

Das Platinsalz fällt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in feinen, gelben Nadeln aus. Schmp. 201°.

Ber. Pt 21.92. Gef. Pt 21.72.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die beiden Körper unter Wasseraustritt mit einander in Reaction getreten sind. Die entstandene Base hat also die Formel:

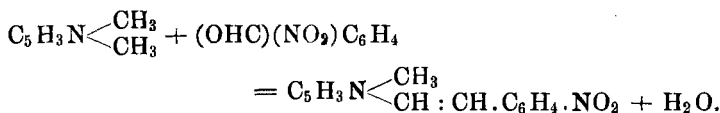


469. R. Knick: Ueber die Condensation von α, γ -Lutidin mit p -Nitrobenzaldehyd.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geh.-Rath Ladenburg unternahm ich es, α, γ -Lutidin mit p -Nitrobenzaldehyd zu condensiren, wie ich es beim α -Picolin bereits beschrieben habe¹⁾. Je 5 g reines α, γ -Lutidin, das nach der von Ladenburg²⁾ angegebenen Reinigungsmethode aus dem Rohlutidin gewonnen war, wurden mit 6 g p -Nitrobenzaldehyd und 6 g Wasser im Einschmelzrohr auf 130—135° 10 Stunden lang erhitzt. Das Reactionsproduct stellte eine durch Schmieren stark braun gefärbte, harzartige Masse dar, die ich in verdünnter Salzsäure zu lösen versuchte. Ein Theil löste sich nicht; diesen filtrirte ich ab, wusch das auf dem Filter zurückbleibende gelbe Pulver mit Aether aus und löste es durch Kochen mit sehr viel Wasser. Es schieden sich bei der Abkühlung kleine gelbe Nadeln aus, die noch mehrmals umkrystallisirt und dann mit Kali zerlegt wurden. Ein dunkelgelber Niederschlag fiel aus, dessen Analyse nach dem Absaugen und mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol ergab, dass bei der Condensation die eine Methylgruppe des Lutidins mit dem Aldehyd unter Abspaltung von Wasser und Bildung des Stilbazolkörpers in Reaction getreten war nach folgender Gleichung:



Zu dem Filtrate des in Wasser unlöslichen, salzsauren Stilbazols fügte ich Natronlauge hinzu. Den hierbei sich abscheidenden flockigen Niederschlag, der noch durch kleine Mengen des Stilbazolkörpers verunreinigt war, löste ich in ziemlich concentrirter, kalter Salzsäure. Die ungelösten Bestandtheile entfernte ich durch Filtriren und erhielt

¹⁾ Diese Berichte 35, 1162 [1902]. ²⁾ Ann. d. Chem. 247, 35.

dann aus dem Filtrate mit Natronlauge einen weit reineren Körper als vorher. Aus Alkohol wurde er in tafligen, gelben Krystallen gewonnen. Eine Analyse stimmte genau auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_3$, d. h. auf das Alkin.

Ich habe daher zu gleicher Zeit und bei derselben Temperatur zwei Basen erhalten und isolirt. Bei $130-135^{\circ}$ entstand allerdings das Alkin in vorwiegendem Maasse. Die Ausbeute an Alkin betrug 25 pCt. der theoretischen Ausbeute, die an Stilbazol nur 10 pCt. Durch Steigerung der Temperatur konnte die Ausbeute an Stilbazol nicht vergrössert werden. Bei 180° erhielt ich als Condensationsproduct eine schwarze, harzige Masse, die sehr viel Schmierer und wenig von dem unter Wasseraustritt entstandenen Producte enthielt.

Das

p-Nitrophenyl- α, γ -Lutidylalkin

schmilzt bei $168-169^{\circ}$ zu einer braunen Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sich schwer, in Benzol und Aceton nur in der Wärme, in Wasser so gut wie garnicht.

$C_{14}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 65.1, H 5.4, N 10.85.
Gef. » 64.9, » 5.6, » 10.9.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$. Gelbe, farnkrautartig verästelte Kryställchen, die bei 242° schmelzen. In Aether wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich.

Ber. C 57.0, H 5.1.
Gef. » 56.8, » 4.7.

Das Pikrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$, entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure mit einer ätherischen Lösung der Base. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es goldglänzende Krystallfitterchen. Schmilzt schon unter 100° in seinem Krystallwasser. Bei 120° wurde es bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Gewichtsabnahme festgestellt.

Ber. H_2O 3.6 (1 Mol.). Gef. H_2O 3.7.

Das wasserfreie Salz ist nur schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 171° .

Ber. N 14.4. Gef. N 14.5.

Benzoat des Alkins. Die stark verdünnte, salzsaure Lösung wurde mehrere Stunden mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, aus der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether die überschüssige Benzoesäure entfernt und der Ester mit Natronlauge gefällt. Aus Alkohol krystallisirt er in weissen Schüppchen, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen. In Chloroform leicht löslich.

$C_{21}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 69.6, H 5.0.
Gef. » 69.4, » 5.3.

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{18}N_2O_4.HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. Schmp. 219°.

Ber. Pt 17.2. Gef. Pt 17.2.

p-Amidophenyl- α,γ -Lutidylalkin.

10 g des Alkins wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, 40 g Zinn hinzugefügt, allmählich in kleinen Portionen mit concentrirter Salzsäure versetzt und zur Beendigung der Reduction noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ich fügte dann grosse Mengen Natronlauge hinzu. Die Amidobase und das nicht in überschüssigem Alkali gelöste Zinnhydroxyd fielen aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung fiel mit Wasser ein dunkelgelber, flockiger Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Ausbeute 2 g aus 10 g Nitroalkin. Schmp. 130°. In Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. In Wasser so gut wie unlöslich.

$C_{14}H_{16}N_2O$. Ber. C 73.7, H 7.0, N 11.4.

Gef. » 73.4, » 7.3, » 11.5.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadelchen. Bei 222° findet Zersetzung unter Gasentwicklung statt.

Ber. Pt 22.9. Gef. Pt 22.7.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2O.HCl.2HgCl_2$. Zarte Nadelchen. Schmp. 236°.

Ber. Hg 51.9. Gef. Hg 51.5.

p-Nitro-Methylstilbazol.

Schwach gelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 134°. In Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 70.0, H 5.0, N 11.7.

Gef. » 69.8, » 5.3, » 12.1.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl$. Kleine, gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser. Schmp. 234—235°.

Ber. C 60.8, H 4.3.

Gef. » 60.7, » 4.7.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmp. 237° unter Zersetzung. In Wasser und Salzsäure unlöslich.

Ber. Pt 21.9. Gef. Pt 21.8.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl, HgCl_2$. Krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln. Schmp. 187°.

Ber. C 30.7, H 2.4.

Gef. » 30.8, » 2.3.

Dibromid, $C_{14}H_{12}N_2O_2.Br_2$. Kleine, hellgelbe Kryställchen.

Ber. Br 40.0. Gef. Br 39.65.

p-Amido-Methylstilbazol.

Ich führte die Reduction in derselben Weise wie beim Nitroalkin durch und erhielt einen hellgelben, schlecht krystallisirten Körper, der bei 119° schmilzt und sich in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (in Letzterem etwas schwer) löst.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 80.0, H 6.7, N 13.3.

Gef. » 79.6, » 6.8, » 13.5.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{14}N_2.HCl$. Weisse Blättchen, die sich bei 208° zersetzen unter Gasentwicklung.

Ber. C 68.1, H 6.1.

Gef. » 67.7, » 6.0.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlich-gelbe Nadeln. Sehr beständig; bei 280° zwar etwas gebräunt, aber noch nicht geschmolzen.

Ber. Pt 23.5. Gef. Pt 23.45.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{14}H_{14}N_2.HCl.HgCl_2$. Gelbe, seidenglanzende Nadeln aus heissem salzsäurehaltigem Wasser, die bei 176° sich zersetzen.

Ber. C 32.5, H 2.9.

Gef. » 32.3, » 3.3.

Dibromid, $C_{14}H_{14}N_2Br_2$. Kleine, weisse Kryställchen aus heissem Alkohol. Zersetzt sich schon bei 157°.

Ber. Br 43.2. Gef. Br 43.0.

470. G. Otto Gaebel: Ueber Producte der partiellen und totalen Reduction des 2.6-Dinitrothymoläthyläthers.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Den von A. Ladenburg 1877¹⁾ zuerst analysirten und beschriebenen 2.6-Dinitrothymoläthyläther, dessen Constitution Mazarra²⁾ aufgeklärt hat, habe ich partiell und total zu reduciren versucht und bin dabei zu nachstehenden Resultaten gelangt.

Um aus Thymol den genannten Aether darzustellen, hat sich schliesslich folgende Methode als die beste erwiesen.

Das nach Mazarra³⁾ dargestellte Dinitrothymol wird zunächst durch Kochen mit Kalilauge in das in heisser Lösung ungemein anhaftend (etwa nach Wachholder) riechende, in rothen Nadeln krystalli-

¹⁾ Diese Berichte 10, 1218 [1877].

²⁾ Gaz. chim. 19, 160—168.

³⁾ Gaz. chim. 20, 140—149.