184. Walther Bramsch: Über Kondensationen von γ -Picolin, α, α' -Lutidin und symmetrischem Kollidin mit Piperonal und Salicylaldehyd.

(Eingegangen am 25. März 1909.)

γ -Piperonal-Picolin.

10 g γ -Picolin und 16 g Piperonal wurden mit wenig Chlorzink 10 Stunden im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war dickflüssig, schwarz. Es wurde mit Wasser und Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf das Piperonal übergetrieben. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt und das γ -Picolin übergetrieben. Der Rückstand wurde abgesaugt und die Base mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das γ -Piperonal-Picolin wurde daraus in weißen Flocken erhalten vom Schmp. 98° .

0.1264 g Sbst.: 0.3472 g CO_2 , 0.0578 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. C 74.67, H 4.92.

Gef. » 74.91, » 4.99.

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

Das salzsaure Salz erhält man am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in die Ätherlösung der Base. Es fällt in gelben Flocken, die in kaltem Alkohol gelöst und mit Äther daraus als lange, gelbe Nadeln erhalten werden. Schmp. 238° .

0.0456 g Sbst.: 0.0248 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 13.54. Gef. Cl 13.45.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt auf Zusatz von Sublimatlösung zur Lösung des salzsauren Salzes. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 187° .

0.2241 g Sbst.: 0.0974 g HgS.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Ber. Hg 37.56. Gef. Hg 37.45.

Das Platindoppelsalz aus salzsaurer Base und Platinchlorid wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert und daraus in langen Nadeln (dunkelgelb) abgeschieden. Schmp. 204° .

0.1487 g Sbst.: 0.0336 g Pt.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 22.59.

Das Golddoppelsalz aus salzsaurer Base und Goldchlorid fällt aus salzsaurem Wasser beim Erkalten als rotbraunes Pulver vom Schmp. 170° .

0.1177 g Sbst.: 0.0410 g Au.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. Au 34.89. Gef. Au 34.82.

α -Piperonal-Lutidin.

Molekulare Mengen von α, α' -Lutidin und Piperonal werden mit wenig Chlorzink 10 Stunden auf 180 – 190° im Bombenrohr erhitzt. Röhreninhalt schwarz, fest; wird mit Alkohol aus dem Rohr gelöst. Nach

dem Zusatz von Wasser wird Wasserdampf durchgeleitet, bis alles Lutidin übergetrieben ist, dann salzsauer gemacht und der Aldehyd übergetrieben. Aus der salzsauren Lösung wurde die Base mit Kali abgeschieden und mehrmals aus Alkohol mit Wasser gefällt. Sie schied sich rein weiß ab und zeigte den Schmp. 109°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther.

0.1072 g Subst.: 0.2958 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

C₁₅H₁₃NO₂. Ber. C 75.28, H 5.47.

Gef. » 75.26, » 5.48.

Das salzsaure Salz erhält man beim Unterschichten der ätherischen Basenlösung mit konzentrierter Salzsäure und Verdunsten des Äthers. Es wird umkrystallisiert aus Wasser. Schmp. 275°.

0.1719 g Subst.: 0.0871 g AgCl.

C₁₅H₁₃NO₂.HCl. Ber. Cl 12.88. Gef. Cl 12.53.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base. Aus Wasser umkrystallisiert kleine, dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 225°.

0.2375 g Subst.: 0.1008 g HgS.

C₁₅H₁₃NO₂.HCl.HgCl₂. Ber. Hg 36.65. Gef. Hg 36.58.

Das Platindoppelsalz, auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base, läßt sich nicht umkrystallisieren. Aus reiner Base dargestellt, zeigt es den Schmp. 215°.

0.0835 g Subst.: 0.0184 g Pt.

(C₁₅H₁₃NO₂.HCl)₂.PtCl₄. Ber. Pt 21.94. Gef. Pt 22.09.

Das Golddoppelsalz ist sehr leicht zersetzlich, wird deshalb aus einer salzsauren Lösung durch die berechnete Menge Goldchlorid in der Kälte abgeschieden. Rotbraune Nadeln vom Schmp. 185°.

0.1054 g Subst.: 0.0359 g Au.

C₁₅H₁₃NO₂.HCl.AuCl₃. Ber. Au 34.04. Gef. Au 34.06.

Piperonal-γ-Kollidin.

Molekulare Mengen von γ-Kollidin¹⁾ und Piperonal wurden 10 Stdn. lang auf 170° erhitzt. Bombeninhalte fest, hellbraun; er wurde mit Alkohol gelöst und mit Wasser verdünnt. Nachdem das nicht in Reaktion getretene Kollidin und Piperonal durch Wasserdampf übergetrieben war, wurde salzsauer gemacht und das Quecksilberdoppelsalz dargestellt. Dieses wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Abscheiden der Base mit Kali wurde ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein rotes Öl, in dem sich nach tagelangem Stehen im Vakuum-exsiccator kleine Krystalle gebildet hatten, die anscheinend ein anderes

¹⁾ Kollidin (2.4.6), dargestellt nach der Synthese von Hantzsch.

Produkt waren, wie das Öl und die Annahme rechtfertigten, daß sich zwei Basen gebildet hatten. Das Öl wurde dann im Vakuum destilliert; es ging bei 50–60 mm bei 55–60° über als schwach gelb gefärbtes, dickes Öl. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.1216 g Sbst.: 0.3394 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₁₆H₁₅NO₂. Ber. C 75.88, H 5.97.

Gef. » 76.06, » 6.12.

Das salzsaure Salz fällt aus konzentrierter, wäßriger, salzsaurer Lösung beim Erkalten in feinen, weißen, seidenartigen Nadeln vom Schmp. 262°.

0.1791 g Sbst.: 0.0878 g AgCl.

C₁₆H₁₅NO₂.HCl. Ber. Cl 12.24. Gef. Cl 12.12.

Das Quecksilberdoppelsalz, auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der Base erhalten, ließ sich aus Wasser umkrystallisieren. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 223–224°.

0.2033 g Sbst.: 0.0841 g HgS. — 0.1722 g Sbst.: 0.0714 g HgS.

C₁₆H₁₅NO₂.HCl.HgCl₂. Ber. Hg 35.73. Gef. Hg 35.65, 35.73.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base. Es läßt sich umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol. Schmp. 224°.

0.1424 g Sbst.: 0.0302 g Pt.

(C₁₆H₁₅NO₂.HCl)₂.PtCl₄. Ber. Pt 21.27. Gef. Pt 21.21.

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base in rotbraunen Flocken vom Schmp. 156°.

0.1470 g Sbst.: 0.0488 g Au.

C₁₆H₁₅NO₂.HCl.AuCl₃. Ber. Au 33.25. Gef. Au 33.20.

Um die andere Base, die sich nebenbei gebildet hatte, nämlich das Di-piperonal- γ -Kollidin, zu erhalten, erhitze ich γ -Kollidin und einen großen Überschuß an Piperonal 10 Stunden auf 170°. Die Base wurde wieder über das Quecksilbersalz gereinigt. Beim Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure fiel das Salz des Di-piperonal- γ -Kollidins sofort aus, während das Quecksilbersalz der Base C₁₆H₁₅NO₂ erst nach längerer Zeit ausfiel. Das Quecksilbersalz des Di-piperonal- γ -Kollidins wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Base mit Kali abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 154°.

0.1230 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₂₄H₁₉NO₄. Ber. C 74.80, H 4.97.

Gef. » 74.94, » 5.13.

Das Quecksilberdoppelsalz, rotbraune Nadeln aus Wasser. Schmp. 236–237°.

0.2182 g Sbst.: 0.0726 g HgS.

C₂₄H₁₉NO₄.HCl.HgCl₂. Ber. Hg 28.96. Gef. Hg 28.67.

o-Oxy- γ -Stilbazol.

Molekulare Mengen γ -Picolin und Salicylaldehyd wurden mit Wasser 24 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Reaktionsprodukt fest, rot, durchsichtig; es wurde mit kaltem Alkohol aus dem Rohr gelöst und mit Wasserdampf zur Entfernung des Picolins und des Aldehyds behandelt. Alsdann wurde aus der salzsauren Lösung mit Natriumcarbonat die Base abgeschieden. Nach mehrmaligem Fälln aus Alkohol mittels Wasser erhielt ich weiße Flocken vom Schmp. 120—122°, die nicht analysenrein waren. Deshalb wurde die Base im Vakuum destilliert, wobei sie bei 50—60 mm bei 200—210° als dickes, rotes Öl übergang, das nach dem Erkalten fest wurde. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

0.1070 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₁₃H₁₁NO. Ber. C 79.18, H 5.62.

Gef. » 79.17, » 5.79.

Das salzsaure Salz sowie Platin- und Goldsalz konnten nicht analysenrein erhalten werden.

o-Oxy- α' -Methyl- α -Stilbazol.

Molekulare Mengen α , α' -Lutidin und Salicylaldehyd wurden mit einer Spur Chlorzink 8 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Reaktionsprodukt schwarz, schmierig; es wurde mit Wasserdampf behandelt bis zur Entfernung des Lutidins und des Salicylaldehyds. Der alkalische Kolbeninhalt wurde ausgeäthert. Es blieb nach Verdunsten des Äthers ein graues Pulver, das in Alkohol gelöst wurde. Nach langem Stehen der alkoholischen Lösung im verschlossenen Gefäß (ca. 10 Tage) schied sich die Base in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 199° ab.

0.1090 g Sbst.: 0.3184 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₁₄H₁₃NO. Ber. C 79.56, H 6.19.

Gef. » 79.66, » 6.48.

Das salzsaure Salz, lange, hellgelbe Nadeln aus Wasser, schmilzt nicht bis 300°.

0.0517 g Sbst.: 0.0290 g AgCl.

C₁₄H₁₃NO.HCl. Ber. Cl 14.31. Gef. Cl 13.87.

Das Quecksilberdoppelsalz, hellgelbe Flocken aus Wasser, hat den Schmp. 155°.

0.2569 g Sbst.: 0.1141 g HgS.

C₁₄H₁₃NO.HCl.HgCl₂. Ber. Hg 38.60. Gef. Hg 38.27.

Das Platindoppelsalz, aus Salzsäure und Alkohol als gelbes Pulver, schmilzt nicht bis 300°.

0.1363 g Sbst.: 0.0317 g Pt.

(C₁₄H₁₃NO.HCl)₂.PtCl₄. Ber. Pt 23.43. Gef. Pt 23.25.

Das Golddoppelsalz, sehr leicht zersetzlich, wurde in der Kälte mit der berechneten Menge Goldchlorid aus der salzsauren Lösung der Base als braunes Pulver abgeschieden. Schmp. 177–178°.

0.1196 g Sbst.: 0.0424 g Au.

$C_{14}H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 35.73. Gef. Au 35.45.

o-Oxy- α' - γ -Dimethyl- α -Stilbazol.

Molekulare Mengen γ -Kollidin (2.4.6) und Salicylaldehyd wurden mit wenig Chlorzink 10 Stunden lang auf 170° erhitzt. Reaktionsprodukt fest braun; es wurde mit Wasserdampf in alkalischer und salzsaurer Lösung behandelt und dann mit Natriumcarbonat die Base als gelb gefärbte Flocken und teilweise ölig abgeschieden. Rein erhalten wurde die Base durch Vakuumdestillation, wobei sie bei 20–25 mm bei 170–175° als hellgelbes Öl überging.

0.1385 g Sbst.: 0.4040 g CO_2 , 0.0826 g H_2O .

$C_{15}H_{15}NO$. Ber. C 79.96, H 6.71.

Gef. » 79.56, » 6.67.

Das salzsaure Salz, aus sehr wenig Wasser in laugen, gelben Nadeln vom Schmp. 260°.

0.1047 g Sbst.: 0.0572 g AgCl.

$C_{15}H_{15}NO \cdot HCl$. Ber. Cl 13.55. Gef. Cl 13.50.

Das Quecksilberdoppelsalz, aus Wasser in gelben Flocken; Schmp. 160°.

0.2417 g Sbst.: 0.0707 g HgS.

$(C_{15}H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 25.21. Gef. Hg 25.21.

Das Platindoppelsalz, unlöslich, Schmp. 204–205°.

0.0785 g Sbst.: 0.0176 g Pt.

$(C_{15}H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 22.65. Gef. Pt 22.42.

Die Reduktionen vorliegender Basen nach Ladenburg mittels Äthylalkohol und Natrium und Amylalkohol und Natrium gelangen nicht, da stets Zersetzung eintrat. Die Ausbeuten bei vorliegenden Kondensationen waren sehr schlecht, am geringsten beim γ -Picolin.