

Bei der Verbrennung wurden

	Gefunden		Berechnet für (C ₆ H ₁₃ N . HCl) ₂ PtCl ₄
	I.	II.	
C	23.17	—	23.59 pCt.
H	4.74	—	4.59 »
Pt		32.10	32.34 »

Das Goldsalz ist gelb, krystallinisch und ziemlich leicht in Wasser löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—131°, und die Verbrennung erwies seine Zusammensetzung der Formel (C₆H₁₃N . HCl) AuCl₃ entsprechend, denn mit 0.1543 g Substanz

	Gefunden	Ber. für (C ₆ H ₁₃ N . HCl)AuCl ₃
C	16.31	16.41 pCt.
H	3.36	3.19 »

Das Pikrat des Pipecolins endlich hat die Formel C₆H₁₃N . C₆H₂(NO₂)₃OH und ist ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es bildet hellgelbe, prismatische Säulen, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 136—138° ohne Zersetzung schmelzen und bei der Verbrennung (mit 0.1804 g) einen Stickstoffgehalt von 17.02 pCt. zeigen, während obige Formel 17.07 pCt. verlangt.

Kiel, den 14. März 1885.

179. A. Ladenburg und C. F. Roth: Isolirung des sogenannten α-Lutidins.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im ersten Heft der diesjährigen Berichte haben wir ein Lutidin beschrieben, welches wir bei näherer Untersuchung des käuflichen Picolins aufgefunden und aus dem Basengemisch isolirt haben. Heute sind wir in der Lage, über ein zweites Lutidin zu berichten,

Aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen wir Thierölbasen vom Siedepunkt 160°—180°. Durch systematisches Fraktioniren konnten wir dieselben in 4 Hauptfraktionen zerlegen, deren niedrigst siedender Antheil bei 158°—160° überging, und diesen nahmen wir zuerst in Angriff.

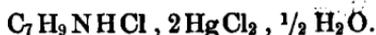
Durch qualitative Reaktionen überzeugten wir uns, dass mittelst Quecksilberchlorid und molybdänsaures Ammoniak einheitliche Basen isolirbar sind. Durch ersteres gelang es uns, das nachstehend beschriebene Lutidin zu gewinnen, während das letztere Reagens zur Isolirung

eines dritten Lutidins führte, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Quecksilberchlorid erzeugt in Lösungen des Chlorhydrats des Basengemenges Niederschläge von verschiedenem Aussehen und verschiedenen Schmelzpunkten, je nachdem die Flüssigkeit neutral, schwach oder stark sauer ist. Nur aus den in stark sauren Lösungen erhaltenen Doppelsalzen gelangt man durch Umkrystallisiren zu Verbindungen von constanten Eigenschaften, doch auch so bietet die Isolirung grosse Schwierigkeiten, wenn man nicht von ganz bestimmten Verhältnissen der in Betracht kommenden Körper ausgeht.

Unser Quecksilbersalz fällt als flockiger farbloser Niederschlag vom Schmelzpunkt 125°. In heissem Wasser ist es leicht löslich, in kaltem ziemlich schwer. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es in prachtvollen langen, stark lichtbrechenden, weissen Nadeln aus, die häufig das ganze Volum der Flüssigkeit erfüllen, zwischen sich die Mutterlange einschliessend. Getrocknet bildet dasselbe eine leichte weiche verfilzte Krystallmasse, die einen seidenschimmernden Glanz besitzt.

Der Schmelzpunkt des reinen Salzes liegt bei 130°. Die Analysen desselben führten zur Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	12.28	11.96 pCt.
H	1.45	1.56 »
Hg	58.43	58.45 »
H ₂ O	1.26	1.30 »

Durch Destillation mit Kalihydrat wird das Salz zerlegt, und es geht eine Base von scharfem Geruch über. Diese, in üblicher Weise isolirt und getrocknet, siedet constant bei 157°.

Das so gewonnene Lutidin löst sich etwa in der 5fachen Menge kalten Wassers, in heissem Wasser ist es schwerer löslich, so dass die Base aus concentrirten Lösungen beim Erwärmen wieder abgeschieden wird. In Aether und Alkohol löst sie sich in jedem Verhältniss. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Der Geruch ist eigenthümlich und erinnert namentlich bei verdünnten Lösungen an den frisch geschnittener Gurken. Das specifische Gewicht der Base ist bei 0°: 0.9503 bezogen auf Wasser von 4°. Die Analysen bestätigen die Formel: C₇H₉N.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₉ N
C	78.53	78.50 pCt.
H	8.66	8.41 »
N	13.25	13.08 »
	100.44	99.99 pCt.

Weder mit concentrirter Salzsäure noch durch Benzoylchlorid färbt sich die Base roth, während die Picoline sich durch das letztere intensiv carminroth färben.

Das Platindoppelsalz der Base scheidet sich erst beim Eindampfen einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des Lutidinchlorhydrats in orangegelben Prismen aus. Beim langsamen Verdunsten erhält man es in hellgelben derben glänzenden Tafeln. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 230°.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$
Pt	31.21	31.21 pCt.

Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung des Lutidins einen amorphen Niederschlag, der aber bald krystallinisch wird und sich in kurze stumpfe Prismen umwandelt. Diese sind in heissem Wasser schwer löslich, leichter unter Säurezusatz. Beim Umkrystallisiren schmelzen dieselben zu einem gelben Oel, lösen sich dann auf und krystallisiren beim Erkalten in mikrokrySTALLINISCHEN Blättchen. Beim langsamen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung bilden sich Prismen, die mit Gypskrystallen grosse Aehnlichkeit zeigen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NHClAuCl_3$
Au	44.10	44.03 pCt.

Oxydation des Lutidins.

Zur Oxydation wurde die Base in eine 3 procentige siedende Lösung von Kaliumpermanganat nach und nach eingetragen, indem für jedes Gramm Base 3 g des Oxydationsmittels angewandt wurden, und das Erhitzen unterbrochen wurde, sobald die Flüssigkeit entfärbt war. Von dem Manganniederschlag wurde filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wurde das schwefelsaure Kali durch Alkohol grösstentheils ausgefällt und aus dem Filtrat der Alkohol durch Verdunsten entfernt. Zur Isolirung der Säure eignet sich das Kupfersalz nicht besonders, da es in kaltem Wasser ziemlich löslich ist. Viel zweckmässiger erschien das Silbersalz. Dieses fällt zunächst als voluminöser schleimiger Niederschlag, der aber bald krystallinisch wird. Befördert wird die Krystallisation durch Erwärmen, doch färbt sich dabei das Salz zunächst röthlich und dann braun und schwarz, während es in der Kälte gegen Licht fast unempfindlich ist. Der Niederschlag wurde deshalb mit kaltem Wasser vor der Pumpe sorgfältig ausgewaschen, bis das Kali vollständig entfernt ist und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erhält ein schwach gelb gefärbtes Filtrat, aus dem sich die Säure erst nach starkem Eindampfen ausscheidet. Nach dem Umkrystallisiren erhält man sie in schönen silberglänzenden, zarten farblosen Krystallblätt-

chen, die unter dem Mikroskop betrachtet, an ihrer Basis rosettenförmig zusammenhängen. In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser schwer. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 235°. Die an der Luft getrocknete Säure enthält noch 1 Molekül Krystallwasser, das sie bei 110° verliert, 0.6684 g Säure verloren 0.0669 g Wasser, entsprechend 10 pCt. Wasser.

Für die Formel $C_7H_5NO_4$, H_2O berechnen sich 9.73 pCt. H_2O .

Krystallwasserfrei ist sie ein glanzloses leichtes Pulver und scheint in Wasser leichter löslich geworden zu sein. Ihre Analyse führte zur Formel $C_7H_5NO_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	50.30	50.29 pCt.
H	3.34	2.99 »

Die Säure ist daher eine Pyridindicarbonsäure und zwar, wie sich aus dem Folgenden als wahrscheinlich ergibt, α - γ -Pyridindicarbonsäure. In Aether und Benzol ist sie sehr schwer, in Alkohol leichter löslich. Durch Eisenoxydulsalze färbt sie sich rothgelb. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer. Wir halten sie vorläufig für identisch mit Böttinger's Pyridindicarbonsäure (diese Berichte XIV, 68).

Geringe Verunreinigungen vermögen die physikalischen Eigenschaften der Säure sehr wesentlich zu verändern. Bei einer zweiten Darstellung derselben, die etwas weniger sorgfältig aber im Ganzen doch ebenso wie die erste ausgeführt wurde, erhielten wir sie als ein mikrokristallinisches glanzloses Pulver vom Schmelzpunkt 220°, das durch Eisensulfatlösung intensiv blutroth gefärbt wurde, also die von Weidel und Herzig für die Lutidinsäure angegebenen Eigenschaften besass (Monatshefte d. Chem. I, 1). Nach dem Umkrystallisiren erhöhte sich allerdings der Schmelzpunkt auf 235°, die Färbung durch Eisenvitriollösung ward wieder röthlichgelb, allein es gelang nicht die schönen silberglänzenden Blättchen zu erhalten. Selbst als wir sie von neuem in das Silbersalz verwandelten und daraus wieder abschieden, konnten wir sie nur als glanzloses krystallinisches Pulver erhalten. Wir glauben daher, dass unsere Säure identisch ist mit der von Weidel und Herzig entdeckten Lutidinsäure, und dass die Differenzen in den Angaben durch geringe Beimengungen zu erklären sind, die jener Säure anhafteten, was wir trotz der eingehenden und sorgfältig ausgeführten Untersuchung jener Forscher glauben annehmen zu dürfen, da dieselben von einem Basengemenge ausgingen, und eine vollständige Trennung der verschiedenen Säuren vielleicht unmöglich ist.

Von den Salzen unserer Säure wurde das Calciumsalz näher untersucht. Man erhält dasselbe beim Versetzen der neutralen Ammonsalzlösung der Säure mit Chlorcalcium und Eindampfen. Dasselbe scheidet sich in ziemlich schwer löslichen Schüppchen ab, bei weiterem

Eindampfen erhält man noch ein feinkörniges glanzloses Salz, das jedoch in viel geringerer Menge entstand.

Das erstere entspricht der Formel: $C_7H_3CaNO_4, H_2O$. Das Krystallwasser wird erst gegen 210° vollständig abgegeben.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.61	8.52 pCt.

Beim Erhitzen auf $140-150^\circ$ verliert das Salz nur ein halbes Molekül Wasser.

Gefunden	Berechnet für $\frac{1}{2}H_2O$
4.64	4.26 pCt.

Bei der Kalkbestimmung, welche von dem auf 145° erhitzten Salz ausgeführt wurde, erhielten wir folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_7H_3CaNO_4, \frac{1}{2}H_2O$
Ca	18.67	18.43 pCt.	18.69 pCt.

Das Kupfersalz fällt in der Hitze als mattblauer amorpher Niederschlag, der bei längerem Kochen krystallinisch wird. Es ist in kaltem Wasser nicht unlöslich. Das Bleisalz fällt sowohl beim Versetzen des Ammonsalzes als auch der Säurelösung mit essigsäurem Blei. Es bildet einen schweren amorphen Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist. Das Bariumsalz lässt sich durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat darstellen, es bildet hübsche Krystalle, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen. Das Silbersalz ist schon oben beschrieben.

Von grosser Wichtigkeit für die Natur der Säure ist ihr Verhalten beim Erhitzen, wodurch sie sich in Kohlensäure und γ -Pyridincarbon-säure zerlegte. Der Versuch wurde in einer kleinen Retorte ausgeführt, die wir in einem Metallbad langsam bis auf 245° erhitzen, während wir einen schwachen Wasserstoffstrom durch dieselbe leiteten. Das Auftreten von Kohlensäure begann über 200° und war bei 245° beendet. Der Versuch wurde dann unterbrochen. In der Retorte war nur noch ein geringer brauner Rückstand vorhanden, im Hals derselben hatte sich ein schwach gelblich gefärbtes Sublimat gebildet. Dieses wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und das neutrale Ammonsalz mit essigsäurem Kupfer versetzt. Beim Erwärmen entstand ein hellgrüner krystallinischer in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus dem Filtrat vom Schwefelkupfer wurde nach dem Eindampfen die Säure in farblosen mikroskopischen Nadelchen erhalten.

Dieselben sind in kaltem Wasser, kaltem und heissem Alkohol und Benzol sehr schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Sie liefern durch Kupferacetat wieder das obenerwähnte Kupfersalz, geben

aber mit Silbernitrat keinen Niederschlag¹⁾). Die aus heissem Wasser krystallisirte Säure schmolz im zugeschmolzenen Röhrchen bei 296°, nach dem Sublimiren bei 303°. Obgleich die Analyse durch einen unglücklichen Zufall verloren ging, so bleibt doch kein Zweifel, dass wir Isonicotinsäure in Händen hatten, und daraus geht mit Sicherheit der Schluss hervor, dass die oben beschriebene Lutidinsäure und demgemäss auch das von uns isolirte Lutidin eine α - γ -Verbindung ist, da bekanntlich die Cinchomeronsäure die Carboxylgruppen in β - und γ -Stellung enthält.

Man kennt daher jetzt mit Sicherheit 5 Pyridindicarbonsäuren:

1. Die Chinolinsäure (α - β -Dicarbonsäure).
2. Die Cinchomeronsäure (β - γ -Dicarbonsäure).
3. Die α -Lutidinsäure (α - γ -Dicarbonsäure).
4. Die β -Lutidinsäure (α - α' -Dicarbonsäure, von uns in diesen Berichten, Band XVIII, p. 47 beschrieben).
5. Die Isocinchomeronsäure (entweder β - β' - oder α - β' -Dicarbonsäure).

Alle sonst beschriebenen Pyridindicarbonsäuren müssen also mit der noch hier fehlenden 6. Dicarbonsäure identisch oder Gemenge dieser verschiedenen Säuren sein.

Reduction des α - γ -Lutidins.

Zur Reduction wurde die Base in concentrirter heisser alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt. Es tritt dabei gar kein Geruch nach Ammoniak auf, der sonst meist bei diesen Reaktionen beobachtet wird.

Nachdem etwa das Dreifache der berechneten Menge an Natrium zugesetzt war, wird mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt, bis das Destillat nicht mehr alkalisch ist. Dieses wird dann mit Salzsäure neutralisirt, der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand zur Trockne verdunstet, wodurch das Chlorhydrat in quantitativer Ausbeute zurückbleibt. Dasselbe wurde abgepresst und durch Destillation mit Kali zerlegt. Die gewonnene Base wurde durch Kali abgeschieden, über Kali getrocknet und destillirt.

Das so gewonnene α - γ -Hydrolutidin siedet bei 140—142°, ist in Wasser leicht, aber nicht in jedem Verhältniss löslich. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, und Wasser wird davon in erheblicher Menge gelöst. Es besitzt den Geruch der Piperidinbasen in hervorragender Weise, bildet mit Salzsäure Nebel und reagirt

¹⁾ Die Angabe, dass Isonicotinsäure Höllesteinlösung fälle, können wir nicht bestätigen.

stark alkalisch. Das spezifische Gewicht der Base bei 0° ist 0.8615, die Verbrennung ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}N$
C	74.30	74.33 pCt.
H	13.39	13.27 »
N	12.64	12.40 »
	100.33	100.00 pCt.

Die sekundäre Natur der Base wird durch ihr Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Benzoylchlorid bestätigt. Mit dem ersteren verbindet es sich ohne wahrnehmbare Wärmeentwicklung zu einem zähen Körper, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid bildet sich unter starker Erhitzung eine krystallinische Verbindung, die in Alkohol leicht, in Aether mässig löslich ist.

Das Chlorhydrat des α - γ -Hydrolutidins krystallisirt in langen zarten, farblosen ziemlich luftbeständigen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und bei 235° schmelzen. Bei 100° getrocknet entspricht die Zusammensetzung der Formel $C_7H_{15}NHCl$.

	Gefunden	Berechnet
Cl	23.65	23.69 pCt.

Das Bromhydrat bildet kompakte kurze Nadeln, die in Wasser noch leichter löslich sind, als das Chlorhydrat. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_{15}NHBr$.

	Gefunden	Berechnet
Br	34.44	34.52 pCt.

Das Pikrat ist leicht löslich und krystallinisch, das Goldsalz fällt ölig und erstarrt auch nach längerer Zeit nicht. Das Platindoppelsalz krystallisirt beim Eindampfen der salzsauren Lösung in hellgelben zarten Nadeln. Es ist in Wasser nicht leicht, bei Zusatz von Salzsäure ziemlich leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung erhält man es in Warzen, die aus radial angeordneten kleinen Nadelchen bestehen. Nach dem Trocknen bei 100° entspricht es der Formel $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.51	30.61 pCt.

Wir wollen schliesslich noch mittheilen, dass es uns gelungen ist, aus den höher siedenden Fraktionen (über 170°) der Thierölbasen Naphtalin zu isoliren. Man braucht zu diesem Zweck nur die Basen mit Salzsäure zu übersättigen und dann mit Wasserdampf zu destilliren, wobei ein fester Kohlenwasserstoff übergeht. Dieser wurde durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er besass dann Aussehen und Geruch des Naphtalins und schmolz

bei 80°. Die daraus dargestellte Pikrinsäureverbindung schmolz genau wie Naphtalinpikrat bei 149°.

Hieran anknüpfend möchte ich mir noch eine Bemerkung über die Nomenclatur der mit dem Piperidin homologen Basen gestatten. Die jetzige Bezeichnungsweise: Methylpiperidin, Dimethylpiperidin oder Hydropicolin u. s. w. ist sowohl zweideutig wie unbequem. Ich möchte daher vorschlagen zu den Namen dieser Basen diejenigen der Pyridinbasen zu verwerthen unter Zuhülfenahme der Beziehungen, die zwischen den Worten Pyridin und Piperidin bestehen.

Man hat dann:

Pyridin, C_5H_5N .

Picolin, $C_5H_4(CH_3)N$.

Lutidin, $C_5H_3(CH_3)_2N$.

Collidin, $C_8H_{11}N$.

Piperidin, $C_5H_{10}NH$.

Pipecolin, $C_5H_9(CH_3)NH$.

Lupetidin, $C_5H_8(CH_3)_2NH$.

Copellidin, $C_8H_{17}N$ u. s. w.

Ladenburg.

180. C. Dürkopf: Beiträge zur Kenntniss der Reduktions- und Oxydationsprodukte des Aldehydcollidin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer vorläufigen Mittheilung zeigte ich bereits der Gesellschaft an, dass ich das Aldehydcollidin nach der Methode des Hrn. Prof. Ladenburg der Reduktion unterworfen und eine dem Coniin isomere Base erhalten habe. Zunächst sei es mir gestattet, einige Beobachtungen mitzutheilen, die ich bei der Darstellung des Aldehydcollidin nach dem Verfahren von Kraemer gemacht habe.

Als Ausgangsmaterial für diese synthetische Pyridinbase diente Aethylidenchlorid aus Paraldehyd, welches dem Aethylidenchlorid, das als Nebenprodukt bei der Chloralfabrikation gewonnen wird, vorzuziehen ist. — Dieses wird mit überschüssigem gesättigtem Ammoniak in Einschmelzröhren von schwer schmelzbarem Glase 9 Stunden lang im Luft- oder Oelbad auf 160° erhitzt. Wenn die Reaktion in der gewünschten Weise verlaufen ist, schwimmt das Collidin als hellbraune Oelschicht auf der ammoniakalischen Flüssigkeit, von der es durch Abheben getrennt wird. Nachdem die Rohbase durch festes Kalihydrat entwässert war, wurde sie der fraktionirten Destillation unterworfen,