. Es ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Schmp. 170° unter Gasentwicklung.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NBr}_2 \cdot \text{HBr}$. Ber. C 38.53, H 3.24, Br 55.01.

Gef. » 38.25, » 3.42, » 55.32.

Dihydro-*p*-Methyl- α -Stilbazol.

Ganz ähnlich wie Limpricht und Schwanert¹⁾ durch 8-stündiges Erhitzen von Stilben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 140—150° Dibenzyl erhalten haben, lässt sich auch hier eine Addition von 2 Atomen Wasserstoff an das *p*-Methyl- α -Stilbazol erreichen. Durch 1-stündiges Erhitzen des Letzteren mit dem 5-fachen Gewicht an rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° wird die vollständige Umwandlung in die wasserstoffreichere Verbindung bewirkt. Das so entstandene Perjodid der neuen Base wurde mit Kali zerlegt, in Aether aufgenommen und demselben zur Reinigung durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure wieder entzogen. Das salzsaure Salz wurde wiederum mit Kali zerlegt, die Base in Aether aufgenommen, über Kali getrocknet und destillirt. Sie stellt ein farbloses Oel dar, das bei 294—296° unter gewöhnlichem Druck übergeht. Die Base reagirt in trockenem und feuchtem Zustande neutral, und ist in Alkohol sowie Aether löslich. Beim Stehen an der Luft färbt sie sich alsbald gelb und schliesslich braun.

$C_{14}H_{15}N$. Ber. C 85.21, H 7.66.
Gef. » 84.74, » 7.93.

Das Platindoppelsalz erhält man in sehr schönen, goldgelben Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 180° schmelzen. Es ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

$(C_{14}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 24.29. Gef. Pt 24.27.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in sehr schönen, gelben Nadeln, die in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich sind. Schmp. 138—140°.

$(C_{14}H_{15}N.HCl)AuCl_3$. Ber. Au 36.7. Gef. Au 36.3.

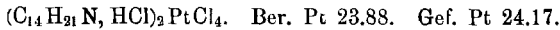
p-Methyl- α -Stilbazolin.

Durch Aufnahme von 8 Atomen Wasserstoff musste das *p*-Methyl- α -Stilbazol in das entsprechende α -Stilbazolin übergeführt werden können. Zu diesem Zwecke wurden nach Ladenburg 20 g Base in 400 g Alkohol gelöst und allmählich mit 80 g Natrium beschickt. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Es schied sich ein gelbes Oel an der Oberfläche ab, das in Aether aufgenommen, mit Kali getrocknet und im Vacuum destillirt wurde. Die Base ging bei 11 mm Druck zwischen 145—148° über. Sie reagirt stark alkalisch und besitzt einen eigenthümlichen, widerwärtigen Geruch.

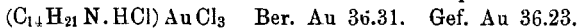
$C_{14}H_{21}N$. Ber. C 82.68, H 10.41, N 6.91.
Gef. » 82.11, » 10.59, » 7.11.

¹⁾ Ann. d. Chem. 145, 334.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in schönen, goldgelben Nadeln und ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Schmp. 182°.



Das Golddoppelsalz bildet schöne, hellgelbe Nadeln, die löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Schmp. 136°.

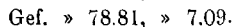
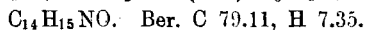
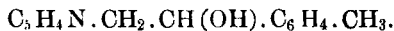


Das Pikrat erhält man in schönen, langen, gelben Nadeln, die löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Schmp. 125°.



p-Toluyll- α -Picolyll-Alkin.

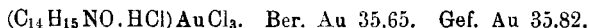
Roth¹⁾ hatte durch Condensation von α -Picolin mit Benzaldehyd ein Product erhalten, das ohne Wasseraustritt entstanden war. Ich versuchte, die entsprechende Reaction mit α -Picolin und Paratoluyllaldehyd auszuführen, indem ich 5 g α -Picolin mit 6 g Paratoluyllaldehyd im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 140° erhitze. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Salzsäure aufgenommen und zur Reinigung vom überschüssigen Aldehyd mit Aether ausgeschüttelt. Beim Zusatz von Kali schieden sich an der Oberfläche rothbraune Oeltropfen ab, die mit Aether aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten des Letzteren wurde das Oel fest. Ich krystallisirte das so erhaltene Product aus Alkohol um und erhielt kleine, glänzende Nadeln vom Schmp. 93°. Die Ausbeute ist sehr gering. Die Base ist löslich in Alkohol und Aether, so gut wie unlöslich in heissem und kaltem Wasser. Als *p*-Toluyll- α -Picolyllalkin kommt ihr die Constitution zu:



Das Platindoppelsalz ist röthlich, krystallinisch, löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether. Es fällt bei 140° zusammen und schmilzt undeutlich bei 150°.



Das Golddoppelsalz des Alkins ist besser charakterisirt als das Platinsalz. Es bildet schöne, goldgelbe Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Es schmilzt glatt bei 131°.



p-Methyl- α' -Phenyl- α -Stilbazol.

10 g des nach M. Scholtz²⁾ synthetisch dargestellten α' -Phenyl- α -Methylpyridins wurden mit 8 g Paratoluyllaldehyd, im Einschmelzrohr

¹⁾ Inaug.-Diss. Breslau, 1900.

²⁾ Diese Berichte 28, 1726 [1895].

bei Gegenwart von etwas Chlorzink 12 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Die Reactionsmasse wurde ebenso behandelt wie das oben beschriebene *p*-Methyl- α -Stilbazol und ergab eine Ausbeute von etwa 50 pCt. der angewandten Menge. Die Base ist in kaltem und heissem Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Ligroïn ziemlich, in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton ganz ausserordentlich leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen Nadeln, aus Aether in dicken Spiessen. Schmp. 113°; das so erhaltene Product ist das *p*-Methyl- α' -Phenyl- α -Stilbazol von der Formel $C_6H_5.C_3H_3N.CH:CH.C_6H_4.CH_3$.

$C_{20}H_{17}N$. Ber. C 88.51, H 6.32, N 5.17.
Gef. » 88.35, » 6.50, » 5.25.

Das salzsaure Salz bildet kurze, dicke Nadeln von gelblicher Farbe, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. Bei 195° beginnt es zu sintern und schmilzt bei 202°.

$C_{20}H_{17}N.HCl + H_2O$. Ber. C 73.75, H 6.19.
Gef. » 74.10, » 6.52.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in schönen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Es ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

$(C_{20}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.46. Gef. Pt 20.23.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in langen, feinen Nadeln. Eine Goldbestimmung ergab aber zu wenig Gold.

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in schönen, kleinen, hellgelben Nadeln, die löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind. Schmp. 183°.

$(C_{20}H_{17}N.HCl)HgCl_2$. Ber. C 41.45, H 3.13.
Gef. » 41.54, » 3.51.

Das Pikrat bildet kleine, gelbe Nadeln, die mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisiren, löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind und bei 196° schmelzen.

$(C_{20}H_{17}N).C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 11.23. Gef. N 11.48.

Das Bromadditionsproduct entsteht beim Versetzen der Schwefelkohlenstofflösung der Base mit Brom im gleichen Lösungsmittel. Es ist so gut wie unlöslich in kaltem und heissem Wasser, etwas löslich in Aether und Alkohol. Aus Letzterem krystallisirt es in schönen, durchsichtigen Täfelchen, die bei 173° schmelzen.

$C_{20}H_{17}NBBr_2$. Ber. C 55.67, H 3.97.
Gef. » 55.96, » 4.18.

p-Methyl- α' -Phenyl- α -Stilbazolin.

Es wurden 15 g Base in 300 g Alkohol gelöst und mit 60 g Natrium reducirt. Beim Reinigen des erhaltenen Productes wurde genau so verfahren, wie oben bei der Beschreibung des *p*-Methyl-

α -Stilbazolins angegeben worden ist. Die so erhaltene Base ist ein hellgelbes Oel von widerwärtigem Geruch, das unter 20 mm Druck bei 245° übergeht. In der Kältemischung erstarrt sie zu einer seidenglänzenden Masse, die aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wird.

$C_{20}H_{25}N$. Ber. C 85.92, H 8.95, N 5.03.

Gef. » 85.71, » 8.87, » 5.07.

Das salzsaure Salz krystallisirt in schönen, weissen Krystallen, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Es beginnt bei 230° zu sintern und schmilzt undeutlich bei 250°.

$C_{20}H_{25}N.HCl$. Ber. C 76.02, H 8.30.

Gef. » 76.34, » 8.56.

Das Pikrat bildet kleine, dicke Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Es beginnt bei 180° zu sintern und schmilzt bei 197°.

$C_{20}H_{25}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 11.05. Gef. N 11.35.

Versuch zur Darstellung des α' -Phenyl-*p*-Tolyl- α -Picolylalkins.

Es wurden 10 g α' -Phenyl- α -Methylpyridin mit 8 g Paratoluyaldehyd im Einschmelzrohr 12 Stunden lang auf 140° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Salzsäure aufgenommen und zur Entfernung des überschüssigen Aldehydes mit Aether ausgeschüttelt. Die Base wurde alsdann mit Kali in Freiheit gesetzt. Nach dem Abdestilliren der überschüssigen Scholtz'schen Base blieb nur noch ein ganz geringer Rückstand, welcher fest war, beim Versuch ihn umzukrystallisiren aber wieder ölig wurde. Zu einer Destillation war die Menge viel zu gering. Daher wurde nur das Platinsalz hergestellt, welches in kleinen Nadeln krystallisirt, die bei 202° schmelzen. Eine Platinbestimmung ergab kein befriedigendes Resultat. So ist der einzige Beweis, dass es sich nicht um ein Salz des Stilbazols, sondern wahrscheinlich des Alkins handelt, die Schmelzpunktdifferenz von fast 50°. Zu genaueren Untersuchungen langte das Material nicht aus.