

löste sich *p*-Nitrobenzaldehyd im Pipecolylhydrazin unter gelbrother Färbung. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse krystallinisch.

Nach vier- bis fünf-maligem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol bekommt man ein reines Product vom Schmp. 63°.

0.1587 g Sbst.: 25 ccm N (18°, 743 mm). — 0.1390 g Sbst.: 21.2 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{13}H_{17}N_3O_2$. Ber. N 17.00. Gef. 17.18, 17.10.

467. Otto Ollendorff: Ueber die Einwirkung einiger Aldehyde auf α' -Phenyl- α -methylpyridin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, das von M. Scholtz¹⁾ synthetisch dargestellte α' -Phenyl- α -methylpyridin mit einigen Aldehyden zu condensiren. Dehnel²⁾ hat die Condensationsproducte dieser Base mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd beschrieben, Thoraus³⁾ condensirte die Base mit Piperonal, sowie *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd.

Ich condensirte die Base zunächst mit *p*-Nitrobenzaldehyd; 8 g Base, 7 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 2 g Wasser erhitzte ich im Bombenofen 8 Stunden auf 140°. Das braune Reactionsproduct löste ich, nach dem Oeffnen der Röhre, in heisser verdünnter Salzsäure auf und entfernte den unverbrauchten Aldehyd durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Aether im Scheidetrichter. Die vom Aether getrennte Flüssigkeit versetzte ich mit Kali, worauf sich sofort ein gelbes Oel abschied. Ich nahm dasselbe in wenig Aether auf und versetzte diesen mit einigen Tropfen Wasser. Nach 1—2-tägigem Stehen in einer Porzellanschale erstarrte das Oel zu einer weisgelben Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen weissen Nadeln sich abscheidet. Die so erhaltene Base, das

α' -Phenyl- α -picolyl-*p*-Nitrophenylalkin,

$C_8H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(NO_2)$,

schmilzt bei 112°; in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich, in Wasser unlöslich.

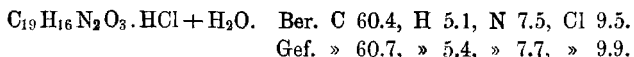
$C_{19}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 71.2, H 5.0, N 8.8.

Gef. » 70.9, » 5.2, » 9.2.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1726 [1895]. ²⁾ Ebenda 33, 3494 [1900].

³⁾ Ebenda 35, 415 [1902].

Das salzsaure Salz entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure. Aus Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure umkrystallisirt, erhält man es in schönen, breiten Tafeln. Schmp. 126°. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das es bei 100° abgibt.



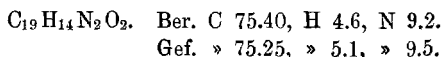
Das Platinsalz, auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes erhalten, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Prismen, die bei 212° schmelzen. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwerer löslich.



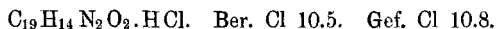
Nach langen Mühen gelang es mir, auch noch ein Condensationsproduct zwischen α' -Phenyl- α -methylpyridin und *p*-Nitrobenzaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu erhalten, allerdings nur in sehr geringer Menge. 7 g Base, reichlich 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd und $\frac{1}{2}$ g Zinkchlorid wurden im Bombenofen 24 Stunden unter langsamem Steigern der Temperatur bis auf 150° (nicht höher!) erhitzt. Erhitzt man höher als auf 150°, so erhält man Schmierer, die sich nicht weiter verarbeiten lassen.

Der Röhreninhalt wurde, wie oben beschrieben, weiter behandelt und mit Kali die Base abgeschieden; dieselbe stellt das

α' -Phenyl- α -*p*-nitrostilbazol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$, dar. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 142°. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist sie löslich, in Wasser unlöslich.

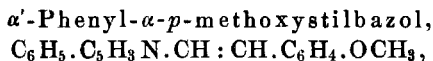


Das salzsaure Salz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, liefert schöne weisse Nadelchen. Schmp. 135°.

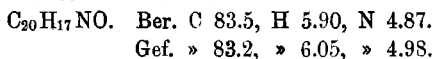


In ähnlicher Weise untersuchte ich die Einwirkung von Anisaldehyd auf α' -Phenyl- α -methylpyridin. Molekulare Mengen von Base und Aldehyd, und zwar 15 g Base, 12 g Aldehyd und ca. 4 g Zinkchlorid, erhitzte ich im Bombenofen 8—9 Stunden auf 180°. Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten zu einer festen, gelben Masse erstarrt; ausgetretenes Wasser war in Gestalt mehrerer Tropfen am Röhrenrande sichtbar. Den Röhreninhalt nahm ich, wie oben beschrieben, wieder mit heisser, verdünnter Salzsäure auf, schüttelte zur Entfernung überschüssigen Aldehyds mit Aether aus und schied mit Stangenkali die Base ab, die in hellen Flocken ausfiel. Nach dem

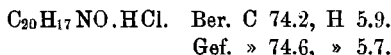
Auskochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 129°. Diese Base stellt das



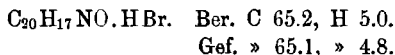
dar. In heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist die Base leicht löslich, in Wasser unlöslich.



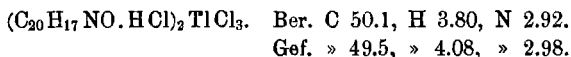
Das salzsaure Salz wird erhalten durch Lösen der Base in heissem Alkohol und Versetzen mit verdünnter Salzsäure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in schönen, gelben Nadeln, die bei 200° schmelzen.



Das bromwasserstoffsäure Salz, in ähnlicher Weise erhalten, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, fächerförmige Krystalle.



Das Thalliumsalz wurde auf Zusatz von reinem, frisch bereitetem Thalliumchlorid (das mir Hr. College Renz in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte) zur Lösung des salzsauren Salzes als gelber Niederschlag erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelben Blättchen vom Schmp. 98°. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in verdünnter Salzsäure.

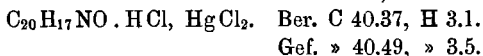


Das Platinsalz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet kleine, säulenartige Krystalle. Schmp. 245°.



Das Quecksilbersalz fällt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als gelber Niederschlag aus. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt es in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 221° schmelzen.

In salzsaurem Wasser ist es leicht löslich, schwerer in Alkohol.



Reduction der Base.

Nach Ladenburg's Methode mit Natrium und Alkohol reducirte ich die Base und erhielt nach der üblichen Behandlungsweise des Reductionsproductes ein Oel, das ich der geringen Menge wegen nicht destilliren konnte. Ich stellte zur Charakterisirung der reducirten Base daher ihr salzsaures Salz dar. Das Oel löste ich in verdünnter,

heisser Salzsäure auf, nach dem Erkalten fiel das salzsaure Salz aus, das aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, schöne, bei 229° schmelzende Nadeln bildet.

$C_{20}H_{25}NO \cdot HCl$. Ber. C 72.30, H 7.84.
Gef. » 69.65, 71.7, » 8.07, 7.99.

Ich condensirte ferner α' -Phenyl- α -methylpyridin mit Chloral. Molekulare Menge Base und Aldehyd erhitzte ich in einem kleinen Kölbchen mit Rückflusskühler 12—15 Stunden auf dem Wasserbade. Die beim Vermischen der beiden Substanzen festgewordene Masse löste sich hierdurch wieder auf, erstarrte aber nach dem Abkühlen wieder zu einer zähfesten Masse, die ich nach dem Abpressen auf einem Thonteller aus Benzol, vermischt mit Ligroin, umkrystallisirte. Die so erhaltene Base, das

α -Trichlor- α -oxypropyl- α' -phenylpyridin,
 $C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$,

krystallisirt in prachtvollen, bei 65° schmelzenden Tafeln, die Hr. Dr. Sachs, Assistent am mineralog. Institut hiesiger Universität, als dem triklinen System angehörig zu bestimmen die Freundlichkeit hatte. Die Verbindung ist eine starke Base, die an der Luft Wasser anzieht.

$C_{14}H_{12}NOCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 48.90, H 4.36, N 4.07, Cl 31.00.
Gef. » 49.12, » 4.32, » 3.90, » 30.53.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die Substanz schon bei 100° dissociirt.

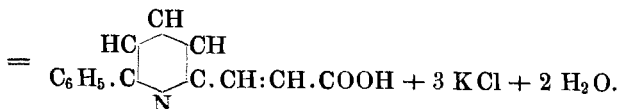
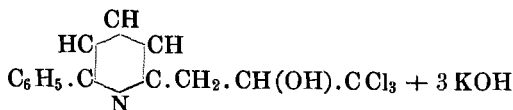
Mit Säuren bildet die Base charakteristische Salze. Das Platinsalz habe ich näher untersucht. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne rothe Nadelchen. Schmp. 201°.

$C_{14}H_{12}NOCl_3 \cdot 2HCl, PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 25.6, H_2O 4.70.
Gef. » 25.7, » 4.45.

Ich versuchte noch, aus der Base die entsprechende Säure darzustellen. Die erwärmte, alkoholische Lösung der Base versetzte ich mit alkoholischem Kali, wodurch nicht nur alles Chlor entfernt wurde und die Gruppe CCl_3 in $COOH$ überging, sondern auch noch Wasser austrat und die

α' -Phenyl- α -pyridylacrylsäure

entstand:



Die alkoholische Reactionsflüssigkeit enthält das Kaliumsalz der Säure. Sie wurde mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, eingedampft und das entstandene salzsaure Salz der Säure mit absolutem Alkohol aufgenommen. Das aus diesem dargestellte Platinsalz zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 204° .

$(C_{14}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 23.8. Gef. Pt 23.65.

468. O. Bialon: Ueber die Einwirkung von Anisaldehyd auf Chinaldin, α -Picolin und Aldehydcollidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, Anisaldehyd mit einigen α -substituirten Pyridin- und Chinolin-Derivaten zu condensiren.

I. Anisyliden-Chinaldin.

10 g Chinaldin wurden mit 8 g Anisaldehyd und einer Spur Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre 10 Stdn. lang auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete ein festes, braunes Harz, das abgespaltene Wasser war im Rohre sichtbar; Druck war beim Oeffnen der Röhre nicht bemerkbar. Die Harzstücke wurden zerkleinert und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei sie sich vollständig auflösten. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Beim Erkalten fiel das Chlorhydrat in gelben Nadeln aus. Die Base schied sich beim Zusatz von festem Kali zur Lösung des salzsauren Salzes in graugrünen Flocken ab. Dieselben wurden mehrere Male aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wonach sie beim Erkalten in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 126° ausfielen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die entstandene Base hat die Formel: $C_9H_6N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(OCH_3)$.

$C_{15}H_{15}ON$. Ber. C 82.75, H 5.74, N 5.40.

Gef. » 82.60, » 5.61, » 5.71.

Das Chlorhydrat bildet feine, gelbe Nadeln und wird aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 208° .

Ber. C 72.60, H 5.40.

Gef. » 72.72, » 5.31.

Das Platindoppelsalz fällt in gelben Flocken aus, für die kein Krystallisationsmittel aufgefunden wurde. Es wurde daher aus reinem Material dargestellt. Schmp. 254° .

Ber. Pt 20.8. Gef. Pt 20.6.