

398. S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp: Zur Kenntniss des Lepidins.

(Eingegangen am 7. August.)

Nach unseren Untersuchungen über die Tricarboxypyridinsäure schien es uns von Interesse, zu ermitteln, ob unter den durch Einwirkung von Kali auf das Cinchonin entstehenden Basen sich eine befindet, welche bei der Oxydation in die genannte Säure übergeht; wir vermutheten, dass das von Williams entdeckte Lepidin¹⁾, welches als Methylchinolin aufgefasst werden kann, die Muttersubstanz unserer Säure sein würde. Es gelang uns auch wirklich aus den aus dem Cinchonin entstehenden Oelen eine Base zu isoliren, welche, nach den spärlichen, darüber vorliegenden Angaben zu urtheilen, mit dem Lepidin identisch ist und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Tricarboxypyridinsäure übergeht.

Das Material zu diesen Versuchen war aus der Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen. Es bestand aus dem Theil der bei der Einwirkung von Kali auf Cinchonin entstehenden Oele, welche höher als Chinolin sieden²⁾.

Aus den zwischen 250—270⁰ siedenden Fraktionen lässt sich leicht eine flüssige Base von constantem Siedepunkt in der Weise erhalten, das man das saure schwefelsaure Salz derselben darstellt, welches in Alkohol schwer löslich ist und durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel noch weiter gereinigt werden kann. Die aus diesem Salz durch Kali in Freiheit gesetzte Base siedet bei 256—258⁰ (uncorr.) und gab bei der Analyse mit der Formel des Lepidins, C₁₀H₉N, übereinstimmende Zahlen.

Von den Salzen untersuchten wir vorläufig folgende:

Das saure schwefelsaure Salz, (C₁₀H₉N)₂H₂SO₄, das in Nadeln auskrystallisirt, wenn man die Lösung der Base in Spiritus mit Schwefelsäure versetzt.

Das überchromsaure Salz, (C₁₀H₉N)₂H₂Cr₂O₇, welches sich beim Versetzen der Base mit einem Ueberschuss einer nicht zu concentrirten Chromsäurelösung anfangs harzartig ausscheidet, aber beim Umrühren krystallinisch wird. Aus heissem Wasser fällt es in goldgelben Nadeln aus, welche am Licht braun werden und zwischen 100—110⁰ sich zu zersetzen anfangen.

Das Platindoppelsalz, (C₁₀H₉N · HCl)₂PtCl₄ + 2 H₂O, das aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in orangerothern Nadeln gefällt wird.

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1855, S. 550.

²⁾ Eine niedriger als Chinolin siedende Fraktion erwies sich als identisch mit Wischnegradsky's Aethylpyridin (vergl. diese Berichte XII, 1480), insofern sie den von besagtem Forscher für diese Base angegebenen Siedepunkt zeigte und bei der Oxydation mit Chromsäure eine sehr reichliche Ausbeute an Nicotinsäure gab.

Die Verbindung der Base mit salpetersaurem Silber, welche nach der Formel $(C_{10}H_9N)_2AgNO_3$ zusammengesetzt ist¹⁾. Man erhält sie durch Erwärmen der Base mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber; beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung in weissen Nadeln aus. Diese schmelzen schon auf dem Wasserbade.

Williams giebt den Siedepunkt des Lepidins in seiner ersten Abhandlung als bei 260^0 liegend an²⁾, später findet er ihn etwas höher, bei $266 - 271^0$ ³⁾. Obwohl die Siedepunkte etwas differiren, glauben wir doch unsere Base mit dem Lepidin identificiren zu müssen, da beide dieselbe Zusammensetzung haben und die von Williams gegebene Beschreibung des charakteristischen überchromsauren Salzes genau mit der unsrigen übereinstimmt.

Die Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat in kochender alkalischer Lösung geht anfangs sehr leicht von Statten. Unterbricht man dieselbe, wenn die Einwirkung träge zu werden anfängt, so lässt sich aus der Lauge eine Säure gewinnen, welche in Prismen krystallisirt und, im Capillarrohr erhitzt, zwischen $180 - 185^0$ sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzt. Der Analyse der Säure und ihres neutralen Silbersalzes zufolge ist erstere als eine Methyldicarbopyridinsäure aufzufassen; ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, und werden wir später ausführlich über dieselbe berichten.

Aus dieser Säure lässt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Tricarbopyridinsäure gewinnen, welche früher von uns beschrieben wurde⁴⁾. Sie wurde an ihrer Krystallform und ihren Eigenschaften, wie durch die Krystallwasserbestimmung und Analyse der Säure und ihres neutralen Baryumsalzes als solche erkannt.

Diese Erfahrungen stehen in Uebereinstimmung mit der Ansicht, dass das Lepidin ein Methylchinolin darstellt, insofern die Bildung einer Methyldicarbopyridinsäure und einer Tricarbopyridinsäure bei dieser Auffassung der Constitution der Base leicht verständlich ist.

Zu erwähnen ist noch, dass das Lepidin in nicht unbeträchtlicher Menge in den durch Einwirkung von Kali auf Cinchonin entstehenden Oelen enthalten ist.

1) Auch das Chinolin giebt eine ähnliche Verbindung $(C_9H_7N)_2AgNO_3$, welche ebenfalls in weissen Nadeln krystallisirt. Es sind viele Additionsprodukte des Chinolins mit Salzen bekannt (vergl. Schiff Ann. Chem. Pharm. 131, 112;) über das hier beschriebene haben wir jedoch in der Literatur keine Angaben finden können.

2) l. c.

3) Jahresber. f. Chem. 1856, S. 536.

4) Diese Berichte XII. 158; XIII, 152.