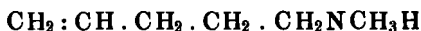


dass das zweite Methyl sich mit dem Stickstoff vereinige, so dass das Dimethylpiperidin die folgende Formel erhält:



Bei der Behandlung mit Salzsäure wird daraus zunächst eine mit dem Piperidin isomere Base

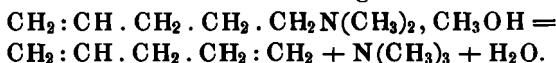


entstehen, die aber sofort wieder in Methylpiperidin verwandelt wird.

Wesentliche Vortheile gewährt diese Ansicht für das Verständniss der Piperylenbildung: die aus dem Dimethylpiperidin durch Jodmethyl und Silberoxyd entstehende Base erhält nun folgende Formel:



und dieselbe zerfällt bei der Destillation glatt nach der Gleichung:

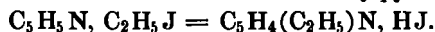


Es wird so erklärt, dass bei der weitem Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylpiperidin nicht Trimethylpiperidin, sondern Trimethylamin gebildet wird, und dass das Piperylen nicht zwei, sondern vier Atome Brom aufnimmt, welche Thatsachen bei der Hofmann'schen Anschauung, wie er dies selbst hervorgehoben hat, nur schwierig zu verstehen sind. Man begreift auch, warum gerade das Piperidin und seine Derivate, Coniin und Tropin, derartige Abweichungen von den Hofmann'schen Regeln zeigen.

386. A. Ladenburg: Ueber die Synthese des γ -Aethylpyridins und die Beziehungen des Pyridins zum Benzol.

(Eingegangen am 10. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich kurz eine Methode beschrieben, welche gestattet aus dem Pyridin seine Homologen darzustellen. Dieselbe besteht in der Einwirkung einer hohen Temperatur auf die Jodalkyladditionsprodukte des Pyridins. Diese lagern sich dann in die jodwasserstoffsäuren Salze der Alkylpyridine um:



Einstweilen habe ich diese Reaktion etwas eingehender bei den Aethylverbindungen studirt, und will heute über die hierbei gewonnenen Resultate berichten.

Das Aethylpyridiniumjodür wird in Portionen von 8—10 g in schwer schmelzbaren Glasröhren eine Stunde auf 290° erhitzt. Es

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1410.

bildet sich dann nur sehr wenig Kohle, doch ist der Röhreninhalt geschwärzt und beim Oeffnen entweichen brennbare Gase. Diese wurden in Gasometern aufgefangen und der Analyse unterworfen. Bei 2 Bestimmungen wurde übereinstimmend das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff wie 4 zu 1 gefunden, so dass das Gas als Aethan angesprochen werden kann. Dem entsprechend konnte auch nachgewiesen werden, dass dasselbe durch Brom nicht absorbirbar war, also kein Aethylen oder Acetylen beigemischt enthielt.

Der Röhreninhalt von je 12 Röhren wurde dann mit Wasser und etwas Salzsäure der Destillation unterworfen, wobei kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffs übergehen, dessen Untersuchung ich weiter unten beschreiben werde.

Dann wird der Kolbeninhalt mit überschüssigem Kali versetzt und von neuem destillirt. Man erhält zunächst eine klare Flüssigkeit, die viel Base neben wenig Wasser enthält, später schichten sich die Destillate, indem dann hauptsächlich Wasser, das nur wenig Base in Lösung hält, übergeht. Das Wasser wird den Basen durch Kali entzogen und die letztern über Kali getrocknet. Die Menge der so gewonnenen Base ist sehr ansehnlich, sie beträgt etwa 80 pCt. des angewandten Pyridins, doch besteht sie aus einem Gemisch mehrerer Basen, von denen einstweilen nur Pyridin und γ -Aethylpyridin isolirt wurden.

Die Trennung geschah durch Fraktionirung und durch Waschen mit Wasser, in welchem das γ -Aethylpyridin und die höher siedenden Fraktionen nur wenig löslich sind. So habe ich die erhaltene Base hauptsächlich in 3 Fraktionen spalten können.

Die erste und Hauptportion siedet zwischen 115 und 120° und ist unzweifelhaft regenerirtes Pyridin.

Die zweite Fraktion siedet zwischen 152° und 155° und enthält das γ -Aethylpyridin.

Die dritte Fraktion, über die ich später berichten werde, siedet zwischen 165 und 170°.

Das γ -Aethylpyridin ist eine farblose Flüssigkeit, die in Wasser nur wenig löslich ist, aber ziemlich viel Wasser auflösen kann. Der Siedepunkt liegt bei 152°, das specifische Gewicht bei 0° beträgt 0.9553, der Geruch ist dem des Pyridins sehr ähnlich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet f. C ₇ H ₉ N
C	77.84	78.50 pCt.
H	8.84	8.41 »

Die Dampfdichte nach Hofmann im Anilindampf ergab auf H = 2 berechnet 105.4, während das Molekulargewicht 107 beträgt.

Von den Salzen wurden einstweilen nur das Platin- und Golddoppelsalz näher untersucht. Beide sind leichter löslich als die entsprechenden Pyridinverbindungen.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen 6- oder 8seitigen (wahrscheinlich rhombischen) Täfelchen von orangegelber Farbe.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$
C	26.44	26.96 pCt.
H	3.63	3.21 »
Pt	31.43	31.2 »

Das Golddoppelsalz bildet viereckige, wie es scheint rechtwinklige Tafeln oder kleine Octaëder. Es fällt bei Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung der Base zunächst amorph aus, verwandelt sich aber fast augenblicklich in krystallinische Blättchen, die durch zweimalige Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 120° . Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_9NHClAuCl_3$
Au	44.2	44.0 pCt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, die nach der von Weidel und Herzig für das Picolin angegebenen Methode¹⁾ ausgeführt wurde, erhielt ich ein blaugrünes, selbst in heissem Wasser kaum lösliches Kupfersalz, das nur sehr schwierig durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden konnte. Dabei entstand eine in Wasser schwer lösliche Säure, die in ihren Eigenschaften durchaus identisch mit der γ -Pyridincarbonsäure oder Isonicotinsäure von Skraup²⁾ und Weidel (l. c.) befunden wurde.

Dieselbe schmolz im zugeschmolzenen Röhrchen bei 306° (nach Skraup bei 205° , nach Weidel bei $309,5^{\circ}$), indem sie dabei theilweise in schönen Prismen sublimirt und beim Erkalten wieder erstarrt. Im offenen Rohr erhitzt, sublimirt sie ohne zu schmelzen und diese Eigenschaft bietet ein sehr einfaches Mittel zur Reinigung. In heissem Alkohol ist die Säure sehr wenig löslich, viel löslicher in heissem Wasser. In verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht und liefert ein in wohl ausgebildeten Krystallen anschliessendes Platinsalz. Die Messungen dieser Krystalle, welche Hr. stud. Liweh ausführte und wofür ich ihm noch bestens danke, lieferten mit den Bestimmungen

¹⁾ Monatsheft I, 1.

²⁾ Diese Berichte XII, 2331.

des Dr. Brezina (Monatshefte I, p. 42) sehr nahe übereinstimmende Zahlen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$
H_2O	5.12	5.20 pCt.
	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	29.8	29.7 pCt.

Eine isomere Pyridincarbonsäure wurde nicht gefunden, obgleich danach gesucht wurde. Der bei 152° — 155° siedende Antheil der Basen enthält daher nur γ -Aethylpyridin. Darin muss nach den neuesten Untersuchungen von Skraup die Aethylgruppe in der Parastellung zum Stickstoff stehen¹⁾.

Es bleibt mir noch übrig, über den flüssigen Kohlenwasserstoff zu berichten, der neben den Basen beim Erhitzen des Aethylpyridiniumjodürs entsteht.

Bei der oben beschriebenen Ausführung der Reaction bildet sich nur sehr wenig davon, man braucht aber nur 10° — 15° höher zu erhitzen, um mehr Kohlenwasserstoff und weniger Base auftreten zu sehen. Gleichzeitig bildet sich alsdann Ammoniak, welches immer in Spuren zu bemerken ist, aber beim Erhitzen über 300° in Massen auftritt; man findet dann auch in den Röhren sehr viel Kohle. Diese gleichzeitige Entstehung von Ammoniak und Kohlenwasserstoff weist darauf hin, dass der Kohlenwasserstoff ein Zersetzungsprodukt des Pyridins ist.

Nach dem Trocknen siedet der Kohlenwasserstoff von 95° — 140° , er besitzt vollständig den Geruch aromatischer Kohlenwasserstoffe. Der zwischen 128° und 138° siedende Theil ward der Analyse unterworfen und gab dabei folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C_8H_{10}
C	90.64	90.56 pCt.
H	9.87	9.43 »

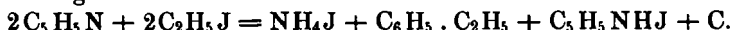
Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde eine Säure erhalten, die unzweifelhaft Benzoësäure war, was durch Schmelzpunkt (120°), Geruch, Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen und leichte Sublimirkeit in Nadeln erwiesen wurde.

Die Fraktion 100° — 110° wurde ferner durch Salpetersäure nitriert und das erhaltene Nitroprodukt durch Zinn und Salzsäure reducirt. So wurde eine Base vom Geruch des Anilins erhalten, die mit Chlorkalk zuweilen die violette Reaction gab, meist aber gelbe oder braune Farbstoffe erzeugte.

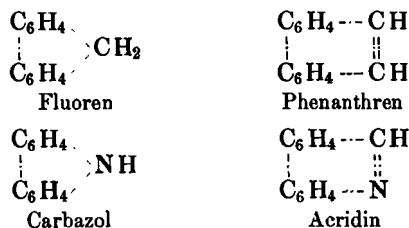
¹⁾ Vergl. Monatshefte IV, 436.

Ich glaube daraus schliessen zu sollen, dass der Kohlenwasserstoff aus Aethylbenzol mit wenig Benzol besteht.

Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Pyridin scheint mir von hervorragender Bedeutung ¹⁾. Sie liefert eine direkte Begründung der jetzt so gebräuchlichen sog. Körner'schen Pyridin-formel ²⁾. Die Bildung des Aethylbenzols ergibt sich aus der Gleichung:



Es versteht sich von selbst, dass bei Zugrundelegung der Prismenformel für das Benzol auch eine ebensolche für das Pyridin nothwendig wird. Dagegen ist es wohl unter diesen Umständen nicht zulässig, für das Pyridin eine Atomverkettung anzunehmen, wie sie kürzlich von Riedel und Bernthsen vorgeschlagen wurde und zwar mit Rücksicht auf die Eigenschaften des Acridins, das von ihnen als ein azotirtes Anthracen angesehen wird. Ich meine, die von Riedel aufgefundenen Thatsachen liessen sich ebenso einfach erklären, wenn man das Acridin als ein azotirtes Phenanthren auffasst, während dann freilich seine Bildung aus Ameisensäure und Diphenylamin weniger glatt und einfach erscheint. Dafür aber wird es ein Abkömmling des Carbazols, mit dem es ja durch seine Entstehung aus Formo-diphenylamid verwandt ist. Man hätte dann



und das Pyridin behielte die alte Formel. Die einzige Thatsache, die damit im Widerspruch steht, aber ebenso wenig durch die Anthracenformel des Acridins eine Erklärung findet, ist die allerdings unter Vorbehalt gegebene Behauptung Riedel's, dass die von ihm gewonnene Pyridin-tricarbonsäure bei der Destillation mit Kalk γ -Pyridin-carbonsäure liefere, wenn man nämlich für diese mit Skraup (s. o.) die Stellung 1.4 festhält.

Meinem Assistenten, Hrn. Stöhr, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, sage ich freundlichen Dank.

¹⁾ Dass das Aethylbenzol nicht aus dem Jodäthyl entstanden ist, bedarf wohl kaum einer besonderen Widerlegung, doch werde ich vielleicht in einer spätern Abhandlung noch specielle Gründe dagegen beibringen.

²⁾ Da keine Veröffentlichung Körner's darüber aufzufinden ist, so müsste sie eigentlich Dewar (Zeitschrift 1871, 117) zugeschrieben werden.