

**676. Wilhelm Koenigs und Alfons von Bentheim:
Ueber die Condensation des α, γ, α' -Trimethyl-pyridins mit Benzaldehyd.**

[Mitth. a. d. chem. Labor. d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. November 1905.)

Es erschien uns von Interesse, zu untersuchen, welche von den drei reactionsfähigen Methylgruppen des α, γ, α' -Trimethylpyridins mit einem Aldehyd reagiren würde, wenn von demselben nur die einem Mol. äquivalente Menge zur Verfügung gestellt wird. Da die Versuche mit Formaldehyd in diesem Falle zu wenig gut charakterisirten Producten führten, so haben wir das *symm.* Trimethylpyridin mit Benzaldehyd condensirt. Das Monobenzylidenderivat dieser Base ist schon von Dubke¹⁾ in Ladenburg's Laboratorium dargestellt, aber nicht oxydirt worden. Wir konnten dasselbe mittels Salpetersäure zur α -Carbonsäure des α', γ -Dimethylpyridins oxydiren, welche Altar²⁾ durch Oxydation des *symm.* Trimethylpyridins mit Permanganat erhalten hatte. Folglich war der Benzaldehyd-Rest in die α -Methylgruppe eingetreten.

Aehnliches hatten Koenigs und Mengel³⁾ beim α, γ -Dimethylchinolin beobachtet. Auch in diesem Falle war es die α -Methylgruppe, welche mit Chloral, mit Phtalsäureanhydrid und mit 1 und sogar mit 2 Mol. Formaldehyd in Reaction getreten war. Durch Erhitzen mit mehr Benzaldehyd konnten wir nur das bisher noch nicht bekannte *symm.* Tribenzyliden-Collidin erhalten, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure die schon von Voigt⁴⁾ durch Oxydation des *symm.* Collidins gewonnene *symm.* Pyridintricarbonsäure lieferte. Leider gelang uns die Darstellung einer Dibenzylidenverbindung nicht. Als wir die 2 Mol. Benzaldehyd entsprechende Menge einwirken liessen, bildete sich ein Gemenge von Monobenzyliden- und Tribenzyliden-Verbindung. Nach Eintritt des einen Benzaldehyd-Restes in die α -Methylgruppe scheinen also das α' - und das γ -Methyl immer nur gleichzeitig mit Benzaldehyd zu reagiren.

Das zu diesen Versuchen dienende *symm.* Trimethylpyridin war durch Destillation von *symm.* collidindicarbonsaurem Kalium mit Natronkalk gewonnen worden.

1) Dubke, diese Berichte 27, 79 [1894].

2) Altar, Ann. d. Chem. 237, 183 [1887].

3) Koenigs und Mengel, diese Berichte 37, 1322 [1904].

4) Voigt, Ann. d. Chem. 228, 29 [1885].

Oxydation des Monobenzyliden-Trimethyl-pyridina.

Wir stellten die Monobenzylidenverbindung des Collidins dar durch 8-stündiges Erhitzen von je 5 g *symm.* Trimethylpyridin mit 4.4 g Benzaldehyd und 1 g frisch geschmolzenem Chlorzink im Einchlussrohr auf 170–180°. Das Reactionsproduct wurde nach Zusatz von Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt und der Aether-Rückstand durch Destillation mit gewöhnlichem Wasserdampf von noch unverändertem Collidin und Benzaldehyd befreit. Zur Reinigung wurde dann das gebildete Monobenzylidenderivat mit überhitztem Wasserdampf aus einem auf 180° geheizten Oelbade abdestillirt und in das Chlorhydrat übergeführt, welches nochmals aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute an krystallisirtem Chlorhydrat betrug 6.5 g aus 10 g Trimethylpyridin. Im Destillations-Rückstand blieb 1 g des später zu beschreibenden Tribenzylidencollidins.

Die Monobenzylidenverbindung zeigte im allgemeinen das von Dubke beschriebene Verhalten.

Das chlorwasserstoffsäure und das bromwasserstoffsäure Salz hatten nur einen unscharfen Schmelzpunkt, da sie beim Versuche, das Krystallwasser zu entfernen, zum Theil dissociirten, dagegen stimmten die Schmelzpunkte des Quecksilberdoppelsalzes (Dubke 218–219°, gefunden 220–222°), des Gold-doppelsalzes (Dubke 189–191°, gefunden 192–193°) und des Pikrats (Dubke 240–241°, gefunden 240–242°) nahezu überein. Das Platindoppelsalz hatte einen höheren Schmelzpunkt (Dubke 230–232°, gefunden 245° unter Zersetzung). Das nach Dubke als Nebenproduct gebildete Alkin wurde von uns nicht gefunden. Zur Vorsicht analysirten wir das Golddoppelsalz:

0.1911 g Subst.: 0.2320 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1850 g Subst.: 0.0658 g Au.

C₁₅H₁₅N.HCl.AuCl₃. Ber. C 32.79, H 2.91, Au 35.88.

Gef. » 33.11, » 3.09, » 35.57.

Auch das Pikrat gab bei der Verbrennung annähernd die für die Formel C₁₅H₁₅N.C₆H₂(NO₂)₃(OH) berechneten Werthe.

Ein Theil der aus dem Chlorhydrat gewonnenen Base wurde mit der 15-fachen Gewichtsmenge Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis nach etwa 30 Stunden eine Probe der Flüssigkeit sich fast klar in wässrigem Ammoniak löste. Nach Verjagen der Hauptmenge der Salpetersäure auf dem Wasserbade erstarrte die Lösung beim Erkalten krystallinisch. Nach Zusatz von Wasser wurde die Lösung von der ausgeschiedenen Nitrobenzoësäure (hauptsächlich *p*-Derivat) abfiltrirt und durch mehrfaches Ausäthern der Rest der Letzteren entfernt. Darauf wurde die überschüssige Salpetersäure durch Eindampfen zur Trockne verjagt, der Rückstand in verdünntem Ammoniak aufgenommen und nach Entfernung des freien Ammoniaks unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Kupferacetat-Lösung ver-

setzt. Das Kupfersalz der α, γ -Lutidin- α' -carbonsäure schied sich als blaugrüner, krystallinischer Niederschlag ab. Das Salz wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der hierbei entstehenden colloidalen Lösung von Schwefelkupfer konnte das Letztere erst durch wiederholtes Eindampfen unter Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zur Fällung gebracht werden. Die Säure hatte nach dem Kochen mit Thierkohle und einmaligem Umkrystallisiren den von Altar¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 153° , durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 157° . Zur Identificirung mit der von Altar durch Oxydation des *symm.* Collidins mit Permanganat erhaltenen Säure diente ferner der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes (220° bezw. 221°), sowie die Eigenschaft der Säure, sich mit Eisenvitriol gelb zu färben (Reaction der α -Carbonsäuren). Das bei 120° vom Krystallalkohol befreite Platindoppelsalz wurde analysirt.

0.1750 g Sbst.: 0.1726 g CO_2 , 0.0161 g H_2O . — 0.1596 g Sbst.: 0.0433 g Pt.
 $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. C 26.98, H 2.81, Pt 27.32.
 Gef. » 26.90, » 2.92, » 27.13.

Darstellung und Oxydation des α, γ, α' -Tribenzyliden-trimethylpyridins.

3 g *symm.* Collidin wurden mit 7.9 g Benzaldehyd, entsprechend 3 Mol., und 1 g frisch geschmolzenem Chlorzink 14 Stunden im Rohr auf 175 – 180° erhitzt. Der hellbraune, krystallinische Rohrinhalt wurde mit etwas Natronlauge erwärmt und in warmem Chloroform gelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand durch Behandlung mit Wasserdampf von unverändertem Benzaldehyd und Collidin befreit. Hierauf liess sich die als Nebenproduct gebildete Monobenzylidenverbindung durch überhitzten Wasserdampf abdestilliren. Durch Lösen des dunkelbraunen Rückstandes in heissem Eisessig erhielten wir beim Erkalten einen Krystallbrei von gelben Nadeln. Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisiren aus Eisessig, Verreiben mit wässrigem Ammoniak, wobei die Substanz farblos wurde, Auswaschen und Umkrystallisiren aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol zu gleichen Theilen, welcher einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren. Ausbeute 4 g.

Die Base krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 187 – 188° schmelzen; sie löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Aether und

¹⁾ Altar, Ann. d. Chem. 237, 183 [1857].

Aceton, schwer in Alkohol und ist unlöslich in Wasser. In heissem Eisessig löst sie sich leicht und krystallisirt beim Erkalten als gelbes, schwach bläulich fluorescirendes Salz aus, welches die Essigsäure leicht wieder abgiebt. Die Lösungen, besonders die Benzollösung, besitzen eine prachtvolle, dunkelblaue Fluorescenz. Der Körper wird durch die geringsten Spuren von Säure (säurehaltige Luft) gelb gefärbt, ebenso auch durch den Einfluss des Lichtes.

0.1935 g Sbst.: 0.6389 g CO₂, 0.1071 g H₂O. — 0.2186 g Sbst.: 7.6 ccm N (17.8°, 707.5 mm). — 0.2606 g Sbst.: 9.0 ccm N (17°, 707 mm). — 0.2155 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 723 mm).

C₅H₂N(CH:CH.C₆H₅)₃. Ber. C 90.39, H 5.97, N 3.64.

Gef. » 90.05, » 6.15, » 3.75, 3.76, 3.48.

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurden 1. 0.1995 g Sbst. in 20 g Benzol gelöst, Gefrierpunktsern. = 0.134°. — 2. 0.2927 g Sbst. in 20 g Benzol gelöst, Gefrierpunktsern. = 0.198°.

C₅H₂N(CH:CH.C₆H₅)₃. Ber. M.-G. 385. Gef. M.-G. 383.5, 380.7.

Das Pikrat wurde durch Zusatz einer heiss gesättigten Lösung von Pikrinsäure in einer Mischung von gleichen Theilen Chloroform und absolutem Alkohol zur heiss gesättigten Lösung der Base im gleichen Lösungsmittel als flockiger, gelber Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton erhielten wir es in dunkelgoldgelben Nadeln vom Schmp. 235 - 236°, welche, bei 110° getrocknet, 6.36 pCt. Aceton abgaben, entsprechend 1/2 Mol. Krystallaceton (ber. 6.54 pCt.), wobei die Farbe in hellgelb übergieng. Das acetonfreie Pikrat wurde analysirt.

0.1927 g Sbst.: 0.4842 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.2739 g Sbst.: 23.6 ccm N (20.5°, 716.5 mm).

C₂₀H₂N.C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. C 68.40, H 4.24, N 9.12.

Gef. » 68.53, » 4.41, » 9.25.

Das Platindoppelsalz fiel als feinpulveriger, gelber Niederschlag beim Versetzen einer Lösung der Base in Chloroform-Alkohol mit alkoholischem Platinchlorid aus und war in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

Die anderen Salze dissociirten sehr leicht in Folge des schwach basischen Charakters der Tribenzylidenvorbindung.

Durch 7-stündiges Erwärmen der Base mit der 20-fachen Menge Salpetersäure auf dem Wasserbade bildete sich hauptsächlich *p*-Nitrobenzoësäure und die *symm.* Tricarbonsäure des Pyridins. Nach möglichstem Verjagen der Salpetersäure auf dem Wasserbade wurde der Rückstand in verdünntem Ammoniak aufgenommen, filtrirt, ausgeäthert und nach Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks mit Bleiacetatlösung versetzt. Dadurch fiel das Bleisalz der Tricarbonsäure aus, während die Salze der Nitrobenzoësäuren in Lösung blieben. Das gefällte Bleisalz wurde in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure (zur Vermeidung einer colloidalen Lösung von Schwefelblei) mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Da aus dem Filtrat vom Schwefel-

blei die Säure nicht aschenfrei erhalten werden konnte, so wurde sie nach dem Vorgange von Voigt¹⁾ durch Alkohol und gasförmigen Chlorwasserstoff esterificirt. Der so erhaltene Aethylester hatte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den von Voigt angegebenen Schmp. 127°.

0.1476 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₅H₂N(COOC₂H₅)₃. Ber. C 56.95, H 5.76.

Gef. » 57.35, » 6.09.

677. F. Raschig: Bestimmung der salpetrigen Säure.

(Eingegangen am 28. November 1905.)

In diesen Berichten 38, 3834 [1905] beschreiben Jacob Meisenheimer und Friedrich Heim ein neues Verfahren, salpetrige Säure zu bestimmen, indem sie dieselbe mit Jodwasserstoff in wässriger Lösung und bei Gegenwart von Kohlensäure in Jod und Stickoxyd umsetzen und Letzteres messen. Nun liegt freilich ein grosses Bedürfniss nach neuen Verfahren auf diesem Gebiete nicht vor; denn wir besitzen einmal die Sulfanilsäure-Methode, welche in den Farbfabriken mit Vorliebe angewandt wird, um Natriumnitrit zu analysiren, und die Permanganat-Methode, welche durch einen kleinen Kunstgriff, von dem nachher noch die Rede sein soll, sehr bequem gestaltet werden kann. Aber es kommen doch Fälle vor, wo beide Methoden versagen, so z. B. wenn salpetrige Säure in einer Lösung bestimmt werden soll, welche Hydroxylamin enthält; einige Zeit können die beiden nämlich neben einander bestehen, bis sie sich schliesslich zu Stickoxydul und Wasser umsetzen. Zur Untersuchung derartiger Lösungen benutze ich seit längerer Zeit dieselbe Reaction der salpetrigen Säure gegen Jodwasserstoff, welche auch Meisenheimer und Heim anwenden, nur mit dem Unterschied, dass ich nicht das Stickoxydgas messe, sondern das ausgeschiedene Jod titire. Eine solche Titration mit Thiosulfat ist natürlich viel schneller auszuführen, als die Messung des Gases; ich bin daher stets in 5—10 Minuten mit der Bestimmung fertig.

Die Ausführung gestaltet sich folgendermaassen: Man bringt die zu untersuchende Lösung, welche ein Volumen von etwa 100 ccm haben soll und die nicht sauer sein darf, in einen etwa 200 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben, der schon unter der mit Thiosulfat gefüllten Bürette steht, fügt 5—10 ccm einer 10-procentigen Jodkalium-

¹⁾ Voigt, Ann. d. Chem. 228, 40 [1885].