

302. Fritz Werner: Ueber die Condensation des α, α' -Lutidins mit Aldehyden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1903.)

I. α, α' -Lutidin mit *p*-Toluylaldehyd.

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, α, α' -Lutidin mit *p*-Toluylaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd zu condensiren.

Das α, α' -Lutidin wurde aus dem von Erkner in den Handel gebrachten β -Picolin gewonnen. Die Fraction von 139–143° wurde nach der von Ladenburg angegebenen Methode zuerst durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigt, bei späteren Versuchen durch Pressen des salzsauren Salzes. Die so gereinigte Base siedete von 141.5–142.5°.

7 g α, α' -Lutidin wurden mit 11 g *p*-Toluylaldehyd unter Zufügung von etwas Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr auf 235° 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu bemerken. Das krystallinische, gelb gefärbte Reactionsproduct wurde mit Salzsäure behandelt, wobei sich zeigte, dass zwei verschiedene Körper entstanden waren. Der Eine war in Salzsäure sehr leicht löslich, während der Andere so gut wie unlöslich war.

Der in verdünnter Salzsäure lösliche Körper wurde mit Thierkohle gekocht. Aus der eingeeengten salzsauren Lösung krystallisirte kein Salz aus. Die Lösung wurde deshalb alkalisch gemacht, wobei die neue Base als flockiger Niederschlag ausfiel, und das Lutidin mit Wasserdämpfen vertrieben. Nach öfterem Umkrystallisiren erhielt ich aus heissem, verdünntem Alkohol weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 144–145°. Der erhaltene Körper ist das *p*-Methylbenzyliden- α, α' -Lutidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 86.05, H 7.24, N 6.71.

Gef. » 85.88, » 7.02, » 6.97.

Die Base ist in kaltem, sowie in warmem Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Zur Kennzeichnung der Base wurden folgende Verbindungen dargestellt:

Das salzsaure Salz. Dieses konnte seiner grossen Löslichkeit wegen nicht analysirt werden. Beim Verdunsten des Lösungsmittels entstanden zwar Krystalle, dieselben gingen aber bald in eine zähe Masse über.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Lange, röthliche Nadeln; schmilzt von 210—211°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Ber. Au 35.91. Gef. Au 35.70.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{15}H_{15}N.HCl.HgCl_2$. Hellgelbe Krystalle aus Wasser, welches mit ein wenig verdünnter Salzsäure versetzt ist. Schmp. 195°.

Ber. C 34.82, H 3.12.

Gef. » 34.56, » 3.09.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln, aus ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Krystalle schwärzen sich bei 220° und sind bei 260° noch nicht geschmolzen.

Ber. Pt 23.52. Gef. Pt 23.43.

Das Pikrat, $(C_{15}H_{15}N).C_6H_2(NO_2)_3OH$, wurde erhalten durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base. Es entstand sofort ein kräftiger Niederschlag. In Alkohol ist es schwer löslich, wird aber, daraus umkrystallisirt, in sehr schönen, glänzenden Blättchen erhalten. Schmp. 226° unter Zersetzung.

Ber. N 12.81. Gef. N 12.74.

Das Dibromid, $C_{15}H_{15}NBr_2$. Zur Darstellung eines Dibromids wurde die Base in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der berechneten Menge Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt. Es trat sofort Entfärbung ein, und das neugebildete Dibromid fiel aus. Der Körper ist in heissem und kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in heissem Eisessig. Bei 144° wird er dunkelbraun und schmilzt bei 154°.

Ber. C 48.76, H 4.10.

Gef. » 48.47, » 4.05.

Der in Salzsäure unlösliche Theil des Reactionsproductes aus α, α' -Lutidin und *p*-Toluylaldehyd wurde alkalisch gemacht, wobei das gelbe, salzsaure Salz in die weisse Base überging. Mit Wasserdämpfen wurde etwa vorhandenes Lutidin entfernt. Wurde die Base jetzt in heissem Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, so krystallisirte beim Erkalten der filtrirten Lösung das salzsaure Salz in langen, gelben Nadeln aus; dieselben wurden mit Aether geschüttelt und durch Kali in die Base verwandelt. Letztere ist in heissem Alkohol sehr schwer löslich; sie wurde deshalb mehrere Stunden mit viel Alkohol (ungefähr auf 3 g 1 L) am Rückflusskühler gekocht. Beim allmählichen Erkalten scheiden sich nach längerer Zeit sehr schöne, perlmutterglänzende Blättchen ab, die unter dem Mikroskop

deutlich als Prismen erscheinen und glatt bei 202° schmelzen. Die Base stellt das Bis-*p*-methylbenzyliden- α, α' -Lutidin, $C_8H_3N(CH:CH.C_6H_4.CH_3)_2$, dar.

Die Base ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich. Leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol.

$C_{23}H_{21}N$. Ber. C 88.67, H 6.82, N 4.51.

Gef. » 88.90, » 7.05, » 4.62.

Die Ausbeuten an dieser Base sind gut. Sie entsteht ebenfalls, wenn für Chlorzink Wasser als Zusatz in die Einschmelzröhre gegeben wird, allerdings sind hier die Ausbeuten geringer.

Das salzsaure Salz, $C_{23}H_{21}N.HCl + H_2O$, krystallisirt in schönen, gelben Nadeln aus stark verdünntem Alkohol. In Wasser, Aether und Salzsäure ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Das Salz beginnt bei 196° zu sintern und schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

Ber. C 75.46, H 6.62.

Gef. » 75.70, » 6.70.

Das Bromwasserstoffsäures Salz, $C_{23}H_{21}N.HBr + H_2O$, bildet schöne, hellgelbe Nadeln, die büschelförmige Gebilde darstellen. Seine Eigenschaften gleichen dem salzsauren Salze. Der Körper sintert etwas bei 265° und schmilzt bei 272° vollständig.

Ber. C 67.27, H 5.91.

Gef. » 67.11, » 5.71.

Das Golddoppelsalz, $C_{23}H_{21}N.HCl.AuCl_3$, wird aus verdünntem Alkohol in röthlichgelben Nadeln erhalten. Schmp. 177° .

Ber. Au 30.28. Gef. Au 30.40.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{23}H_{21}N.HCl.HgCl_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblich-grünen Nadeln, die bei 146° anfangen, sich zu zersetzen, und bei 231° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. C 44.59, H 3.59.

Gef. » 44.46, » 3.50.

Das Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$, wird aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln erhalten. In Wasser und Salzsäure ist es so gut wie unlöslich. Bei 220° fängt es an, sich zu zersetzen, und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 236° .

Ber. Pt 18.88. Gef. Pt 19.00.

Das Pikrat, $C_{23}H_{21}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird gewonnen durch Hinzufügen einer alkoholischen Lösung der Base zur alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde es in schönen, gelben Nadeln erhalten. In Wasser und Aether ist das Salz so gut wie unlöslich. Schmp. 226° .

Ber. N 10.22. Gef. N 10.20.

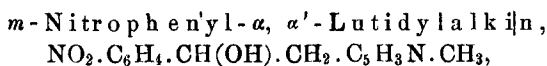
Einwirkung von Brom auf Bis-*p*-methylbenzyliden-
 α, α' -Lutidin.

Die Base ist eine ungesättigte Verbindung, welche in den Seitenketten zwei doppelte Bindungen hat und daher vier Atome Brom aufnimmt. Die Ausführung der Reaction war dieselbe wie bei dem *p*-Methylbenzyliden- α, α' -Lutidin. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ebenfalls, leicht löslich dagegen in Eisessig. Beim Verdünnen desselben krystallisirte er in kleinen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 182° lag. Die Ausbeute war so gut wie quantitativ.

$C_{23}H_{21}NBr_4$. Ber. C 48.73, H 3.36.
Gef. » 48.80, » 3.49.

II. $\alpha\alpha'$ -Lutidin und *m*-Nitrobenzaldehyd.

10 g Base wurden mit 14 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 10 g Wasser im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 165—170° erhitzt. Das Reactionproduct bestand aus zwei Flüssigkeitsschichten: oben das Wasser und unten eine zähflüssige Masse, welche, neben viel Schmieren, den neuen Körper enthält. Der Röhreninhalt wurde mit kalter, verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die salzsaure Lösung wird alkalisch gemacht, wobei die Base als weisser Niederschlag ausfällt, und mit Wasserdämpfen das überschüssige Lutidin entfernt. Die Base wurde in Alkohol gelöst und viel Wasser bis zur Trübung hinzugefügt. Beim allmählichen Erkalten krystallisirt sie in kleinen weissen Nadeln mit einem Molekül Wasser aus. Der Körper schmilzt von 82—83° in seinem Krystallwasser. Die Base stellt das:



dar.

Die Base ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; in Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform. Eine Krystallwasserbestimmung ergab ein Molekül Krystallwasser. Die wasserfreie Base schmilzt bei 96° und giebt analysirt folgende Werthe:

$C_{14}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 65.1, H 5.47, N 10.85.
Gef. » 64.8, » 5.43, » 10.90.

Das salzsaure Salz, $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$, wurde aus ganz verdünnter Salzsäure in weissen Nadeln erhalten. Man muss die Lösung sehr einengen, da das Salz äusserst leicht löslich ist, wie alle dargestellten Salze dieser Base. Es schmilzt glatt bei 205°.

Ber. C 57.01, H 5.14.
Gef. » 56.62, » 5.13.

Das Pikrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, wird erhalten durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in kleinen Blättchen vom Schmp. 139—140°.

Ber. N 14.40. Gef. N 14.22.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, wurde aus schwach verdünntem Alkohol in warzenförmigen Nadeln erhalten. Schmp. 199°.

Ber. C 29.68, H 2.68.

Gef. » 29.52, » 2.59.

Das Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, wird erhalten durch Lösen der Base in verdünntem Alkohol und Hinzufügen von Salzsäure und Platinchlorid. Die Lösung muss stark eingeeengt werden. Die rothgelben Nadeln schmelzen bei 208° unter stürmischer Gasentwicklung.

Ber. Pt 21.0. Gef. Pt 20.95.

III. α, α' -Lutidin und *p*-Nitrobenzaldehyd.

14 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden im Einschmelzrohr mit 5 g α, α' -Lutidin und etwas Chlorzink 8 Stunden auf 160—170° erhitzt. Der Röhreninhalt stellte eine durch viele Schmieren verunreinigte schwarze, feste Masse dar. An den Rändern der Röhre befanden sich Wassertropfen, ein Zeichen, dass die Reaction unter Wasseraustritt von statten gegangen war. Der Kolbeninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die filtrirte Lösung eine Zeit lang sich selbst überlassen, wobei das salzsaure Salz in schönen langen Nadeln auskrystallisirte. Das Salz war aber noch keineswegs einheitlich, deshalb wurde es in die Base verwandelt, mit Wasserdämpfen behandelt und heiss filtrirt, um Spuren von Aldehyd zu entfernen. Da die Base noch keinen scharfen Schmelzpunkt hatte, wurde sie in das Pikrat verwandelt, welches in Alkohol sehr schwer löslich ist, und durch Natron die Base wieder hergestellt. Diese gereinigte Base schmolz bei 168—169°. Die Ausbeuten waren äusserst gering. Umkrystallisirt wurde das Product aus wenig schwach verdünntem Alkohol und so in gelben Blättchen erhalten.

Die Base stellt das *Bis-p*-nitrobenzyliden- α, α' -Lutidin, $C_5H_3N(CH_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, dar.

Sie ist in Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sie ist dagegen in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich.

$C_{21}H_{15}N_3O_4$. Ber. C 67.51, H 4.06, N 11.28.

Gef. » 67.45, » 4.21, » 11.37.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl + H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Löslich in Wasser und Alkohol. Bei 220° fängt es an, sich dunkel zu färben, und schmilzt bei 263° unter Zersetzung.

Ber. C 58.91, H 4.25.

Gef. » 58.70, » 4.39.

Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, wird aus verdünntem Alkohol in röthlichgelben Nadeln erhalten. Die Substanz fängt bei 250° an, sich zu zersetzen, und ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

Ber. Pt 16.85. Gef. Pt 16.63.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol; aus Letzterem wird es in kleinen Nadeln erhalten, die bei 240° anfangen, dunkel zu werden, und bei 275° schmelzen.

Ber. C 37.01, H 2.37.

Gef. » 36.85, » 2.50.

Das Golddoppelsalz, $C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist schwer in Wasser löslich, leichter löslich in Alkohol; aus Letzterem wird es in kleinen goldgelben Nadeln erhalten, die bei 208° dunkel werden und bei 233° schmelzen.

Ber. Au 27.65. Gef. Au 27.51.

Das Pikrat, $C_{21}H_{15}N_3O_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird erhalten durch Zusammenfügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure mit der alkoholischen Lösung der Base. Das Pikrat fällt aus viel Alkohol sofort aus. Es wurde deshalb lange Zeit am Rückflusskühler mit Alkohol gekocht und so in kleinen Nadeln vom Schmp. 246° erhalten.

Ber. N 13.98. Gef. N 14.11.

Zur Darstellung des Tetrabromids wurde die Base mit der berechneten Menge Brom, beides in Schwefelkohlenstofflösung, versetzt. Das Tetrabromid fiel sofort aus. In heissem Alkohol umkrystallisirt, schmolz es bei 252° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

$C_{21}H_{15}Br_4N_3O_4$. Ber. C 36.36, H 2.13.

Gef. » 36.18, » 2.29.

Die Base wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und mit Natronlange stark alkalisch gemacht. Die Amidobase und das Zinnhydroxyd fielen dadurch aus. Der grösste Theil der Zinnsäure löste sich in dem überschüssigen Alkali. Der Niederschlag wurde gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol extrahirt. Die Amidobase ging in Lösung. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit

Wasser fiel die Base als flockiger Niederschlag aus, der durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Ausbeute an der reinen Base war eine sehr geringe. Schmp. 146°.

$C_{21}H_{19}N_3$. Ber. C 80.43, H 6.12, N 13.44.

Gef. » 80.20, » 6.19, » 13.28.

Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{19}N_3.HCl)_2PtCl_4$, wird, aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in kleinen, rothbraunen Nadeln erhalten, die bei 250° zwar etwas gebräunt, aber bei 275° noch nicht geschmolzen waren.

Ber. Pt 18.80. Gef. Pt 18.72.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{21}H_{19}N_3.HCl.HgCl_2$, wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln erhalten. Bei 220° schwärzt es sich und schmilzt bei 243°.

Ber. C 40.58, H 3.25.

Gef. » 40.32, » 3.37.

303. Frédéric Reverdin: Notiz über *p*-Chlor-*o*-nitroanisol.

(Eingegangen am 7. Mai 1903.)

In dem Patent 140133 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (vergl. Chemisches Centralblatt 1903, I 797) wird die Darstellung des *p*-Chlor-*o*-nitroanisols durch Behandeln von Nitro-*p*-dichlorbenzol mit Natron- oder Kali-Hydrat in methylalkoholischer Lösung beschrieben. Von dem so erhaltenen *p*-Chlor-*o*-nitroanisol heisst es dort:

»Es unterscheidet sich von dem bereits in der Literatur beschriebenen *p*-Chlornitroanisol (Reverdin, diese Berichte 29, 2599 [1896]) durch seinen Schmelzpunkt, welcher nach Reverdin bei 98.5° liegt, sodass man vielleicht annehmen darf, dass das von Reverdin durch Nitriren von *p*-Chloranisol dargestellte Product ein Isomeres oder aber ein Dinitroderivat beigemischt enthalten hat.«

Wie mir ein genauer Vergleich des nach dem Verfahren des genannten Patentes hergestellten Productes mit dem von mir aus *p*-Chloranisol dargestellten *p*-Chlornitroanisol (Reverdin, diese Berichte 29, 2599 [1896]), dessen Constitution später als *p*-Chlor-*o*-nitroanisol (Reverdin und Eckhard, diese Berichte 32, 2623 [1899]) bestimmt worden war, gezeigt hat, besteht ein Unterschied zwischen den beiden Producten nicht; insbesondere verschwindet die Schmelzpunktdifferenz von 2—2.5° (Badische Anilin- u. Soda-Fabrik 96°; Reverdin 98.5°;