

Beim Erhitzen verpufft dieses Salz ziemlich kräftig und erinnert somit an das Knallgold, $\text{AuN}_2\text{H}_9\text{O}_2$, wobei unsere Analyse einwandfrei zeigt, daß die Goldstickstoffbindungen den explosiven Charakter tragen, ohne daß bei der Detonation eine Verbrennung stattfindet.

Verdünnte Salzsäure löst mit blaßgelber Färbung und läßt erst nach längerem Erhitzen mit Chlorbarium Bariumsulfat ausfallen, woraus folgt, daß ein echtes Amidosulfonat vorliegt.

In Wasser ist dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, in der Hitze leichter löslich. Die gelbe Lösung ändert ihre Farbe durch Zusatz von Kalilauge oder Ammoniak nicht und liefert mit Formalin oder noch besser mit Tetraformal-trisazin einen festhaftenden Goldspiegel. Wasserstoffsperoxyd wird lebhaft katalysiert unter gleichzeitiger Reduktion zu kolloidalem Gold, das lebhaft Farbenwechsel von gelbrot, braunrot und schließlich grünen Nuancen zeigt.

222. Adolf Kaufmann und Louis G. Vallette:
Über eine neue Darstellung von Cyclamin-Aldehyden und
-Alkoholen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 21. Mai 1912.)

Die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen in 2- und 4-Stellung zum Stickstoffatom im Pyridinringe ist durch ihre Kondensationsfähigkeit mit Carbonylsauerstoff seit langem experimentell begründet und die Entstehung der Phthalone¹⁾ und der Cyanine auf diese zurückgeführt worden¹⁾. Weitere Beweise für die Beweglichkeit der Methylwasserstoffatome sind die Synthesen der Chinaldin- und Lepidin-oxalester durch Wilhelm Wislicenus und E. Kleisinger²⁾, ebenso wie die Untersuchungen von E. Vongerichten und Rotta³⁾ über die Benzoylierungsprodukte der Chinaldin-isobase⁴⁾.

¹⁾ Jacobson und Reimer, B. **16**, 513, 1082, 2602 [1883]; M. C. Traube, B. **16**, 297, 878 [1883]; O. Wallach und M. Wüsten, B. **16**, 2057 [1883]; Einhorn, B. **18**, 3465 [1885]; Einhorn und Liebrecht, B. **20**, 1592 [1887]; v. Miller und Spady, B. **18**, 3402 [1885]; W. Königs, B. **32**, 223 [1899]; Eibner und Lange, A. **315**, 308.

²⁾ B. **42**, 1140 [1909]; siehe auch B. **30**, 1479 [1897].

³⁾ B. **44**, 1419 [1911].

⁴⁾ und neuerdings M. Scholtz, Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Picolin, B. **45**, 734 [1912].

Nun haben bereits zahlreiche Arbeiten gezeigt, daß außer in dem Kupplungsbestreben mit Aldehyden ganz allgemein Körper mit reaktionsfähiger Methyl- oder Methylengruppe im Verhalten gegen salpetrige Säure, Diazobenzol, Nitroso-dialkylanilinen usw. charakteristisch übereinstimmen. Speziell die letztere Reaktion, die zur Bildung von leicht hydrolytisch spaltbaren Azomethinen Veranlassung gibt, ist seit einigen Jahren für die Darstellung von vielen Aldehyden und Ketonen von großer Wichtigkeit geworden, wie dies F. Sachs und seine Schüler in einer Reihe von Abhandlungen gezeigt haben.

Die Untersuchungen, die der eine von uns schon vor längerer Zeit zu diesem Zwecke mit Chinaldin, Lepidin und ähnlichen Basen einerseits und Nitroso-dimethylanilin usw. andererseits angestellt hat, haben ergeben, daß auch diese Reaktionen in normaler Weise zu den gesuchten Reaktionsprodukten führen. Die Analogie dieser Basen mit den bekannteren reaktionsfähigen Methylverbindungen (Dinitrotoluol, Nitroparaffine) ist also eine allgemeine.

Die ersten Resultate dieser Arbeiten sind in einer Patentanmeldung¹⁾ niedergelegt, bisher aber sonst einer weiteren Veröffentlichung aus verschiedenen Gründen vorenthalten worden. Unterdessen haben die HHrn. A. Porai-Koschitz, Auschkap und Amsler²⁾ eine Mitteilung über denselben Gegenstand gemacht, und dies veranlaßt uns, auch unsererseits über die in vielfacher Hinsicht interessante Reaktion zu berichten.

Während *ms*-Methyl-acridin ganz glatt mit Nitrosodimethylanilin unter den verschiedensten Bedingungen reagiert, erfolgt die Kondensation mit Chinaldin, Lepidin, α -Picolin augenscheinlich überhaupt nicht. Es überraschte uns deshalb einigermaßen, als es sich herausstellte, daß die quartären Salze dieser Basen mit großer Leichtigkeit in Reaktion treten.

Die Reaktionsfähigkeit des Methyls ist also durch die Absättigung des Stickstoffs bedeutend gesteigert worden, während sie sonst gerade auf die Ungesättigkeit der Radikale zurückgeführt wird³⁾. Nach D. Vorländer⁴⁾ ist nun aber auch der Ammoniumrest nicht gesättigt, sondern gleichfalls ungesättigt — wie aus der Doppel- und Komplex-Salzbildung gefolgert werden darf —, und er hat deshalb auch eine reaktionserleichternde Wirkung auf benachbarte Gruppen. Diese äußert er in dem Maße besonders kräftig, als seine direkte Außenwirkung auf Addenden gering ist.

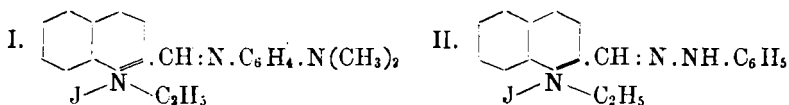
¹⁾ D. R.-P. Nr. 243078 Kl. 12 p.

²⁾ C. 1911 [II], 289.

³⁾ A. 320, 99 [1901]; 345, 251 [1906]; B. 34, 3617 [1901]; 35, 4142 [1902].

⁴⁾ Gültige Privatmitteilung.

So gibt z. B. Chinaldin-jodäthylat, mit Nitroso-dimethylanilin in Alkohol erwärmt, allmählich rotviolette Färbung. Viel rascher tritt der Farbumschlag bei Zusatz von einigen Tropfen Piperidin ein. Das Kondensationsprodukt I wird durch Mineralsäuren



in *p*-Amino-dimethylanilin und das Jodäthylat des Chinolyl-2-methanals gespalten, das durch Überführung in das entsprechende Hydrazone II genügend als Aldehyd charakterisiert ist.

Über den weiteren Abbau dieser Hydrazone durch Abspaltung von Halogenalkyl, sowie die Gewinnung der Aldehyde und Amine werden wir später berichten. Insbesondere sollen das *p*-Methoxy-lepidin und das β -Kollidin der neuen Reaktion unterworfen werden.

Experimentelles.

Kondensation des Nitroso-dimethylanilins mit Methylverbindungen. *p*-Dimethylamino-anil des Chinolyl-2-methanal-jodäthylats (Formel I).

Chinaldin-jodäthylat (7.5 g), Nitroso-dimethylanilin und einige Tropfen Piperidin wurden in 100 ccm Alkohol aufgeköcht. Die anfangs grüne Lösung nimmt nach wenigen Minuten rotviolette Färbung an. Nach dreistündigem Sieden am Rückflußkühler wurde zur Krystallisation gestellt. Die ausgeschiedenen grünen Nadeln (10 g) wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung gegen 200° und ist sehr schwer verbrennlich.

0.1289 g Sbst.: 0.2600 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 720 mm). — 0.2596 g Sbst.: 0.1412 g AgJ.

C₂₀H₂₂N₃J. Ber. C 55.7, H 5.1, N 9.7, J 29.4.

Gef. » 55.0, » 5.7, » 9.1, » 29.4.

Chinolinjodäthylat in derselben Weise behandelt gibt die Reaktion nicht. Es kondensiert also das Methyl des Chinaldins mit der Nitroso-gruppe. Das Jodäthylat ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löst sich aber leicht in der Siedehitze. Die alkoholische Lösung ist violettrot, die wäßrige etwas rotstichiger.

Auch Nitroso-phenole kondensieren mit Chinaldinjodäthylat. Mit Nitroso-naphthol erhält man eine intensiv olivgrüne Lösung, aus der sich nach längerem Stehen aber bloß ein harzartiger Niederschlag absetzte. Nitroso-antipyrin gibt ebenfalls ein Kondensationsprodukt.

Jodalkylate des *p*-Dimethylamino-anils des Pyridyl-2-methanals.

α -Picolin reagiert mit Jodmethyl mit großer Heftigkeit. Die gelbliche Reaktionsmasse krystallisiert aus heißem Alkohol in langen, vollkommen weißen Nadeln, die bei 224° schmelzen. Das Jodmethylat kondensiert sich mit Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von Piperidin schon in der Kälte, rascher bei der Siedetemperatur des Alkohols. Aus der roten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kondensationsprodukt in grünen Nadelchen ab. Die Substanz enthält ein Molekül Krystallalkohol, das im Vakuum und bei höherer Temperatur abgegeben wird; der Körper erscheint dann rot. Er ist schwer verbrennlich.

0.1700 g Sbst.: 0.3121 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 720 mm). — 0.1650 g Sbst.: 0.0940 g AgJ.

C₁₅H₁₈N₃J, C₂H₅.OH. Ber. C 49.4, H 5.8, N 10.2, J 30.8.

Gef. » 50.1, » 5.8, » 11.0, » 30.8.

Das Derivat schmilzt bei ungefähr 185° unter Zersetzung. Es ist in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Äther, Benzol usw.

Picolin-jodäthylat, in analoger Weise mit Nitroso-dimethylanilin behandelt, liefert ein Kondensationsprodukt mit ähnlichen Eigenschaften. Grüne Nadeln, die beim Trocknen rot werden.

0.1491 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₆H₂₂N₃J. Ber. C 50.1, H 5.7.

Gef. » 50.3, » 5.5.

Schließlich gibt das Lepidin-jodmethylat mit Nitroso-dimethylanilin einen kupferglänzenden Körper, der sich in Alkohol mit prachtvoller blauer Farbe löst. Es tritt also hier derselbe Farbunterschied zwischen Lepidin- und Chinaldin-Derivaten auf, der schon bei den Cyaninen beobachtet wurde.

Kondensation von

Nitroso-dimethylanilin mit *ms.*-Methyl-acridin.

Schmilzt man äquimolekulare Mengen von *p*-Nitroso-dimethylanilin und Methylacridin zusammen, so tritt bei 100—120° lebhaftere Wasserentwicklung ein, und die anfänglich grüne Flüssigkeit erstarrt allmählich zu einem rotbraunen Krystallkuchen. Die neue Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Durch Extraktion mit Alkohol wird sie von nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien und gegebenenfalls Verunreinigungen befreit und stellt dann ein orangerotes Pulver dar. Kocht man dieses mit sehr viel Alkohol aus, so gewinnt man grobe Krystalle vom Schmp. 234°.

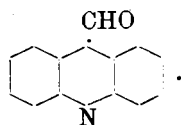
während aus den Mutterlaugen feine Schuppen erhalten werden, die bei 210—211° schmelzen. Beide Produkte besitzen nach den Analysen die Zusammensetzung $C_{22}H_{19}N_3 \cdot H_2O$.

0.1321 g Sbst.: 0.3741 g CO_2 , 0.0705 g H_2O . — 0.1144 g Sbst.: 0.3254 g CO_2 , 0.0644 g H_2O . — 0.1534 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 716 mm).

$C_{22}H_{19}N_3 \cdot H_2O$. Ber. C 77.0, H 6.1, N 12.2.
Gef. » 77.2, 77.5, » 5.9, 6.2, » 12.1.

Der in Alkohol unlösliche bedeutend größere Teil schmilzt dagegen bei ca. 244°. Ein Produkt mit demselben Schmelzpunkt entsteht, wenn der unten beschriebene Acridyl-aldehyd mit *p*-Aminodimethylanilin zusammengeschmolzen wird. Die Kondensation geht sofort unter Selbsterwärmung vonstatten.

Hydrolytische Spaltung der Kondensationsprodukte durch Mineralsäuren.
Acridyl-9-methanal,



Das orangerote Kondensationsprodukt des Methyl-acridins mit Nitroso-dimethylanilin löst sich in verdünnter Salzsäure augenblicklich in der Kälte mit gelber, grün fluoreszierender Farbe auf. Ist die Lösung konzentriert genug, so erfolgt auch sofort die Ausscheidung von gelben Nadeln. Sie sind das Chlorhydrat des Acridyl-aldehyds, der durch Soda als voluminöser Brei niedergeschlagen wird. Der Aldehyd ist bereits von Bernthsen und Muhlert¹⁾ durch Oxydation der Acridyl-acrylsäure dargestellt worden. Er schmilzt nach mehrfacher Reinigung durch Krystallisation nach unseren Beobachtungen bei 148°.

0.11610 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 710 mm).

$C_{14}H_9NO$. Ber. N 6.7. Gef. N 6.9.

Der Aldehyd gibt mit Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung einen schönen violetten Farbstoff. Zur Charakterisierung wurden noch das Anil und das Oxim dargestellt.

Das Anil bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung aus den beiden Komponenten, rascher beim Erhitzen. Es krystallisiert aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen und schmilzt bei 163°.

0.1564 g Sbst.: 0.4868 g CO_2 , 0.0705 g H_2O . — 0.1292 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 712 mm).

$C_{19}H_{14}N_2$. Ber. C 84.9, H 5.0, N 9.9.

Gef. » 85.1, » 5.0, » 10.0.

Das Produkt ist wenig löslich in Wasser, Ligroin und Äther, löslicher in Alkohol, Benzol, Toluol. Durch Säuren wird es in die Komponenten gespalten.

¹⁾ B. 20, 1547 [1887].

Zur Darstellung des Oxims wurde die methylalkoholische Lösung des Aldehyds mit der berechneten Menge Hydroxylaminlösung (aus Chlorhydrat + Natriummethylat) ca. 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es scheiden sich gelbe Nadeln aus, die durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt wurden. Schmp. 247° unter Zersetzung.

0.1505 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 14.9 ccm N (19°, 740 mm).

C₁₄H₁₀N₂O. Ber. C 75.7, H 4.5, N 12.6.

Gef. » 75.5, » 4.6, » 12.7.

Mit Salzsäure gibt das Oxim ein in gelbroten Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat, das sich bei 252° zersetzt.

Hydrolytische Spaltung der Chinaldin- und Picolin-Kondensationsprodukte.

Die grünen Nadelchen des Chinaldinjodäthylat-Kondensationsproduktes lösen sich in verdünnter Salzsäure in der Kälte augenblicklich mit gelblicher Farbe auf. Setzt man dieser salzsauren Lösung sofort¹⁾ die berechnete Menge Phenylhydrazin zu (1 Gew.-Teil auf 4 Gew.-Teile des Azomethins), so scheidet sich das Hydrazon alsbald als roter, dicker Niederschlag ab. In den davon abgetrennten Mutterlaugen findet sich neben weiteren geringen Mengen des Hydrazons das zweite Spaltungsprodukt, Dimethyl-phenylendiamin, das durch die Methylenblau- und Mercurinitrat-Reaktion leicht nachgewiesen werden kann. Das rote Hydrazon wird durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol gereinigt. Aus Wasser bilden sich rote, derbe Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1749 g Sbst.: 0.3307 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.1607 g Sbst.: 0.0910 g AgJ.

C₁₈H₁₈N₃J, H₂O. Ber. C 51.3, H 4.7, J 30.2.

Gef. » 51.6, » 4.8, » 30.6.

Im Vakuum und bei 100° verliert die Substanz das Krystallwasser. Sie schmilzt dann ziemlich scharf bei 245°.

0.1516 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 719 mm).

C₁₈H₁₈N₃J. Ber. C 53.6, H 4.5, N 10.4.

Gef. » 54.0, » 4.7, » 10.3.

¹⁾ Nach kurzem Stehen, rascher beim leichten Erwärmen tritt eine Trübung der Lösung ein, indem sich in sehr geringen Mengen ein voluminöser braunschwarzer Niederschlag bildet. Unterwirft man die Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation, so destilliert anfänglich Jod über. Die in ihrem Wesen noch nicht aufgeklärte Zersetzung ist aber nur teilweise, denn auch nach längerer Zeit läßt sich das Halogenalkylat des Aldehyds durch Phenylhydrazin noch ausfällen.

Das Hydrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und gibt darin mit Oxydationsmitteln eine blaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in orange umschlägt. (Bülow'sche Reaktion.)

In gleicher Weise wurde das Jodmethylat des Dimethylaminoanils des Pyridyl-2-methanals mit Salzsäure und Phenylhydrazin behandelt. Die Spaltung ist auch hier momentan, dagegen verläuft die Kondensation zum Hydrazon langsamer und wird vorteilhaft durch Kochen gefördert. Das Hydrazon krystallisiert aus heißem Wasser in prachtvollen orangegelben Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer. Es schmilzt bei 244° unter langsamer Zersetzung und gibt ebenfalls die Bülow'sche Reaktion. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Die Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 100° abgegeben werden.

1.3146 g Subst. verloren 0.1228 g H_2O .

$C_{13}H_{14}N_3J, 2H_2O$. Ber. H_2O 9.6. Gef. H_2O 9.3.

0.1260 g Subst.: 14.2 ccm N (20° , 714 mm). — 0.1187 g Subst.: 0.0806 g AgJ.

$C_{13}H_{14}N_3J$. Ber. N 12.4, J 37.4.

Gef. » 12.3, » 36.7.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

223. A. Hantzsch:

Berichtigungen zu der Arbeit von K. Auwers »Über die Absorptions- und Refraktions-Methode«.

(Eingegangen am 31. Mai 1912.)

Die kürzlich unter diesem Titel erschienenen, sehr ausführlichen Erörterungen und Diskussionen des Hrn. Auwers¹⁾ veranlassen mich, wenigstens auf einige der von ihm kritisierten Punkte nochmals kurz einzugehen.

1. Hr. Auwers hält meinem Einwurf gegenüber daran fest, »daß die Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe bei der gewöhnlichen Destillation nicht in merklicher Weise verändert werden«. Hierzu wird mir auf meine Anfrage vom besten Kenner dieses Gebietes, O. Wallach, auf den sich Hr. Auwers hierbei beziehen zu dürfen glaubt, freundlichst mitgeteilt, »daß er zwar den Siedepunkt der Terpene bei gewöhnlichem Druck anzugeben für zweckmäßig hält, zur Reinigung und Bestimmung der Konstanten aber von jeher im Va-

¹⁾ B. 45, 963—976 [1912].