

torium immer als eine Tatsache. Ich selbst habe dann und wann gedacht, ob sie eine Fiktion sei; sobald ich aber dann die angegebenen Vorsichtsmaßregeln vernachlässigte, machte die Infektion sich geltend. Es sind namentlich die übersättigten Lösungen, welche zur Krystallisation hingestellt werden, die gegenüber der Infektion empfindlich sind. Und direkte Versuche, bei welchen Lösungen, die wie in den Versuchen 1—5 bereitet waren, ohne Watteverschluß zur Krystallisation gestellt wurden, bestätigten die von Zeit zu Zeit gemachten unfreiwilligen Beobachtungen in dieser Hinsicht. Ich glaube dieses wiederum hervorheben zu dürfen, da eine Vernachlässigung der Vorsichtsmaßregeln leicht zu ganz falschen Folgerungen bezüglich der Umwandlungen leiten wird.

Die hier mitgeteilten Beobachtungen bestätigen die leichte Umwandelbarkeit der fraglichen drei Säuren in einander, und sie leisten dadurch der Trimorphie-Aannahme eine Stütze. Aus dem Mitgeteilten geht aber auch hervor, daß zwischen der 58°-Säure und der 68°-Säure vielleicht Unterschiede bestehen, die noch nicht erklärt wurden. Ich bin, wie Prof. Liebermann, zu der Anschauung geneigt, daß physikalisch-krystallographische oder physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden herangezogen werden müssen, um hier die Erklärungen zu bringen, und um zu entscheiden, ob die Säuren in geschmolzenem oder gelöstem Zustande identisch sind oder nicht.

Die Untersuchungen sind mit einem Material ausgeführt worden, welches mir Hr. cand. Johs. Witt synthetisch aus Phenylpropiolsäure und durch sorgfältige Reinigungen sehr rein verschaffte. Für diese wesentliche Unterstützung sage ich ihm auch hier meinen besten Dank.

226. Heinrich Proske: Über Kondensationen von γ -Picolin, α, α' -Lutidin und α, γ, α' -Kollidin mit Zimt- und Anisaldehyd.

(Eingegangen am 14. April 1909.)

1. Kondensation von γ -Picolin mit Zimtaldehyd.

5 g γ -Picolin wurden mit 4.5 g Zimtaldehyd und etwas frisch geschmolzenem Zinkchlorid im geschlossenen Rohr 8 Stdn. lang auf 170—180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst, salzsauer gemacht und mit Wasser versetzt. Jetzt wurde der unverbrauchte Aldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben, die salzsaure Lösung von den Schmierien abgossen und alkalisch gemacht. Beim Übertreiben des nicht in Reaktion getretenen γ -Picolins ging

das 4- γ -Pyridyl-1-phenyl-butadien mit Wasserdämpfen in geringer Menge über. Der alkalische Kolbeninhalt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung der Base mit Stangen-Pottasche getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein bräunlichweißer, fester Körper zurück, der, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, sich in weißen Blättchen wieder abschied. Schmp. 137—138°.

0.1128 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₅H₁₃N. Ber. C 86.90, H 6.32.

Gef. » 86.80, » 6.44.

Die Base ist in Alkohol, Äther und wäßrigem γ -Picolin löslich, in Wasser unlöslich.

Das Golddoppelsalz, ein rotbrauner, körniger Niederschlag, aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert, schmilzt bei 168—169°.

0.1356 g Sbst.: 0.0487 g Au.

C₁₅H₁₃N.HAuCl₄. Ber. Au 36.04. Gef. Au 35.91.

Das Quecksilberdoppelsalz, citronengelbe Flocken, zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

II. Kondensation von α, α' -Lutidin mit Zimtaldehyd.

Molekulare Mengen α, α' -Lutidin und Zimtaldehyd wurden im geschlossenen Rohr 8 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Der rote, dickflüssige Röhreninhalt wurde in Alkohol gelöst, salzsauer gemacht und vom Aldehyd befreit. In alkalischer Lösung wurde das überschüssige γ -Picolin überdestilliert. Die Base, das 4- $[\alpha'$ -Methyl- γ -pyridyl]-1-phenyl-butadien, wurde mit Äther ausgeschüttelt; daraus scheidet es sich in braunen Nadelchen ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Base ist schön weiß und schmilzt bei 103—104°. Sie ist in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Wasser dagegen unlöslich.

0.1050 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₁₅H₁₃N. Ber. C 86.81, H 6.84.

Gef. » 86.60, » 6.96.

Das Pikrat erhält man auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base. Es schmilzt bei 214—215°.

0.2020 g Sbst.: 21.6 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₆H₁₅N.C₆H₂(NO₂)₃.OH. Ber. N 12.47. Gef. N 12.11.

Das Platindoppelsalz (aus verdünntem Alkohol) citronengelbe Nadeln. Schmp. 173—174°.

0.1444 g Sbst.: 0.0327 g Pt.

(C₁₆H₁₅N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 22.87. Gef. Pt 22.70.

Das Golddoppelsalz, braunrote Flocken, schmilzt bei 170—171°.

0.1175 g Subst.: 0.0411 g Au.

(C₁₆H₁₅N.HCl).AuCl₃. Ber. Au 35.14. Gef. Au 35.00.

III. Kondensation von α,γ,α' -Kollidin mit Zimtaldehyd.

5 g γ -Kollidin und 6.5 g Zimtaldehyd wurden mit $\frac{1}{2}$ g frisch geschmolzenem Zinkchlorid im Bombenrohr 8 Stdn. lang auf 160—170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst, salzsauer gemacht und in bekannter Weise vom überschüssigen Aldehyd und γ -Kollidin befreit. Der alkalische Kolbeninhalt wurde ausgeäthert. Der mit Kaliumcarbonat ca. 24 Stdn. lang getrocknete Äther wurde größtenteils durch Destillation zurückgewonnen, der Rest der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 238—245° unter 21 mm Druck ging ein rötlich gefärbtes Öl über, das bei nochmaliger Destillation denselben Siedepunkt unter 21 mm Quecksilber zeigte.

0.1202 g Subst.: 0.3814 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

C₁₇H₁₇N. Ber. C 86.76, H 7.28.

Gef. » 86.54, » 7.56.

Die Base, ein 4-[α',γ -Dimethyl- α -pyridyl]-1-phenyl-butadien, erinnert in ihrem Geruch an den des Flieders und ist ein schwach rötlich gefärbtes Öl, das sich in Alkohol und Äther leicht löst, in Wasser dagegen unlöslich ist.

Das Quecksilberdoppelsalz dissoziiert leicht, weil das Dimethylpyridylphenyl-butadien eine schwache Base ist, und zersetzt sich schon beim Trocknen im Vakuumexsiccator.

Das Golddoppelsalz, aus verdünntem, salzsaurem Alkohol in Flocken, schmilzt bei 135—136°.

0.0837 g Subst.: 0.0287 g Au.

C₁₇H₁₇N.HAuCl₄. Ber. Au 34.25. Gef. Au 34.29.

IV. Kondensation von salzsaurem γ -Picolin mit Anisaldehyd.

Nach vielen Mißerfolgen gelang es mir, das *p*-Methoxy- γ -stilbazol zu erhalten durch Kondensation von salzsaurem γ -Picolin mit Anisaldehyd.

In 5 g γ -Picolin wurde gereinigtes und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Flüssigkeit sauer reagierte, hierauf wurden 7.5 g Anisaldehyd und etwas frisch geschmolzenes Zinkchlorid hinzugefügt, und das Ganze 3 Tage lang im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt. Das blutrot gefärbte, dickflüssige Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol aus der Röhre entfernt, salzsauer gemacht, und in üblicher Weise vom Aldehyd und γ -Picolin befreit. Das *p*-Methoxy- γ -

stilbazol wurde ausgeäthert; es scheidet sich aus Äther in schönen, glänzenden, weißen Nadeln aus, die sich aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisieren lassen. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser löslich und sintert bei 91°, um bei 99–100° zu einer klaren Flüssigkeit glatt zu schmelzen.

0.1106 g Sbst.: 0.3222 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₄H₁₃ON. Ber. C 79.24, H 6.16.

Gef. » 79.45, » 6.38.

Die Base wurde später über ihr Quecksilberdoppelsalz gereinigt, das aus Wasser sofort wieder in hellgelben Flocken ausfällt. Schmp. 186–187°.

0.0975 g Sbst.: 0.0438 g HgS.

C₁₄H₁₃ON.HCl.HgCl₂. Ber. Hg 38.56. Gef. Hg 38.70.

Das salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base in kleinen, gelben Nadeln ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 178–179° zeigten.

0.0944 g Sbst.: 0.0544 g AgCl.

C₁₄H₁₃ON.HCl. Ber. Cl 14.27. Gef. Cl 14.25.

Das salpetersaure Salz, beim Zersetzen des salzsauren mit Salpetersäure erhalten, aus heißem Wasser in Flocken. Schmp. 148–149°.

Das Platindoppelsalz, hellbraune, verfilzte Nadelchen, lässt sich nicht umkrystallisieren. Schmp. 201–203°.

0.0662 g Sbst.: 0.0153 g Pt.

(C₁₄H₁₃ON.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 23.41. Gef. Pt 23.12.

Das Golddoppelsalz, orangefarbene Flocken, lässt sich nicht umkrystallisieren. Eine Goldbestimmung gab keine brauchbaren Werte.

V. Kondensation von α , α' -Lutidin mit Anisaldehyd.

10 g α , α' -Lutidin und 13 g Anisaldehyd wurden unter Zusatz von etwas Zinkchlorid 16 Stunden lang im Bombenrohr auf 160–170° erhitzt. Das feste, schön goldgelb aussehende Reaktionsprodukt war mit zentimeterlangen, strahlenförmig angeordneten Nadeln durchsetzt, offenbar das Zinkdoppelsalz der Base. Es wurde vom Aldehyd und überschüssigem α , α' -Lutidin befreit und die Base, das *p*-Methoxy- α' -methyl- α -stilbazol, aus ihrer ätherischen Lösung mit Alkohol gefällt; sie fiel dabei schön weiß und körnig aus. Aus Benzol und Amylalkohol krystallisiert die Base in schönen, rein weißen, atlasglänzenden Blättchen, die bei 181–182° schmelzen. Das *p*-Methoxy- α' -methyl- α -stilbazol ist in Äthyl- und Methylalkohol fast unlöslich, leicht löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

0.1050 g Sbst.: 0.3076 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₁₅H₁₅ON. Ber. C 79.99, H 6.66

Gef. » 79.90, » 6.27.

0.1777 g Sbst.: 7.5 ccm N (26°, 754 mm).

Ber. N 6.23. Gef. N 4.51.

Zwei weitere Analysen gaben ebenfalls zu wenig Stickstoff. Es liegt dies daran, daß die Base im Kohlensäurestrom nicht vollständig verbrennt. Nach Beendigung der Stickstoffbestimmungen fand ich das Porzellanschiffchen noch mit Kohle beschlagen, die erst im Gebläse verbrannte.

Das salzsaure Salz entsteht beim Hinzufügen von verdünnter Salzsäure zur Base; aus Alkohol schöne, lange, citronengelbe Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. Es sintert bei 208° und schmilzt bei 214—215° unter Zersetzung.

0.1586 g Sbst.: 0.0864 g AgCl.

$C_{15}H_{15}ON.HCl$. Ber. Cl 13.56. Gef. Cl 13.47.

Das salpetersaure Salz wird bei der Chlorbestimmung des salzsauren Salzes als Nebenprodukt gewonnen; es läßt sich aus Wasser in hellgelben, verfilzten, glänzenden Nadeln erhalten. Schmp. 130—131°.

0.1332 g Sbst.: 0.3053 g CO_2 , 0.0656 g H_2O .

$C_{15}H_{15}ON.HNO_3$. Ber. C 62.45, H 5.24.

Gef. » 62.51, » 5.50.

Das pikrinsaure Salz sind hellgelbe Flocken, die sich auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur ätherischen Lösung der Base ausscheiden. Schmp. 175—176°.

0.1048 g Sbst.: 0.2132 g CO_2 , 0.0375 g H_2O .

$C_{15}H_{15}ON.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. C 55.49, H 3.99.

Gef. » 55.48, » 4.00.

Das jodwasserstoffsäure Salz wird durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Base gebildet; aus Alkohol lange, gelbe, glänzende Nadeln, die bei 216—217° schmelzen.

Das schwefelsaure Salz, auf bekannte Weise dargestellt, aus Alkohol lange, orangefarbene Nadeln, die bei 209—210° schmelzen.

Das Quecksilberdoppelsalz, aus heißem Wasser citronengelbe Flocken, die bei 197° anfangen zu sintern und bei 209—210° schmelzen.

0.1851 g Sbst.: 0.0804 g HgS.

$C_{15}H_{15}ON.HCl.HgCl_2$. Ber. Hg 37.56. Gef. Hg 37.46.

Das Golddoppelsalz, aus Alkohol gelbrötliche Nadeln, die bei 165° sintern und bei 170—171° schmelzen; es dissoziiert sehr leicht und verliert im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure 1 Mol. Salzsäure.

0.0352 g Sbst. gaben 0.0021 g an Gewicht nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator ab. Dies entspricht:

1 Mol HCl. Ber. 6.45, 5.96.

0.0709 g Sbst. (lufttrocken): 0.0247 g Au.

$C_{15}H_{15}ON.HAuCl_4$. Ber. Au 34.89. Gef. Au 34.84.

Das Platindoppelsalz sind gelbe Nadeln. Schmp. 204°.

0.0856 g Sbst.: 0.0179 g Pt.

$(C_{15}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.91. Gef. Pt 20.91.

Darstellung der Dihydrobase des *p*-Methoxy- α' -methyl- α -stilbazols.

2 g reine Base wurden mit ca. 12 g rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr 2 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der getrocknete Äther hinterließ beim Verdunsten einen weißen Körper, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 90—91°.

0.1112 g Sbst.: 0.3222 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

C₁₃H₁₇ON. Ber. C 79.24, H 7.53.

Gef. » 79.02, » 7.73.

Das salzsaure Salz des Dihydro-*p*-methoxy- α' -methyl- α -stilbazols fällt aus Wasser in gelben Flocken, die bei 270° sintern und bei 278—279° schmelzen.

Das Golddoppelsalz aus Alkohol goldgelbe Flocken.

Das Quecksilberdoppelsalz ist von orangegelber Farbe.

Kondensation von *p*-Methoxy- α' -methyl- α -stilbazol mit Anisaldehyd.

Da ich bei der Kondensation von α, α' -Lutidin mit Anisaldehyd eine nahezu quantitative Ausbeute erzielte, versuchte ich ein zweites Molekül Aldehyd an die noch freie α' -Methylgruppe des *p*-Methoxy- α' -methyl- α -stilbazols anzulagern. Daß dies möglich ist, wies Schuster¹⁾ bereits nach, als er an Methyl-stilbazol noch ein Molekül Benzaldehyd anlagerte und so zum Dibenzyliden- α, α' -dimethylpyridin gelangte.

2 g reine Base wurden mit 3 g Anisaldehyd und etwas Chlorzink 8 Stunden lang auf 160—170° im geschlossenen Rohr erhitzt. Der feste, gelbe Röhreninhalt wurde in Alkohol gelöst, salzsauer gemacht und mit Wasser versetzt. Das sich nun abscheidende, salzsaure Salz der Base wurde auf einem Nutschfilter gesammelt und mit Äther gewaschen, um die letzten Spuren Aldehyd zu entfernen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, woraus es in goldgelben Warzen fiel, zeigte es den Schmp. 148—149°.

0.1542 g Sbst.: 0.0576 g AgCl.

C₂₃H₂₁O₂N.HCl. Ber. Cl 9.33. Gef. Cl 9.23.

Das Platindoppelsalz, gelb, Schmp. 242—243°.

0.0811 g Sbst.: 0.0145 g Pt.

(C₂₃H₂₁O₂N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 17.78. Gef. Pt 17.87.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Breslau 1892, S. 30.

Das Quecksilberdoppelsalz, gelbe Flocken, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 236—237° hatten.

0.1929 g Sbst.: 0.0695 g HgS.

$C_{23}H_{21}O_2N.HCl.HgCl_2$. Ber. Hg 30.74. Gef. Hg 31.0.

Das salpetersaure Salz fällt bei der Chlorbestimmung des salzsauren Salzes im Filtrat aus. Aus Wasser krystallisiert es in schönen, gelben, seidenglänzenden Blättchen, die bei 148—149° glatt schmelzen.

0.0890 g Sbst.: 0.2272 g CO_2 , 0.0454 g HgO.

$C_{23}H_{21}O_2N.HNO_3$. Ber. C 67.94, H 5.45.

Gef. » 69.62, » 5.70.

Die Differenzen der Analysenresultate mit den theoretischen Werten erklären sich aus der geringen Menge Substanz, die ich unter den Händen hatte; auf eine zweite Analyse mußte aus Mangel an Substanz verzichtet werden.

Der Base kommt somit die Bezeichnung α, α' -Bis-*p*-methoxystyryl-pyridin zu.

VI. Kondensation von α, γ, α' -Kollidin und Anisaldehyd.

5 g γ -Kollidin wurden mit 7.5 g Anisaldehyd und etwas frisch geschmolzenem Zinkchlorid im geschlossenen Rohr auf 160—170° 8 Stunden lang erhitzt. Der grünlichgelb fluoreszierende, dickflüssige Röhreninhalt wurde in Alkohol gelöst, salzsauer gemacht und vom unverbrauchten Aldehyd durch Wasserdampf befreit; nachdem dies geschehen, wurde die salzsaure Lösung von den Schmieren abfiltriert und mit Natron alkalisch gemacht. Jetzt wurde das γ -Kollidin überdestilliert. Hierauf wurde der Kolbeninhalt ausgeäthert. Der mit Stangen-Pottasche ca. 24 Stunden lang getrocknete Äther wurde größtenteils durch Destillation wiedergewonnen, der Rest einer Vakuumdestillation unterworfen; bei 230—240° unter 20 mm Druck ging die Hauptmenge als dickflüssiges, rötlich gefärbtes Öl über. Diese Fraktion wurde noch einmal destilliert und ging jetzt bei 230—235° und 20 mm Druck als schwach gelb gefärbtes Öl über.

0.1786 g Sbst.: 0.5253 g CO_2 , 0.1164 g H_2O .

$C_{16}H_{17}ON$. Ber. C 80.29, H 7.16.

Gef. » 80.22, » 7.29.

Die Base ist ein *p*-Methoxy- α', γ -dimethyl- α -stilbazol. Sie ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich.

Das Quecksilberdoppelsalz, aus Wasser in citronengelben Flocken, die bei 190° schmelzen.

0.3127 g Sbst.: 0.1320 g HgS.

$C_{16}H_{17}ON.HCl.HgCl_2$. Ber. Hg 36.66. Gef. Hg 36.37.

Das Platindoppelsalz, citronengelbe Nadelchen. Schmp. 176—177°.

0.1619 g Sbst.: 0.0357 g Pt.

$(C_{16}H_{17}ON.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.94. Gef. Pt 22.05.

Das Golddoppelsalz, ockergelbe Flocken, die sich nicht umkrystallisieren lassen. Schmp. 175—176°.

0.1847 g Sbst.: 0.0627 g Au.

$C_{16}H_{17}ON.HAuCl_4$. Ber. Au 34.00. Gef. Au 33.95.

γ -Methyl- α, α' -bis-*p*-methoxystyryl-pyridin.

Die bei der Kondensation von γ -Kollidin mit Anisaldehyd erhaltenen schwarzbraunen Schmierer wurden in heißem Alkohol gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und das sich hierbei ausscheidende salzsaure Salz mit Kalilauge zersetzt. Die sich in grauen Flocken abscheidende Base wurde ausgeäthert. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Äther schied beim Verdunsten die Base in warzenähnlichen Gebilden aus, die abfiltriert und mit Alkohol gut gewaschen wurden.

Die Base war nun rein weiß und schmolz bei 132—133° glatt zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit.

0.1206 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.0710 g H_2O .

$C_{24}H_{23}O_2N$. Ber. C 80.62, H 6.49.

Gef. » 80.33, » 6.58.

Die Base ist somit ein γ -Methyl- α, α' -bis-*p*-methoxystyryl-pyridin. Sie ist in Äther leicht löslich, in kaltem Alkohol nahezu unlöslich.

Das Quecksilberdoppelsalz, aus Alkohol in citronengelben Flocken, die bei 177° anfangen zu sintern, aber erst bei 192° schmelzen.

0.2365 g Sbst.: 0.0521 g HgS.

$C_{24}H_{23}O_2N.HCl.HgCl_2$. Ber. Hg 30.13. Gef. Hg 29.91.

Das Platindoppelsalz, gelbe Flocken, läßt sich nicht umkrystallisieren. Schmp. 178—179°.

0.0894 g Sbst.: 0.0157 g Pt.

$(C_{24}H_{23}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.33. Gef. Pt 17.56.

Das Golddoppelsalz, gelbe Flocken, die sich nicht umkrystallisieren lassen. Schmp. 150—151°.

0.0953 g Sbst.: 0.0268 g Au.

$C_{24}H_{23}O_2N.HAuCl_4$. Ber. Au 28.28. Gef. Au 28.12.