

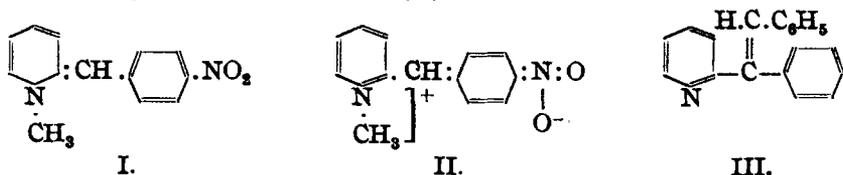
177. Ernst Koenigs, Kurt Köhler und Kurt Blindow:
Zur Kenntnis der Pyridon-methide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 21. März 1925.)

Decker¹⁾ hat zum ersten Mal beobachtet, daß bei dem Behandeln von *N*, α - oder *N*, γ -Dialkyl-pyridiniumsalzen mit Alkali die zunächst entstehenden quaternären Pyridiniumhydroxyde in starkgefärbte, sehr reaktionsfähige Verbindungen übergehen, nämlich in Alkylen-*N*-alkyl-dihydropyridine. Er bezeichnete sie als Pyridan-Derivate, während Mumm und Hingst²⁾ den Namen Pyridon-methide vorschlugen. Wir haben im Verlaufe von Untersuchungen, die andere Ziele hatten, einen Stoff gefunden, der vermutlich auch zu diesen Verbindungen gehört, obschon manche seiner Eigenschaften dagegen sprechen; zum Vergleich haben wir dann typische Pyridon-methide untersucht und bei dieser Gelegenheit einige neue Beobachtungen gemacht.

Der eine von uns hatte gemeinsam mit Hrn. H. Mensching bei einer Untersuchung, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird, das bei der Synthese nach Tschitschibabin und Rjumschin³⁾ entstehende Gemenge von α - und γ -Benzyl-pyridin nitriert und die beiden [*p*-Nitro-benzyl]-pyridine erhalten. Wir hatten bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Derivate dieser Stoffe eine sehr charakteristische Farbenreaktion beobachtet, die wir auf die Bildung von Pyridon-methiden zurückführten. Um diese Erscheinung an einem möglichst einfachen Beispiel verfolgen zu können, haben wir die Jodmethylaté der beiden [Nitro-benzyl]-pyridine dargestellt. Diese geben auf Zusatz des zum Abstumpfen des Halogenwasserstoffs eben nötigen Alkalis sofort einen dunkelblauen Niederschlag, der nach der Analyse die Zusammensetzung eines [Nitro-benzyliden]-*N*-methyl-pyridans (I) hat. Der Stoff ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren, und sowohl seine glatte quantitative Bildung ohne überschüssiges Alkali, als auch seine Beständigkeit stimmen wenig mit dem bisher beobachteten Verhalten der Pyridon-methide überein. Es war auch die Möglichkeit vorhanden, daß der Nitrobenzyl-Rest hier in der *aci*-Form reagierte und wir statt des Methids eine betain-artige Verbindung der Nitronsäure (II) in Händen hatten.



Um einen Anhalt für die Konstitution unserer neuen Verbindung zu haben, untersuchten wir zum Vergleich die Wirkung von Alkali auf die Jodmethylate der Benzyl-pyridine selbst, die ja auch Decker bei

¹⁾ H. Decker, B. 38, 2493 [1905].

²⁾ O. Mumm und G. Hingst, B. 56, 2301 [1923].

³⁾ A. E. Tschitschibabin und P. Rjumschin, Ж. 47, 1297 [1915]; C. 1916, II 146.

seinen grundlegenden Untersuchungen über die Bildung dieser merkwürdigen Körperklasse verwandt hat. Da unsere Beobachtungen diejenigen von Decker zwar im wesentlichen bestätigen, graduell aber von denselben abweichen, wollen wir kurz darüber berichten.

Decker⁴⁾ ließ bei 100° Jodmethyl 2 Stdn. auf α -Benzyl-pyridin einwirken und erhielt gelbe Krystalle, die an der Luft sehr zerfließlich und wahrscheinlich nicht ganz rein waren. Es gelang uns, bei 0° resp. Zimmertemperatur die Jodmethylate fast farblos und gut krystallisiert zu gewinnen; sie sind zwar ziemlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und Licht, aber doch nicht so, daß sie sich nicht hätten ohne Schwierigkeit analysieren lassen. Da wir bei der Trennung der Benzyl-pyridine über die Pikrate nach Tschitschibabin⁵⁾ Schwierigkeiten hatten, haben wir auf das Gemenge der Benzyl-pyridine bei 0° Jodmethyl einwirken lassen; es reagierte nur das eine Isomere, nämlich das γ -Derivat. Aus den Mutterlaugen ließ sich nur ein Gemisch isolieren, ebenso, wenn wir die Reaktion bei Zimmertemperatur durchführten. Um reines α -Benzyl-pyridin zu gewinnen, griffen wir auf das bereits oben erwähnte α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin zurück; dies ist eine gut krystallisierende, leicht rein zu gewinnende Verbindung, die bereits von H. Mensching zum Amin reduziert worden war. Wir diazotierten dies letztere und erhielten aus dem Diazokörper mit alkalischer Zinnchlorür-Lösung in leidlicher Ausbeute das α -Benzyl-pyridin; seine Eigenschaften stimmten mit den Angaben von Tschitschibabin⁶⁾ überein. Dies α -Benzyl-pyridin reagierte mit Jodmethyl bei 0° nicht, oder nur sehr langsam, dagegen glatt bei Zimmertemperatur; auch dies Jodmethylat war krystallisiert und annähernd farblos.

Die wäßrige Lösung dieser verschiedenen Präparate haben wir auf ihr Verhalten gegen Alkali untersucht und festgestellt, daß die Umwandlung in die Methide schon bei erheblich geringerer Konzentration des Alkalis beginnt, als Decker⁷⁾ beobachtet hat. Dies wird z. T. darauf beruhen, daß unsere reineren Präparate das Auftreten der gelben Methidfarbe genauer zu erkennen gestatteten, z. T. aber auch darauf, daß wir frisch bereitete Lösungen der reinen Jodmethylate verwandten. In diesen Lösungen erfolgt die Umwandlung in die Methide anscheinend ein wenig leichter als nach Überführung der Jodide in die salzsauren Salze, mit denen dann Decker gearbeitet hat. Unsere Lösungen gaben auf Zusatz von Kalilauge bereits, bevor die zur Bindung des Jodwasserstoffs nötige Menge zugefügt war, bei dem Ausschütteln mit Benzol eine schwache Gelbfärbung des letzteren, was auf eine, wenn auch geringfügige, Bildung von Pyridon-methid zu schließen gestattet. Es scheint dazu also die Gegenwart des Jodnatriums in der Lösung zu genügen; andererseits konnten wir die Beobachtung von Decker bestätigen, daß die gelbe Benzol-Lösung der Pyridon-methide durch Schütteln mit viel Wasser entfärbt wird.

Die Frage nach der Konstitution der oben erwähnten Nitrobenzyl-derivate läßt sich auch durch den Vergleich mit den Benzyliden-*N*-methylpyridanen nicht mit Sicherheit entscheiden. Man kann annehmen, daß die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in der Methylengruppe durch Eintritt des Nitrorestes bedeutend erhöht und dadurch die Tendenz der Methid-

⁴⁾ s. Fußnote 1.

⁵⁾ A. E. Tschitschibabin, *Ж. 33*, 249; C. 1901, II 127.

⁶⁾ s. Fußnote 5.

⁷⁾ s. Fußnote 1.

Bildung vergrößert ist, und so ließe sich das Ausfallen des Methids bei dem Zusatz von wenig Alkali vielleicht erklären. Doch ist die Beständigkeit der Base und ihr sonstiges Verhalten für ein Pyridon-methid auffallend. Gegen die Betain-Formel spricht die Löslichkeit der tiefgefärbten Anhydrobase in Äther und Benzol, für sie die Tatsache, daß das α -[Nitro-benzyl]-pyridin mit alkohol. Natronlauge eine tief kirschrote Lösung gibt, die wohl sicher das Natriumsalz der *aci*-Form enthält. Man müßte aber annehmen, daß diese Betaine eine gewisse Ähnlichkeit mit den zuerst von Claus und Howitz⁸⁾ beobachteten Phenol-betainen der *Bz*-Oxy-*N*-alkyl-chinolinium-hydroxyde besäßen, was durchaus nicht der Fall ist. Wir halten daher die Methid-Formel für die wahrscheinlichere; möglich ist natürlich auch, daß der neue Stoff tautomer ist, oder zunächst als Betain ausfällt und als Pyridon-methid in Äther geht.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Pyridon-methid-Bildung zu gewinnen, haben wir ferner diese Reaktion bei Substanzen untersucht wollen, in denen das zur Methid-Bildung beanspruchte Kohlenstoffatom der Seitenkette kein Wasserstoffatom mehr trägt. Wir wählten die Benzylidenverbindung der Benzyl-pyridine (III), die wir aus dem Gemenge der Benzyl-pyridine durch Einwirken von Benzaldehyd darstellten und über die Pikrate trennten. Die Jodmethylate derselben zeigten bei dem Behandeln mit Alkali dieselben Erscheinungen wie bei der Bildung der Pyridon-methide, wenn sie auch etwas schwerer eintraten als bei den Jodmethylaten der Benzyl-pyridine selbst. Es zeigte sich, daß glatt Benzaldehyd abgespalten wurde. Während dieser nun leicht nachgewiesen werden konnte, bereitete uns die Identifizierung der Methide zunächst Schwierigkeiten. Hier kamen uns die kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von Schneider, Gärtner und Jordan⁹⁾ zu Hilfe. Nach ihrer Vorschrift konnten wir die Anlagerungsprodukte von Phenylsenföln an die Benzyliden-*N*-methyl-pyridane gewinnen und so ihre Bildung bei der Spaltung der Benzyliden-benzyl-pyridin-Jodmethylate durch Alkali mit Sicherheit nachweisen. Wir haben diese Versuche bei dem Benzylidenderivat des α -Picolins, dem Stilbazol, wiederholt und gleichfalls bei Behandlung seines Jodmethylats mit Alkali den Zerfall in das Pyridon-methid und Benzaldehyd festgestellt.

Dieselbe Spaltung hat nach Beendigung der vorliegenden Untersuchung Rosenhauer¹⁰⁾ kurz erwähnt, der sie bei der Zersetzung des Benzyliden-chinaldin-Jodmethylats beobachtet hat.

Zum Schlusse haben wir noch der Firma E. Merck in Darmstadt unsern Dank für die freundliche Überlassung von Pyridin auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

α -[*p*-Nitro-benzyliden]-*N*-methyl-pyridan.

Das α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin wurde durch Nitrieren des Gemenges von α - und γ -Benzyl-pyridin erhalten; aus dem öligen Reaktionsprodukt krystallisierte das α -Derivat in schönen, langen Nadeln vom Schmp. 76° aus; eine genaue Beschreibung des Stoffes folgt in anderem Zusammenhang. 5 g desselben wurden mit 3.5 g Jodmethyl 12 Std. im

⁸⁾ Ad. Claus und H. Howitz, J. pr. [2] 43, 505 [1891].

⁹⁾ W. Schneider, K. Gärtner und A. Jordan, B. 57, 522 [1924].

¹⁰⁾ E. Rosenhauer, J. pr. [2] 108, 92 [1924].

Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Aus dem festen braunen Reaktionsprodukt ließ sich zwar das Jod-methylat durch Ausziehen mit heißem Wasser in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 248° gewinnen, aber, da es sich hierbei teilweise zersetzte, wurde auf seine Isolierung verzichtet und das Reaktionsprodukt mit heißer verd. Salzsäure aufgenommen. Nachdem von einem braunen, öligen Rückstand abfiltriert war, krystallisierten aus der erkalteten Lösung gelbliche, derbe Spieße in guter Ausbeute. Diese wurden durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt und schmolzen dann bei 240°.

0.1273 g Sbst.: 0.0678 g AgCl. — $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 13.40. Gef. Cl 13.18.

Das Chlormethylat des α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridins krystallisiert in gelblichen Nadeln oder Spießeln, es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Wurde das Chlormethylat in salzsäure-haltigem Wasser warm gelöst und mit verd. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, so schieden sich momentan dunkelblaue Flocken ab. Diese wurden mit viel heißem Wasser und wenig kaltem Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 160°.

0.1078 g Sbst.: 0.2705 g CO_2 , 0.0511 g H_2O . 0.1162 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N_2$. Ber. C 68.39, H 5.30, N 12.28. Gef. C 68.44, H 5.30, N 12.06.

Das α -[*p*-Nitro-benzyliden]-*N*-methyl-pyridan ist schwer löslich in Wasser, in Alkohol löst es sich ziemlich leicht mit blauvioletter, schwerer in Benzol, Äther und Essigester mit kirschroter Farbe.

γ -[*p*-Nitro-benzyliden]-*N*-methyl-pyridan.

Das γ -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin wurde aus dem oben erwähnten Gemenge des nitrirten α - und γ -Benzyl-pyridins über das Pikrat isoliert; es ist ein dunkelbraun gefärbtes Öl. Dies wurde durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge Jodmethyl in das Jodmethylat verwandelt. Das Reaktionsprodukt, ein zähes braunes Öl, wurde in verd. Salzsäure gelöst und, da anscheinend auch das Chlormethylat wenig beständig ist, das Pyridon-methid in Form dunkelblauer Flocken mit verd. Natronlauge gefällt. Die neue Base konnte nicht aus Alkohol umkrystallisiert, wohl aber durch Lösen in kalter verd. Salzsäure und Fällen mit Alkali gereinigt werden; sie bildet dann ein dunkelblaues Pulver, das sich bei 50° zersetzt.

0.1412 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.15.

Das γ -[*p*-Nitro-benzyliden]-*N*-methyl-pyridan ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe; in Äther löst es sich ein wenig leichter als das α -Isomere, und die Farbe ist etwas bläulich.

γ -Benzyl-pyridin-Jodmethylat.

Wurden 5 g des Gemenges von α - und γ -Benzyl-pyridin bei 0° allmählich mit der berechneten Menge Jodmethyl (4.2 g) versetzt, so schieden sich beim Umrühren und Kratzen mit dem Glasstabe feine Nadeln oder ein Öl ab, das alsbald erstarrte. Es wurde ein Gemisch von 1 Tl. absol. Alkohol und 5 Tln. wasserfreiem Äther zugegeben, von den Krystallen abdekantiert und diese durch Lösen in kaltem Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt.

Durch Wiederholen dieser Operation erhielten wir das Jodmethylat des γ -Benzyl-pyridins in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 121–122°. Sie sind ziemlich empfindlich gegen Licht und Feuchtigkeit.

0.1563 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0680 g H₂O, 0.0635 g J. — 0.1000 g Sbst.: 4.1 ccm N (21°, 748 mm).

C₁₃H₁₄NJ. Ber. C 50.16, H 4.54, N 4.51, J 40.80. Gef. C 50.43, H 4.87, N 4.62, J 40.63.

Aus dem abdekantierten Alkohol-Äther-Gemisch krystallisierte nach längerem Stehen ein Gemenge aus, das aus kleinen, flachen Prismen und den Nadeln des γ -Derivates bestand. Der Schmelzpunkt war nicht konstant, etwa 88°. Das ziemlich farblose Produkt, das anscheinend zum größten Teil aus der α -Verbindung bestand, gab bei der Analyse gut stimmende Werte.

Ließen wir die Reaktion der Benzyl-pyridine mit Jodmethyl bei Zimmer-temperatur vor sich gehen, so erstarrte die Lösung nach einiger Zeit. Auch dies kaum gefärbte Gemenge hatte nach der Analyse die Zusammensetzung des Jodmethylats.

α -Benzyl-pyridin-Jodmethylat.

Um reines α -Benzyl-pyridin zu erhalten, haben wir das α -[*p*-Aminobenzyl]-pyridin diazotiert und die tiefrote Diazolösung vorsichtig unter Umrühren in gut gekühlte überschüssige Natronlauge eintropfen lassen. Zu diesem Gemisch gaben wir vorsichtig alkalische Zinnchlorür-Lösung. Durch Destillation mit Wasserdampf ließ sich dann das α -Benzyl-pyridin isolieren. Seine Eigenschaften und die seines Pikrates stimmen mit den Angaben von Tschitschibabin überein.

Das so erhaltene α -Benzyl-pyridin reagierte bei 0° nicht mit der berechneten Menge Jodmethyl, wohl aber bei Zimmertemperatur; das Gemisch erstarrte zu einem Krystallbrei. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther erhielten wir fast farblose, flache Prismen vom Schmp. 116–117°.

0.1120 g Sbst.: 0.2057 g CO₂, 0.0462 g H₂O, 0.0457 g J.

C₁₃H₁₄NJ. Ber. C 50.16, H 4.54, J 40.80. Gef. C 50.10, H 4.62, J 40.80.

Das Jodmethylat des α -Benzyl-pyridins ist etwas weniger empfindlich als das mit Jodmethyl aus dem Gemisch der Benzyl-pyridine bei 0° gewonnene. Da dies letztere zweifellos eine einheitliche Verbindung und mit dem α -Benzyl-pyridin-Jodmethylat nicht identisch ist, muß es das γ -Derivat sein. Beide Jodmethylate konnten aus Wasser, in dem sie leicht löslich sind, nicht zurückgewonnen werden. Auch durch Kochen in Alkohol wurden sie zersetzt. Wir erhielten hierbei ein schwach gelb gefärbtes, jodhaltiges Produkt, das in Alkohol bedeutend schwerer löslich war als die Jodmethylate. Offenbar war es nicht einheitlich; die Schmelzpunkte der verschiedenen Proben lagen zwischen 220 und 300°. Wir haben es nicht näher untersucht.

Zersetzung der Benzyl-pyridin-Jodmethylate durch Alkali.

Für diese Versuche haben wir zunächst das reine γ -Benzyl-pyridin-Jodmethylat verwandt. Wurde eine Probe in Wasser gelöst, mit Benzol überschichtet und mit einem Tropfen n_{10} -Natronlauge versetzt, so färbte sich das Benzol beim Durchschütteln schwach gelb. Die wäßrige Lösung der Jodmethylate färbte sich bereits deutlich gelb, wenn die Konzentration der Kalilauge etwa 2% betrug. Auf weiteren Zusatz von Lauge bis zu einer Konzentration von 3% verstärkte sich die gelbe Farbe und ging allmählich in ein tiefes Orange über. Bei Steigerung der Alkali-Konzentration trübte

sich die Lösung bald, doch schien erst bei einer Konzentration von 20% das gesamte Jodmethylat in das Pyridon-methid übergegangen zu sein. Die frisch dargestellte, getrocknete, orangerote Benzol-Lösung des Pyridon-methids wurde bei dem Durchschütteln mit viel Wasser entfärbt. Sowohl das α -Benzyl-pyridin-Jodmethylat, wie auch die oben erwähnten Gemische von den beiden Jodmethylaten verhielten sich bis auf unbedeutende Differenzen bei dem Behandeln mit Alkali ebenso wie die γ -Verbindung.

Phenylsenfö-Verbindung der *N*-Methyl-benzyliden-pyridane,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{S}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das γ -Derivat: Eine frischbereitete Lösung des γ -Benzyliden-*N*-methyl-pyridans in Äther wurde nach gutem Trocknen mit einer ätherischen Lösung von Phenylsenfö versetzt, worauf sich nach kurzer Zeit ein braunrotes Produkt abschied. Dies wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete dann feine, gelbe Prismen, die beim Erhitzen sich bei etwa 145° schwärzten und nach vorherigem Sintern bei 162° schmolzen. Die Ausbeute war gut.

0.1258 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.0672 g H₂O, 0.0907 g BaSO₄. — 0.1122 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 744 mm).

C₂₀H₁₈N₂S. Ber. C 75.42, H 5.70, N 8.81, S 10.08. Gef. C 75.27, H 5.98, N 9.05, S 9.91.

Der Stoff ist in Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol und Aceton schwerer, in Äther und Wasser nicht löslich.

Das α -Derivat: Zu seiner Darstellung wurde von dem Jodmethylat-Gemisch ausgegangen, das aus den Mutterlaugen der reinen γ -Verbindung erhalten worden war. Wurde die getrocknete ätherische Lösung der hieraus gewonnenen Pyridon-methide mit Phenylsenfö im Überschuß versetzt, so schied sich nach einigem Stehen ein ziegelrotes Pulver ab. Aus heißem Alkohol krystallisierten rötliche Prismen vom Schmp. 147—148°.

0.1248 g Sbst.: 0.3455 g CO₂, 0.0654 g H₂O, 0.0909 g BaSO₄. — 0.1152 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 749 mm).

C₂₀H₁₈N₂S. Ber. C 75.42, H 5.70, N 8.81, S 10.08. Gef. C 75.50, H 5.86, N 8.98, S 10.01.

Die Löslichkeiten sind dieselben wie bei der γ -Verbindung.

Benzyliden-benzyl-pyridine,
 $\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (III).

10 g des Gemenges von α - und γ -Benzyl-pyridin, 6.2 g Benzaldehyd und 1 g Zinkchlorid wurden im Einsmelzrohr 12 Stdn. auf 160—180° und weitere 12 Stdn. auf 220—235° erhitzt. Das dicke, ölige Reaktionsprodukt wurde in starker Salzsäure gelöst und unangegriffener Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Nun wurde alkalisch gemacht und unverändertes Benzyl-pyridin ebenfalls mit Wasserdampf übergetrieben, wobei das Kondensationsprodukt als schweres, rotes Öl zurückblieb. Es wurde durch Aufnehmen mit Äther und Verdampfen desselben isoliert; da es keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde es in alkohol. Lösung mit Pikrinsäure versetzt, bis die Farbe der Lösung sich aufhellte, worauf ein fester, gelber Körper neben einem grünlich gelben Öl ausfiel. Letzteres ließ sich durch Erwärmen leicht in Lösung bringen; wurde nun von dem ungelösten festen Stoff warm filtriert, so schieden sich aus den Mutterlaugen bei langsamem Erkalten gelbe Prismen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 165—166° schmolzen. Eine Probe des reinen α -Benzyl-pyridins wurde auch in das Benzylidenderivat übergeführt; dies gab dasselbe Pikrat vom Schmp. 165—166°. Das leicht lösliche Pikrat ist also das des α -Derivates,

das schwerer lösliche das der γ -Verbindung. Dies letztere bildete nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schöne, prismatische Nadeln vom Schmp. 188 bis 189°.

Aus den Pikraten wurden durch Behandeln mit Natronlauge und Ausäthern die freien Basen gewonnen.

Das Benzyliden- α -benzyl-pyridin (III) erhielten wir als Öl, das keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Es wurde deshalb durch Abdampfen mit verd. Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Krystallrosetten vom Schmp. 196—197° bildete.

0.1149 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0585 g H₂O, 0.0137 g Cl. — 0.1135 g Sbst.: 4.7 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₉H₁₆NCl. Ber. C 77.66, H 5.49, N 4.77, Cl 12.08. Gef. C 77.97, H 5.70, N 4.79, Cl 11.92.

Das Jodmethylat des Benzyliden- α -benzyl-pyridins wurde durch 1½-stdg. Erwärmen der Base mit der berechneten Menge Jodmethyl auf dem Wasserbade erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit Äther gefällt. Es schieden sich hellgelbe Prismen vom Schmp. 172—173° ab.

0.1246 g Sbst.: 0.2741 g CO₂, 0.0515 g H₂O, 0.0396 g J. — 0.1132 g Sbst.: 3.6 ccm N (19°, 754 mm).

C₂₀H₁₈NJ. Ber. C 60.14, H 4.55, N 3.51, J 31.80. Gef. C 59.95, H 4.62, N 3.68, J 31.76.

Das Benzyliden- γ -benzyl-pyridin hinterblieb beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in Form großer, farbloser Oktaeder, die durch Lösen in Alkohol und Fällern mit Wasser gereinigt wurden; Schmp. 86°.

0.1160 g Sbst.: 0.3785 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 4.7 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₉H₁₆N. Ber. C 88.68, H 5.88, N 5.45. Gef. C 88.98, H 5.77, N 5.32.

Das salzsaure Salz der γ -Verbindung krystallisierte in federartig angeordneten Nadeln vom Schmp. 216—217°.

Das Jodmethylat des Benzyliden- γ -benzyl-pyridins wurde erhalten, indem eine Lösung der Base in wenig Methylalkohol mit der berechneten Menge Jodmethyl 1½ Std. auf dem Wasserbade gekocht wurde; hierbei schied sich ein Öl ab, das teilweise erstarrte. Aus wäßrigem Alkohol krystallisierte es in Form rosettenförmig angeordneter Prismen vom Schmp. 212—213°.

0.1192 g Sbst.: 0.2626 g CO₂, 0.0490 g H₂O, 0.0376 g J. — 0.1104 g Sbst.: 3.6 ccm N (20°, 753 mm).

C₂₀H₁₈NJ. Ber. C 60.14, H 4.55, N 3.51, J 31.80. Gef. C 60.08, H 4.60, N 3.75, J 31.54.

Spaltung der Jodmethylate der Benzyliden-benzyl-pyridine durch Alkali.

Wurden diese Jodmethylate bei mäßiger Wärme in Wasser gelöst und allmählich mit verd. Alkali versetzt, so erfolgte die Gelbfärbung, die die Bildung von Pyridin-methiden anzeigt, annähernd so leicht wie bei Verwendung der Benzyl-pyridin-Jodmethylate selbst, und zugleich trat der Geruch nach Benzaldehyd auf. Um die Spaltstücke identifizieren zu können, wurde eine größere Probe des Jodmethylats des Benzyliden- α -benzyl-pyridins bei mäßiger Wärme in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt, bis deren Konzentration etwa 20% betrug, und die dabei entstandene orangefarbene Fällung mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit

verd. Salzsäure durchgeschüttelt, wobei sie sich ziemlich entfärbte, dann getrocknet und eingedampft. Der Rückstand gab mit Phenyl-hydrazin das charakteristische Phenyl-hydrazon des Benzaldehyds, das durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert wurde. Die salzsaure Lösung, mit welcher das Pyridon-methid dem Äther entzogen worden war, wurde stark alkalisch gemacht, abermals ausgeäthert, und die ätherische Lösung mit Phenylsenfölversetzt. Es schieden sich Krystalle ab, die mit der Phenylsenfölv-Verbindung des α -Benzyliden-*N*-methyl-pyridans identisch waren.

Spaltung des Stilbazol-Jodmethylats durch Alkali.

Zur Darstellung des Jodmethylats wurden 3 g Stilbazol mit 2.4 g Jodmethyl in wenig Methylalkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt; dabei schied sich ein Öl ab, das teilweise erstarrte. Nach dem Erkalten krystallisierte das Jodmethylat in schönen gelben Spießeln vollends aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser fast farblos waren und bei 215–216° schmolzen.

0.1156 g Sbst.: 0.2206 g CO₂, 0.0465 g H₂O, 0.0452 g J. — 0.1046 g Sbst.: 4.1 ccm N (20°, 748 mm).

C₁₄H₁₄NJ. Ber. C 52.01, H 4.37, N 4.34, J 39.29. Gef. C 52.05, H 4.50, N 4.48, J 39.10.

Das Stilbazol-Jodmethylat ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol; unlöslich in Äther.

Wurde das Jodmethylat in kaltem Wasser suspendiert und mit verdünntem Alkali versetzt, so färbte sich das Gemisch gelb und roch nach Benzaldehyd. Wurde zu der heißen wäßrigen Lösung verd. Alkali gegeben, so krystallisierte nach dem Erkalten ein Teil des Jodmethylats unverändert wieder aus, ein Teil hatte sich aber offenbar unter Bildung von Methid und Benzaldehyd zersetzt. Eine Probe des Jodmethylats wurde in heißem Wasser gelöst und mit Alkali versetzt, bis die Konzentration etwa 20% betrug. Bei dem Ausäthern der braunen Flüssigkeit blieben in Äther unlösliche dunkle Zersetzungsprodukte zurück. Die ätherische Lösung wurde in der oben bei den Benzyliden-benzyl-Derivaten beschriebenen Weise aufgearbeitet und sowohl Benzaldehyd-phenylhydrazon wie auch die Phenylsenfölv-Verbindung des *N*-Methyl- α -methylen-dihydro-pyridins, die von Schneider, Gärtner und Jordan⁹⁾ dargestellt worden ist, isoliert.