

773. **Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge**, herausgegeben von F. B. Ahrens. X. Band, Heft 10. J. Meyer: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Stuttgart 1905.
1808. Merck, E. Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. Darmstadt 1905.
1809. Niels, A. und Düll, E. Lehrbuch der Mineralogie und Geologie. I. Theil: Mineralogie. Stuttgart 1905.
1810. Gutbier, A. und Birkenbach, L. Praktische Anleitung zur Maassanalyse. Erlangen 1905.
1811. Konya, K. Praktische Anleitung zur Untersuchung des Harnes. Wien 1906.
1812. Arndt, K. Grundbegriffe der höheren Mathematik für Chemiker. Berlin 1905.

Der Vorsitzende:
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mittheilungen.

635. Georg Gasda: Ueber Condensationen von *p*-Methylchinaldin mit aromatischen Aldehyden.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Darstellung der Ausgangsbasis.

Die Ausgangsbasis wurde nach den Angaben von O. Doebner und W. v. Miller¹⁾ aus *p*-Toluidin, Paraldehyd und Salzsäure in den Mengenverhältnissen 2:3:4 gewonnen. Ich wich nur in dem Punkte von der Darstellungsweise obiger Forscher ab, dass ich die Wasserdampfdestillation als zu zeitraubend unterliess. Vielmehr nahm ich die mit Kali abgeschiedene Base sofort in Aether auf, trocknete die ätherische Lösung etwa 12 Stunden mit Kali und fractionirte dann die Base nach dem Abdampfen des Aethers. Bei 266–267° geht reine Base über, die nach längerem Stehen zu Krystallen erstarrt, die bei 60° schmelzen. Genaues Fractioniren ist nicht mehr nöthig, wenn die Base in Krystallen vorhanden ist. Aus der Fraction von 240–275° krystallisirt sie, wenn die Lösung mit einem Krystall geimpft wird, sehr schön aus.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2464 [1883].

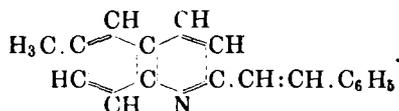
Die angewandten Aldehyde wirkten auf das *p*-Methylchinaldin sämmtlich nach dem Princip ein, dass sich ein Molekül Base mit einem Molekül Aldehyd unter Wasseraustritt vereinigte. (Chlorzink nicht nöthig, aber förderlich.) Die Condensationen wurden sämmtlich in einem Kölbchen im Oelbade ausgeführt und waren bei einer Temperatur von etwa 150—175° in 10—20 Minuten beendet. Die Ausbeuten betragen etwa 50 pCt. der Theorie.

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg möchte ich nun, um die Benennung dieser Körper zu vereinfachen, analog dem aus der Condensation von α -Picolin und Benzaldehyd resultirenden α -Stilbazol (Stilben, *στῖλβω* = glänzen) für den aus der Condensation von Chinaldin mit Benzaldehyd resultirenden Körper den Namen α -Irazol (abgeleitet von Iris, um an das Lichtbrechungsvermögen der hierher gehörenden krystallisirten Basen zu erinnern) vorschlagen.

Die Condensation von *p*-Methylchinaldin mit Benzaldehyd würde demnach zu dem Namen *p*-Methyl- α -irazol führen.

Ueber *p*-Methyl- α -irazol.

Das Condensationsproduct wurde mehrere Male mit kochendem Aether gewaschen und abfiltrirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war die Base analysenrein und schmolz bei 137°. Ihre Entstehungsweise ist aus folgender Formel ersichtlich:



Die Base krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, farblosen, stark lichtbrechenden Prismen.

Lösungsmittel: Chloroform, Aceton leicht, Aether sehr schwer, Wasser, Benzol, Ligroin unlöslich.

0.1424 g Sbst.: 0.4635 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 744 mm).

C₁₅H₁₅N. Ber. C 88.16, H 6.12, N 5.71.

Gef. » 88.40, » 6.15, » 5.71.

Die Salze sind in Wasser und Aether so gut wie unlöslich, in Alkohol mehr oder weniger löslich.

Dargestellt und analysirt wurden:

Das salzsaure Salz: grünlich-gelbe, mikroskopische Nadeln aus salzsaurem Alkohol. Bräunt sich bei 215° und schmilzt bei 243°.

Das Golddoppelsalz: lange, gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 215°.

Das Platindoppelsalz: amorphes, gelbes Pulver, widerstrebt allen Lösungsmitteln, zersetzt sich bei 279°.

Das Quecksilberdoppelsalz: derbe Prismen von grünlich-gelber Farbe. Schmp. 223°, vorher Braunfärbung.

Das Pikrat: fächerförmig verwachsene, gelbe Nadeln, in Wasser und Aether unlöslich. Schmp. 234°.

Da die Base eine Doppelbindung in der Seitenkette enthält, musste sie Brom addiren können. Aus einer alkoholischen Lösung der Base wurde mit Brom ein gelber, unbeständiger Körper, wohl ein Perbromid, gefällt, der sich beim Erhitzen löste. Beim Erkalten der Lösung schied sich in farblosen Blättchen das Dibromid aus. In Wasser und Aether unlöslich. Schmp. 169°.

0.1376 g Sbst.: 0.2688 g CO₂, 0.0460 g H₂O.

C₁₈H₁₅NBr₂. Ber. C 53.33, H 3.73.

Gef. » 53.33, » 3.74.

Die Base nahm bei der Reduction mit Natrium und Alkohol 6 Atome Wasserstoff auf. Analog der Bezeichnung für das reducirte Stilbazol (Stilbazolin) würde der reducirten Base der Name *p*-Methyl- α -irazolin zukommen. Die Base wurde zur Reduction in heisser, absolut-alkoholischer Lösung in starkem Strahl in einen mit 2 Rückflusskühlern versehenen trocknen Kolben zu der etwa vierfachen Menge Natrium eingetragen. Nach beendeter Reaction wurde die Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Der Alkohol wurde abdestillirt und die entstandene Base mit Aether extrahirt. Die ölige Base ging unter 25 mm Druck bei 254° über. Nach längerem Stehen im Vacuum wurde die Base in weissen, starken Nadeln erhalten. Aus Aether in derben, weissen Prismen. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform. Schmp. 66°.

0.1818 g Sbst.: 0.5720 g CO₂, 0.1366 g H₂O.

C₁₈H₂₁N. Ber. C 85.99, H 8.44.

Gef. » 85.80, » 8.42.

Dargestellte und analysirte Salze:

Salzsaures Salz: kleine, weisse Nadeln, hygroskopisch. Löslich in Alkohol. Schmp. 209—210°, bei 202° sintert es.

Benzoylderivat: aus Benzoylchlorid und Base unter Zusatz von Natronlauge nach Schotten-Baumann. Weisse, spießige Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 102°.

Ueber *p*-Methyl- α -*m*-nitro-irazol.

Das Condensationsproduct von *p*-Methylchinaldin und *m*-Nitrobenzaldehyd wurde mit Aether ausgekocht. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wurde es in kurzen, starken, gelb gefärbten Prismen erhalten. Unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln bis auf Pyridin

Nitrobenzol (wenig löslich) und Anilin (in der Hitze leicht löslich). Schmp. 201°.

Formel: $\text{H}_3^p\text{C} \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2^m$.

0.1075 g Sbst.: 0.2941 g CO₂, 0.0463 g H₂O.

C₁₈H₁₄N₂O₂. Ber. C 74.43, H 4.86.

Gef. » 74.25, » 4.78.

Die dargestellten und analysirten Salze sind meist sehr schwer löslich und wurden durch Kochen der in absolutem Alkohol suspendirten Base oder des salzsauren Salzes mit den entsprechenden Reagentien erhalten.

Das salzsaure Salz: grün-gelbe, kleine Prismen. Bei 257° Braunfärbung, bei 300° noch nicht geschmolzen.

Das Golddoppelsalz: zersetzlich.

Das Platindoppelsalz: schwach orange gefärbte, mikroskopische Nadelchen. Beim Erhitzen bis auf etwa 300° unveränderlich. Wenig löslich in absolutem Alkohol.

Das Quecksilberdoppelsalz: lange, seidenglänzende, farblose Nadeln. Schmp. 254°. In Salzsäure und Alkohol löslich.

Das Pikrat: gelbe, mikroskopische Nadelchen. Löslich in salzsaurem Alkohol. Schmp. 271°.

Das Dibromid: schwach gelbe, mikroskopische Nadelchen. Löslich in Alkohol. Bei 205° Braunfärbung. Schmp. 209°.

Die Reductionsversuche mit Natrium und Alkohol und mit Zinn und Salzsäure misslangen bei dieser Base.

Ueber *p*-Methyl-*α*-*p*-oxy-irazol.

Das mit Aether ausgewaschene Reactionsproduct von *p*-Methylchinaldin und *p*-Oxy-benzaldehyd löst sich in Alkohol und wird daraus in langen, seidenglänzenden Nadeln von schwach grünlicher Farbe erhalten. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform. Schmp. 249°. Formel:

$\text{H}_3^p\text{C} \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}^p$.

0.1242 g Sbst.: 0.3770 g CO₂, 0.0634 g H₂O.

C₁₈H₁₅NO. Ber. C 82.69, H 5.78.

Gef. » 82.77, » 5.73.

Von Salzen wurden dargestellt und analysirt:

Das salzsaure Salz: ziegelrothe Nadeln. In Wasser, Salzsäure, Alkohol löslich. Beim Erhitzen bis auf 300° unverändert.

Das Golddoppelsalz: zersetzlich.

Das Platindoppelsalz: goldgelbes, amorphes Pulver. In Wasser und Salzsäure schwer, in Alkohol leichter löslich. Bräunt sich bei 249°, bei 300° noch nicht geschmolzen.

Das Quecksilberdoppelsalz: kleine, orange gefärbte Nadelchen. In Wasser, Alkohol und Salzsäure löslich. Schmp. 262°.

Das Pikrat: röthlich-braune Nadeln. In Alkohol leicht löslich, zersetzt sich mit Wasser. Schmp. 251°.

Das Dibromid: feine, gelbe Nadeln, die sich an feuchter Luft braun färben; in Alkohol leicht löslich. Bei 255° Braunfärbung, Schmelzpunkt zwischen 265° und 266°.

Die Reduction mit Natrium und Alkohol lieferte auch hier einen um 6 Wasserstoffatome reicheren Körper, das *p*-Methyl-*α*-*p*-oxy-irazolin. Die Reduction wurde in derselben Weise wie die des *p*-Methyl-*α*-irazols ausgeführt. Die anfangs ölige, geruchlose Base erstarrte nach einiger Zeit und wurde aus Alkohol dann in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol. Schmp. 101—102°.

0.1135 g Subst.: 0.3359 g CO₂, 0.0301 g H₂O.

C₁₈H₂₁NO. Ber. C 80.84, H 7.92.

Gef. » 80.75, » 7.91.

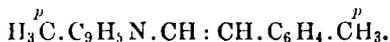
Analysirt wurden ferner:

Das salzsaure Salz: kleine, hellgelbe Nadeln. Wenig löslich in heissem Wasser und heisser Salzsäure, leicht in heissem Alkohol. Schmp. 257° nach vorherigem Sintern.

Das Pikrat: lange, seidenglänzende, gelbe Nadeln. In Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwerer löslich. Schmp. 271° nach vorheriger Braunfärbung.

Ueber *p*-Methyl-*α*-*p*-methyl-irazol.

Es erwies sich als vortheilhaft, das Condensationsproduct von *p*-Methylchinaldin mit *p*-Toluyaldehyd nach dem Waschen mit Aether durch das salzsaure Salz zu reinigen. Die Base wurde so in schönen, grossen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln erhalten. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform leicht, in Aether schwer, in Wasser unlöslich. Schmp. 144°. Formel:



0.1541 g Subst.: 0.4984 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₁₉H₁₇N. Ber. C 87.96, H 6.59.

Gef. » 88.26, » 6.59.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt:

Das salzsaure Salz: schöne, gelbe Nadeln, in Alkohol leicht, in Salzsäure schwer löslich. Schmp. 251°, sintert bei 230°.

Das Golddoppelsalz: gelbrothe Nadeln. In Salzsäure und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Schmp. 227°.

Das Platindoppelsalz: amorphes, gelbes Pulver. In Alkohol schwer löslich. Schmp. 282^o, nach Bräunung bei 270^o.

Das Quecksilberdoppelsalz: feine, rein gelbe Nadeln. In Salzsäure wenig, in heissem Alkohol leicht löslich. Schmp. 209--210^o.

Das Dibromid: büschelförmig verwachsene, kleine, gelbe Tafeln von rhombischem Habitus. Wenig in Alkohol, mehr in bromhaltigem Alkohol löslich. Schmp. 167^o.

Bei der Reduction nach Ladenburg, die in der oben beschriebenen Weise erfolgte, wurde beinahe quantitative Ausbeute an *p*-Methyl- α -*p*-methyl-irazolin erzielt. Die anfangs ölige Base wurde beim Ausschütteln mit wenig Aether fest. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde sie in spitzen, an der Basis breiten, mikroskopischen Nadeln von schwach grünlicher Farbe erhalten. In Alkohol, Ligroin, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton löslich, in Wasser unlöslich. Schmp. 68^o.

0.1261 g Sbst.: 0.3965 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

C₁₀H₂₃N. Ber. C 85.94, H 8.75.

Gef. » 85.80, » 8.78.

Analysirte Salze:

Salzsaures Salz: grün-gelbe Nadeln. In Alkohol und Salzsäure löslich. Schmp. 232^o. Vorher Braunfärbung.

Platindoppelsalz: amorphes, gelbes Pulver. In üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Schmp. 224^o. Vorher Braunfärbung.

Benzoylderivat: Nach Schotten-Baumann aus Benzoylchlorid und *p*-Methyl- α -*p*-methylirazolin. In Alkohol und Aether löslich. Schmp. 75^o.

636. G. Langer: Ueber Condensation von Aldehydcollidin und α , γ -Lutidin mit Aldehyden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

5 g Aldehydcollidin wurden mit der molekularen Menge *p*-Toluylaldehyd unter Zusatz von etwas Chlorzink 16 Stunden im Einschmelzrohr auf 210^o erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgewaschen, auf einem Thonteller abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Base krystallisirt in schönen, weissen Nadeln. Schmp. 94^o.

Das *p*-Methyl-*p*'-äthyl- α -stilbazol ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, etwas schwerer in Ligroin, Benzol, Amylalkohol.