

$C_{20}H_{18}NCl$. Ber. C 78.05, H 5.85.
Gef. » 78.37, » 5.89.

Dieses Salz lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren und kommt aus diesem Lösungsmittel in schönen Nadelchen heraus. Es wurde festgestellt, dass die Base auch andere Salze, so z. B. ein schwefelsaures, ein Quecksilberdoppelsalz, Goldsalz und Platinsalz liefert, jedoch wurden diese Salze nicht näher untersucht. Leicht erhältlich ist das Nitroproduct der Base, welches durch rauchende Salpetersäure dargestellt wurde, wobei es auf Zusatz von Wasser als gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Da es in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, so wurde es mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 112° . Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass zwei Nitrogruppen, wie auch erwartet, eingetreten waren.

$C_{20}H_{15}(O_2N)_2N$. Ber. N 12.76. Gef. N 12.89.

Bei diesen Versuchen wurde ich von meinem Assistenten Dr. Bach in dankenswerther Weise unterstützt.

19. Albert Ladenburg und Emanuel Kroener: Ueber Derivate des α -Stilbazols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. December 1902.)

Im Jahre 1887 hatte Baurath in dem Laboratorium des Einen von uns aus α -Picolin und Benzaldehyd das α -Stilbazol¹⁾ und daraus einige Derivate, wie das Dihydrostilbazol, das Dibromid, Dijodid etc., dargestellt. Wir haben jetzt weitere Abkömmlinge dieser Base erhalten, wobei wir vom α -Stilbazol-Dibromid ausgingen. Nach den Angaben Baurath's stellten wir das α -Stilbazol dar, mit der Modification, dass, nachdem der Ueberschuss des Benzaldehyds entfernt war, das Condensationsproduct mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und filtrirt wurde. Dadurch wurde eine bedeutend schnellere Trennung von den anhaftenden Schmierer erreicht. Etwas eingeengt, krystallisirte das salzsaure Salz in schönen, langen, wasserhellen, kugelig gelagerten Krystallnadeln aus. Die Base wurde aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Natronlauge ge-

¹⁾ Diese Berichte 20, 818 [1887].

fällt und hatte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den von Baurath angegebenen Schmp. von 90—91°.

Das Dibromid wurde nach Baurath's Methode fast quantitativ erhalten.

Darstellung von 1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethandiol,
 $C_{13}H_{13}NO_2 = C_6H_5.(CH.OH)_2.C_5H_4N$ (Hydrobenzazoïn).

30 g Dibromid wurden mit 21 g frisch gefälltem Silberoxyd und etwa 400 ccm Wasser in einem 1½ Liter-Kolben 6—8 Stunden gekocht. Nach der Reaction war die wässrige Lösung gelb gefärbt, ausserdem war noch ein dunkler Rückstand vorhanden. Letzterer bestand aus unverändertem Dibromid, Stilbazol und Bromsilber. Dies wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde dann aus Alkohol umkrystallisirt. Dabei wurden ziemlich compacte, prismatische Krystalle erhalten, die aber ziemlich unrein waren. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die Krystalle nochmals in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich perlmutterglänzende Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 144—145° lag. Die Base ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich.

0.1357 g Sbst.: 0.3587 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 0.2789 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1793 g Sbst.: 10.7 ccm N (19°, 752.2 mm).

$C_{13}H_{13}NO_2$. Ber. C 72.56, H 6.05, N 6.51.

Gef. » 72.09, 72.26, » 6.22, 6.35, » 6.72.

Salzsaures Salz, $C_{13}H_{13}NO_2.HCl + 2H_2O$. Die Base löst sich sehr leicht beim schwachen Erwärmen mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure. Wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist das Salz nur aus concentrirter Lösung beim langsamen Verdunsten in feinen Nadelchen krystallisirt erhalten worden, welche nach vorangehendem Sintern bei 186—187° schmelzen.

0.1989 g Sbst.: 0.0253 g H₂O, entsprechend 2 Mol. H₂O (ber. 0.0249).

0.1657 g Sbst.: 0.3762 g CO₂, 0.0855 g H₂O,

$C_{13}H_{13}NO_2.HCl$. Ber. C 62.03, H 5.57.

Gef. » 61.91, » 5.74.

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Bringt man die berechneten Mengen salzsaures Salz und Platinchloridlösung zusammen, so erhält man gleichfalls erst aus ziemlich concentrirter Lösung feine, röthliche, excentrisch-gelagerte Krystalle des Platinsalzes, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 156—157°.

0.2537 g Sbst.: 0.0589 g Pt.

$(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.20. Gef. Pt 23.24.

Pikrat, $C_{13}H_{13}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so fällt sofort ein dicker Niederschlag aus, der, mit Alkohol erwärmt, sich allmählich löst und beim Erkalten in feinen Nadelchen auskristallisiert. Dieselben sind in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aceton leicht, in Aether und Benzol schwerer löslich. Schmp. 171—172°.

0.1381 g Sbst.: 15.4 ccm N (15.5°, 744 mm).

$C_{13}H_{13}NO_2$, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.80.

Diacetylverbindung des 1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethandiols,
 $C_6H_5 \cdot (CH \cdot O \cdot COCH_3)_2 \cdot C_5H_4N = C_{17}H_{17}NO_4$.

10 g essigsäures Silber und 10 g Dibromid wurden innig gemischt und, mit Eisessig zu einem Brei angerührt, 4—5 Stunden auf dem Oelbade in leichtem Sieden des Eisessigs gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt und vom Bromsilber abfiltrirt. Das Filtrat wurde dann mit kohlensaurem Natrium versetzt, bis die Lösung stark alkalisch war. Alsdann wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein ziemlich unreiner, schmieriger Rückstand.

Derselbe wurde nach mehreren Tagen krystallinisch und durch Abpressen auf dem Thonteller von anhaftenden Verunreinigungen getrennt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schliesslich weisse, excentrische Nadeln erhalten, deren Reinheit durch die Analyse festgestellt wurde. Die Krystalle schmelzen schon bei 36—37°.

0.1654 g Sbst.: 0.4164 g CO_2 , 0.0847 g H_2O . — 0.1405 g Sbst.: 6.1 ccm N (18.8°, 747 mm).

$C_{17}H_{17}NO_4$. Ber. C 68.23, H 5.69, N 4.68.

Gef. » 68.12, » 5.96, » 4.90.

Die Ausbeute bei der Darstellung des Diacetats des 1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethandiols war sehr gering, da bei der häufigen Reinigung durch Umkrystallisiren Verluste unvermeidlich waren. Jedoch ist diese Methode noch derjenigen vorzuziehen, das Diacetat aus dem Aethandiol, essigsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Hierbei konnten wir zwar ebenfalls das Diacetat erhalten und durch den Schmelzpunkt, der übrigens etwas höher lag (wahrscheinlich von noch anhaftenden geringen Unreinigkeiten) bestimmen, doch zu weiterer Untersuchung nicht genügend Substanz erlangen.

Dibenzoylverbindung des 1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethandiols, $C_{27}H_{21}NO_4$.

15 g des Dibromids wurden mit 20 g benzoësaurem Silber innig gemischt und mit Xylol zu einem Brei verrührt. Alsdann wurde die

breiige Masse auf dem Oelbade am Rückflusskühler 7—8 Stunden bei gelindem Sieden des Xylols belassen. Nach dieser Zeit wurde das Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand mit Aether und Alkohol behandelt und von dem Bromsilber abfiltrirt. Das Filtrat war sehr dunkel gefärbt, weshalb eine genügende Menge verdünnter Salzsäure hinzugesetzt und fast zur Trockne verdampft wurde. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die von den anhaftenden Schmierem am besten auf dem Thonteller befreit werden konnten. Der noch etwas dunkle Rückstand wurde in wässriger Lösung mit Knochenkohle gekocht. Das Filtrat hiervon war schön hell geworden. Daraus konnten schöne, weisse Krystallblättchen erhalten werden, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 119—120° zeigten. Das Salz krystallisirte mit einem Mol. Wasser.

0.1377 g Sbst. bei 105° getrocknet: 0.0052 g H₂O. — 0.1096 g Sbst. bei 105° getrocknet: 0.0043 g H₂O.

1 Mol. H₂O. Ber. H₂O 3.63. Gef. H₂O 3.82, 3.92.

0.1893 g Sbst.: 0.0586 g Ag Cl.

C₃₇H₂₁NO₄.HCl. Ber. Cl 7.93. Gef. Cl 7.66.

Das salzsaure Salz wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium im Scheidetrichter versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand wiederum mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei wurden weisse Krystallnadeln erhalten vom Schmp. 88—89°.

0.1379 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1739 g Sbst.: 5.15 ccm N (17.5°, 756 mm).

C₈H₅.(CH.O.CO C₆H₅)₂.C₅H₄N = C₃₇H₂₁NO₄.

Ber. C 76.60, H 4.96, N 3.31.

Gef. » 76.35, » 5.07, » 3.41.

Aber auch hier ist die Ausbeute eine geringe, sodass die weitere Untersuchung unterbleiben musste.

Darstellung von 1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethenol, C₁₃H₁₁NO (Desoxy-Benzazoïn.)

20 g Dibromid wurden mit der berechneten Menge concentrirter, alkoholischer Kalilauge 8—10 Stunden im Bombenofen bei 115—125° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich eine Krystallmasse, die in der Hauptmenge aus Bromkalium bestand. Beim Oeffnen der Röhren war nur ein geringer Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde zunächst mit Aether gut ausgeschüttelt, der Rest mit Wasser ausgekocht. Dabei löste sich fast der ganze Rest auf; bei weiterer Untersuchung ergab sich jedoch, dass dies nur Bromkalium mit geringen Beimengungen gewesen war. Die ätherische Lösung ergab, nachdem der Aether abdestillirt worden war, einen schmierigen, dunklen Rückstand.

Deshalb erwärmt man denselben mit der genügenden Menge verdünnter Salzsäure. Nachdem eingeengt worden war, krystallisirte beim Erkalten das saure Salz aus. Es wurde nach den üblichen Reinigungsmethoden durch Thonteller und Knochenkohle von den Schmierer befreit und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als ein schönes, schneeweisses Salz erhalten. Aus der wässrigen Lösung wurde die Base ausgefällt, indem man Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction zusetzte; dann extrahirte man mit Aether und liess auskrystallisiren. Dabei wurden lange, gabelförmig auseinandergehende, ziemlich compacte Nadeln von schmutzgelber Farbe erhalten. Die Base ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Aceton; sie krystallisirt am besten aus Aether beim schnellen Verdunsten desselben. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether erhielten wir ziemlich hellgelbe Nadeln vom Schmp. 50—51°.

0.1756 g Sbst.: 0.5098 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 9.2 ccm N (22.5°, 748.8 mm).

C₁₃H₁₁NO. Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.10.

Gef. » 79.10, » 5.81, » 7.23.

Salzsaures Salz, C₁₃H₁₁NO.HCl + 2 H₂O. Dasselbe krystallisirt in schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln, die unter sich excentrisch gelagert sind. Bei etwa 95—100° beginnt es zu sublimiren; deshalb muss das Krystallwasser durch vorsichtiges Erwärmen auf 80° oder durch Trocknen im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure vertrieben werden.

0.1153 g Sbst.: 0.0164 g H₂O, entsprechend 2 Mol. H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 0.0751 g AgCl.

Für obige Formel ber. Cl 13.71, gef. Cl 13.18.

Platindoppelsalz, (C₁₃H₁₁NO.HCl)₂PtCl₄. Setzt man zu einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes in Wasser oder Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt wurden, wässrige Platinchloridlösung, so scheiden sich sehr allmählich theils nadelförmige, theils prismatische Krystalle aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol den Schmp. 163—164° zeigen, nachdem schon bei etwa 140° eine schwache Zersetzung begonnen hat. Das Salz ist in Wasser und Alkohol löslich; schwer, fast unlöslich, in Aether.

0.1376 g Sbst.: 0.0334 g Pt.

(C₁₃H₁₁NO.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 24.25. Gef. Pt 24.28.

Pikrat, C₁₃H₁₁NO, C₆H₅(NO₂)₃.OH. Wird zur alkoholischen Lösung der Base alkoholische Pikrinsäurelösung gesetzt, so fällt sofort ein dicker, gelber Niederschlag aus, der bald zu einem festen Kuchen erstarrt. Es ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus

beim Erkalten in schönen, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 176—177°.

0.1932 g Subst.: 22.1 ccm N (15°, 752 mm).

Ber. N 13.15. Gef. N_m 13.26.

Die Base konnte ihrer Constitution nach ein Keton oder auch ein ungesättigter Alkohol sein, denn sowohl $C_6H_5.CO.CH_2.C_5H_4N$ wie $C_6H_5.CH:C(OH).C_5H_4N$ entsprechen der Gesamtformel $C_{13}H_{11}NO$. Nachdem aber weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin eine Reaction erzielt werden konnte, gelang uns die Herstellung eines Esters, was für die Enolform obiger Base spricht.

Benzoësäureester des 1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethenols.

5 g der Base wurden in Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt, im Scheidetrichter mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Durch weiteren Zusatz von Natronlauge wurde der Trichterinhalt immer stark alkalisch gehalten. Es schieden sich bald Flocken aus, die sich bei längerem Stehen zusammenballten. Dieselben wurden abfiltrirt und in Aether und Alkohol gelöst. Nach dem Verdunsten schieden sich wasserhelle, compacte Krystallprismen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren analysenrein waren. Schmp. 90—91°.

0.1667 g Subst.: 0.4839 g CO_2 , 0.0787 g H_2O .

$C_6H_5.CH:C(O.CO.C_6H_5).C_5H_4N$. Ber. C 79.73 H 4.98.

Gef. » 79.49, » 5.24.

Damit war also gezeigt, dass sich bei der Behandlung des Dibromids mit concentrirtem, alkoholischem Kali in der Hauptmenge die Enolform, das Aethenol, bildet.

Das salzsaure Salz des Esters krystallisirte in wasserhellen Nadeln vom Schmp. 128—129°.

Auch ein Pikrat wurde erhalten, indem die alkoholischen Lösungen des Esters mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt wurden, wobei es sofort ausfiel. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und auch in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete es rhombische Tafeln, die unter Zersetzung bei 175—176° schmolzen.

1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethandion,

$C_{13}H_9NO_2 = C_6H_5.CO.CO.C_5H_4N$,

(Benzazil).

2 g des 1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethandiols wurden in 6 g concentrirter Salpetersäure gelöst und mehrere Tage stehen gelassen. Dadurch wurde eine allmähliche Oxydation bewirkt, die nach etwa 3 Tagen dadurch noch etwas gefördert wurde, dass wir das Reactionsgemisch erwärmten, bis nach 3—4 Stdn. eine Temperatur von ungefähr

60—70° erreicht war. Bei rascher und grösserer Erwärmung ist die Ausbeute geringer. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, im Scheidetrichter bis zur schwach alkalischen Reaction mit Natronlauge versetzt und mit Aether 2—3 Mal ausgeschüttelt.

Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers wurde eine ziemlich reine Krystallmasse erhalten, die nach öfterem Umkrystallisiren ziemlich compacte Krystallaggregate lieferte, bei denen einzelne Individuen deutliche Prismenformen zeigten. Die Base war leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich. Der Schmelzpunkt lag zwischen 78—79°.

0.1840 g Sbst.: 0.4968 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.2132 g Sbst.: 12.7 ccm N (16.5°, 750 mm).

[C₁₃H₉NO₂. Ber. C 73.93, H 4.27, N 6.64.

Gef. » 73.59, » 4.56, » 6.88.

Salzsaures Salz. Aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base wurden wasserhelle, glasglänzende, prismatische Krystalle erhalten, die auch in Alkohol löslich waren und den Schmelzpunkt 124—125° zeigten.

0.1650 g Sbst.: 0.3802 g CO₂, 0.0639 g H₂O.

C₁₃H₉NO₂.HCl. Ber. C 63.03, H 4.12.

Gef. » 62.87, » 4.29.

Pikrat. Aus einer alkoholischen Lösung der Base mit Pikrinsäure wurde nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator das pikrinsaure Salz in federartig gelagerten Nadeln krystallisirt erhalten. Leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich, zeigten sie einen Schmelzpunkt zwischen 87—88°.

0.2013 g Sbst.: 22.8 ccm N (18.5°, 752.2 mm).

C₁₃H₉NO₂, C₆H₃(NO₂)₃.OH. Ber. N 12.73. Gef. N 13.01.

Zu weiteren Reactionen der Base mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reichte das Material nicht aus.

20. E. David und St. v. Kostanecki: Synthese des 3.4-Dioxychromons.

(Eingegangen am 16. December 1902.)

Bekanntlich liefert das Brasilin (I) beim Durchleiten von Luft durch seine alkalische Lösung das 3-Oxychromonol (III). Aus dem Hämatoxylin (II) sollte bei analoger Behandlung das 3.4-Dioxychromonol (IV) entstehen, indessen gelang es weder Schall und Dralle, noch Feuerstein und Kostanecki, das Letztere zu fassen. Dieses abweichende Verhalten des Hämatoxylins erscheint wohl verständlich,