

pyridinderivat schmilzt bei 183—184°, beginnt aber schon von 181° an zu sintern.

0.1021 g Sbst.: 0.2705 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.1039 g Sbst.: 14.9 ccm N (22°, 732 mm).

C₁₆H₁₇ON₃. Ber. C 71.9, H 6.3, N 15.73.

Gef. > 72.26, > 6.1, > 15.98.

Dissoziationskonstante K der 6-Methyl-2.3-triazo-7.0''-pyridazin-4-hydroxylsäure.

Da sich die »Hydroxylsäure« in Wasser schwer löst, so ließ sich bei einer Temperatur von 25° nur eine etwa $\frac{1}{200}$ -n. Lösung herstellen. Wir begannen deshalb bei den Messungen mit der Verdünnung $v = 256$ und fanden die folgenden Werte:

Hydroxylsäure.

v	W	α	A	A ∞	K
256	1964	0.0000948	24.3	376	0.00174
512	2888	0.0000658	32.7	—	0.00162
1024	4239	0.0000428	48.8	—	0.00150

(Essigsäure K = 0.00180, Propionsäure = 0.00134, Buttersäure = 0.00149, Valeriansäure = 0.00161.)

523. Karl W. Rosenmund: Über Oxy- und Dioxy-phenyl-alkylammoniumverbindungen und einige ω -Nitro-styrole.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

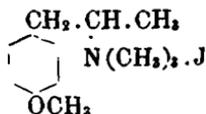
(Eingegangen am 21. November 1910.)

In Anbetracht des Interesses, welches die Halogenalkylate des Hordenins für den Pharmakologen haben, wurden weitere analoge Verbindungen dargestellt, wofür nachstehend berichtet wird.

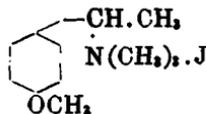
Die Methode ist die gleiche, wie sie in einer früheren Arbeit¹⁾ über denselben Gegenstand zur Verwendung kam: die Alkyläther der Basen werden erschöpfend methyliert und dann die Phenoläthergruppen mit Jodwasserstoffsäure verseift. Es sind in Folgendem nur Abkömmlinge des Phenyl-isopropyl-amins zur Untersuchung herangezogen worden, weil nach Erfahrungen mit ähnlichen Verbindungen von solchen besondere Wirkung zu erwarten war.

¹⁾ Rosenmund, diese Berichte 43, 306 [1910].

Auffallend vom chemischen Standpunkt dürfte es sein, daß diese Isopropylamin-Basen gegen die Behandlung mit Mineralsäuren indifferent sind, während das ganz ähnlich konstituierte α -*p*-Methoxy-phenyl-äthyl-trimethyl-ammoniumjodid dabei völlig zerstört wird¹⁾.



Phenyl-isopropyl-ammoniumverbindung
beständig gegen Jodwasserstoff.



Phenyl-äthyl-ammoniumverbindung
wird durch Jodwasserstoff zerstört.

Gleichzeitig wurden die Studien an substituierten Nitrostyrolen fortgesetzt²⁾, von denen man unschwer zu den Phenyläthylaminbasen gelangen kann. Dabei konnten einige Angaben der Literatur berichtigt und das Herstellungsverfahren für Nitrostyrole vereinfacht werden.

Methylenedioxy- ω -nitro-styrol und Homopiperonylamin.

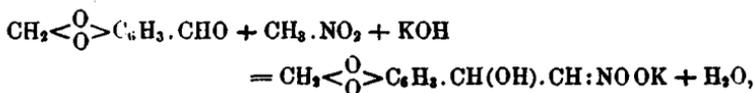
Das Methylenedioxy- ω -nitrostyrol ist zuerst von Bouveault und Wahl³⁾ dargestellt und später von P. Medinger⁴⁾ als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Homopiperonylverbindungen gewählt worden.

Letzterem gelang es hierbei nicht, das Piperonyl-acetaldoxim, das vom Methylenedioxy-nitrostyrol aus zugänglich ist, zum Homopiperonylamin zu reduzieren.

Da sich jedoch nach neueren Beobachtungen⁵⁾ die Synthese ähnlicher Amine aus ihren Oximen glatt vollzieht, so habe ich die diesbezüglichen Angaben Medingers nachgeprüft. Nach dem Ergebnis dieser Prüfung ist die Mitteilung Medingers dahin richtig zu stellen, daß sich auch die Reduktion des erwähnten Oxims ohne Schwierigkeiten durchführen läßt.

Die Darstellung des Methylen-dioxy- ω -nitrostyrols erfolgte nach dem Verfahren von Bouveault und Wahl, das jedoch noch wesentlich vereinfacht werden konnte.

Aus Piperonal und Nitromethan entsteht unter dem Einfluß von Alkali das Salz einer Pseudosäure:



¹⁾ loc. cit.

²⁾ Rosenmund, diese Berichte 42, 4778 [1909].

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 29, 523 [1903].

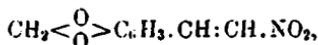
⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 27, 244 [1906].

⁵⁾ Rosenmund, diese Berichte 42, 4778 [1909]; Mannich und Jacobsohn, diese Berichte 43, 189 [1910].

aus welchem durch Säuren zum Teil der Nitroalkohol,



zum Teil unter Wasserabspaltung das Nitrostyrol,



entsteht.

Um die Ausbeute an letzterem zu erhöhen, habe ich nach dem Vorschlag von Bouveault und Wahl das Gemisch mit Eisessig und Zinkchlorid gekocht, wobei als Endprodukt im wesentlichen das Nitrostyrol gebildet wird.

Nach meinen Beobachtungen genügt jedoch ein Überschuß von Mineralsäure beim Ansäuern, damit sich fast ausschließlich das Nitrostyrol bildet, so daß sich der zweite Prozeß, die Behandlung mit Chlorzink, erübrigt.

10 g Piperonal werden mit der berechneten Menge Nitromethan in Alkohol gelöst und unter Kühlung nach und nach mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Kalihydrat in Methylalkohol versetzt. Das Ganze gießt man in überschüssige 10-proz. Salzsäure, der man reichlich Eisstückchen zugeben hat. Das Nitrostyrol fällt als voluminöser gelber Niederschlag, der abgesaugt und aus viel Alkohol krystallisiert wird.

Zur Überführung des Methylendioxy-nitrostyrols in das Oxim des Homopiperonyl-aldehyds wird die fein gepulverte Verbindung in kleinen Portionen in ein Gemisch von 70 Teilen Alkohol und 30 Teilen Eisessig eingetragen und zugleich so viel Zinkstaub zugefügt, bis nach kräftigem Durchschütteln die gelbe Farbe des Nitrostyrols verschwindet, d. h. die Reduktion vollständig ist.

Nach dem Verdünnen mit Wasser krystallisiert das Oxim aus.

Ausbeute aus 5 g Nitrostyrol 3.5 g Oxim vom Schmelzpunkt $119-120^\circ$.

Reduktion des Oxims zum Homopiperonylamin.

2 g Oxim werden in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit 70–80 g 3-proz. Natriumamalgam reduziert. Die Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser zur Entfernung nichtbasischer Anteile mit Äther ausgeschüttelt, dann alkalisch gemacht und das Amin ebenfalls mit Äther extrahiert. Das Pikrat der Base schmilzt bei 174° , das salzsaure Salz bei 208° .

0.1275 g Sbst.: 7.95 ccm N (21° , 751 mm). — 0.1058 g Sbst.: 0.0741 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. Ber. N 6.95, Cl 17.61.

Gef. » 7.14, » 17.32.

Es sei erwähnt, daß sich der Schmelzpunkt des Chlorhydrats der Base, wie er von mir beobachtet wurde, von dem von Medinger

angegebenen (197°) unterscheidet; worauf diese Differenz zurückzuführen ist, konnte nicht entschieden werden.

Dimethoxy- ω -nitro-styrol, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NO}_2$.

Das Dimethoxy-nitrostyrol entsteht aus Veratrumaldehyd und Nitromethan. Die Darstellung des Veratrumaldehyds erfolgte nach der üblichen Methode aus Vanillin mittels Alkali und Methylsulfat, wie sie für die Verätherung von Phenolen mit bestem Erfolge angewendet wird.

Immerhin scheinen der erfolgreichen Durchführung der Reaktion Schwierigkeiten anzubäuten. Nur so erklären sich die wiederholt in der Literatur auftretenden Klagen über die Schwierigkeit, mittels dieser Methode zu reinem Veratrumaldehyd zu gelangen, und die verschiedenen Modifikationen, die zu vermeintlichen Verbesserungen führen sollen. Perkin und Robinson¹⁾ empfehlen die Verwendung eines großen Überschusses Dimethylsulfat, weil sie anders keine guten Ausbeuten erhalten konnten.

H. Decker und O. Koch²⁾ wollen ihrerseits zu den besten Resultaten gelangt sein, wenn sie das Vanillin in der berechneten Menge Dimethylsulfat auflösen und in der Wärme allmählich Kaliumhydratlösung zufließen lassen.

Von einer Nachprüfung der ersterwähnten Methode (Perkin-Robinson) ist mir nichts bekannt, dagegen wurde ich verschiedentlich von privater Seite darauf aufmerksam gemacht, daß die Modifikation von Decker-Koch keine guten Resultate gäbe, und daß es wünschenswert sei, eine andere Vorschrift auszuarbeiten. Es stellte sich gleich beim ersten Versuch heraus, daß es überhaupt unnötig ist, die Vorschriften, wie sie für die Methylierung von Phenolen gegeben sind, für diesen Fall zu modifizieren, daß es sich dagegen empfiehlt, nach beendeter Reaktion den Veratrumaldehyd schnell zu isolieren.

20 g Vanillin werden in der berechneten Menge (1 Mol.) 10-proz. wäßriger Kalilauge gelöst und bei 65–70° mit 20 g Dimethylsulfat in kleinen Anteilen versetzt, wobei man durch kräftiges Schütteln die Reaktion beschleunigt.

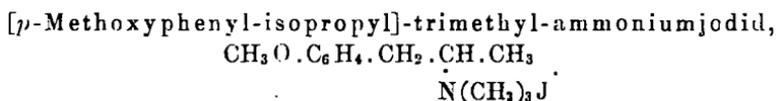
Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit und reagiert nach dem Zusatz der Hauptmenge des Dimethylsulfats sauer, was sich durch einen Farbumschlag von gelbbraun zu farblos zu erkennen gibt. Man fügt dann abwechselnd Alkali und den Rest des Dimethylsulfats hinzu. Die Flüssigkeit, die zum Schluß deutlich alkalisch sein muß, wird schnell gekühlt und sofort mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers hinterbleibt der Aldehyd als farbloses, beim Erkalten kristallisierendes Öl. Er ist sehr rein, seine Menge beträgt 19–20 g.

Zur Darstellung des Nitro-styrols werden 10 g Veratrumaldehyd und 4 g Nitromethan in alkoholischer Lösung mit 1.5 Mol. Kalihydrat in Alkohol vermischt und nach kurzer Zeit in überschüssige Salzsäure eingegossen, wobei sich das Nitrostyrol abscheidet. Ausbeute 8.5 g.

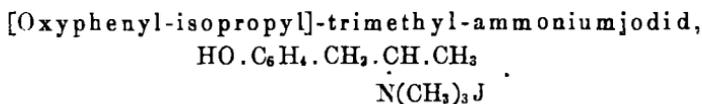
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1907, 1079. ²⁾ Diese Berichte 40, 4794 [1907].

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Äther und krystallisiert aus seinen Lösungen in gelben Blättchen vom Schmp. 140°.

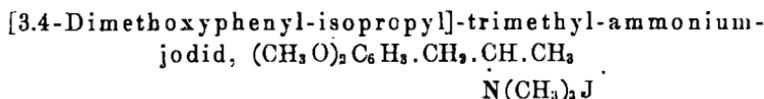
Analog dem Methylendioxy-nitrostyrol würden von dieser Verbindung das Oxim des Dimethoxy-phenyl-acetaldehyds und weiterhin das Dimethoxy- und Dioxy-phenyl-äthylamin zugänglich sein. Da die letzteren Verbindungen jedoch bereits von C. Mannich und W. Jacobsohn¹⁾ beschrieben sind, wurde von der Weiterführung dieser Versuche abgesehen.



1.8 g (1 Mol.) *p*-Methoxyphenyl-isopropylamin²⁾ werden mit 5.5 g Jodmethyl (3 Mol.) und 1.2 g Kalihydrat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung zusammengegeben. Die Reaktion tritt unter lebhafter Erwärmung ein und ist nach einigen Stunden beendet. Die Lösung wird sodann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Salz der Ammoniumbase in langen weißen Nadeln aus. Die Verbindung schmilzt bei 215—216°, sie ist mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.



1 g des oben beschriebenen Jodmethylats wird mit 4 ccm starker entfärbter Jodwasserstoffsäure 15—20 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen krystallisiert die neue Verbindung in farblosen Nadeln, die nach einmaliger Reinigung bei 241—242° schmelzen.



2 g salzsaures Dimethoxyphenyl-isopropylamin³⁾ werden wie oben beschrieben erschöpfend methyliert.

Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingedunstet, wobei ein gelber Sirup hinterbleibt. Verreibt man diesen mit Aceton, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Gemisch von Kaliumjodid und Ammoniumsalz aus. Es wird in wenig heißem Wasser gelöst, beim Abkühlen fällt das jodwasserstoffsäure Salz der Base zunächst ölig aus, später krystallisiert es.

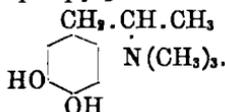
¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

Die Verbindung schmilzt bei 187°, sie spaltet beim schnellen Erhitzen Trimethylamin ab, langsam erhitzt sublimiert sie. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

[3.4-Dioxyphenyl-isopropyl]-trimethyl-ammoniumjodid,



1.5 g der Dimethoxyverbindung werden mit 4 ccm entfärbter Jodwasserstoffsäure einige Zeit gekocht, und die farblose Lösung im Vakuum verdampft. Der Rückstand, ein schwach gefärbter Sirup, löst sich in siedendem Alkohol und krystallisiert in derben weißen Prismen. Schmp. 190°. Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid die Brenzcatechin-Reaktion.

524. Friedrich Helm: Selbsterzersetzung des Phenyl-nitro-methans.

[Aus dem Chem. Laborat. der Landwirtsch. Akademie Bonn-Poppelsdorf.]
(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

In dem kürzlich erschienenen Heft 14 dieser Berichte S. 2767 findet sich eine Mitteilung von Dimroth über die Selbsterzersetzung des Phenyl-nitromethans. Ähnliche Beobachtungen machte ich bereits vor längerer Zeit. Während Dimroth beim Aufbewahren des Phenyl-nitromethans die Abscheidung von Dibenz-hydroxamsäure beobachtete, fand ich dieselbe Substanz und noch einige andere Körper bei mehreren heftigen Zersetzungen bei der Darstellung größerer Mengen Phenyl-nitromethans nach dem Verfahren von Wislicenus und Endres.

Diese Verfasser empfehlen¹⁾, das durch Wasserdampf-Destillation erhaltene Rohprodukt einer weiteren Reinigung nach Holleman durch Überführen in das Natriumsalz und dessen Zerlegen mit Mineralsäure zu unterwerfen und darauf im Vakuum zu destillieren. Diese zeitraubende und verlustbringende Reinigung über das Natriumsalz unterließ ich, da das Phenyl-nitromethan alsbald zu präparativen Zwecken dienen sollte. Ich destillierte also das erhaltene Rohprodukt direkt im luftverdünnten Raume.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1760 [1902].