

Es genügt übrigens, die von Salmiak befreite Schmelze einige Male mit wenig heissem Alkohol auszuziehen; der noch ungelöst gebliebene Theil besteht aus völlig reinem  $\beta$ -Dinaphtylamin in Form kleiner Schüppchen.

Offenbar ist beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes  $\beta$ -Naphtylamin das Dinaphtylamin dadurch entstanden, dass 1 Molekül gebildetes salzsaures  $\beta$ -Naphtylamin sich mit 1 Molekül der unveränderten Base unter Austritt von Salmiak verband.

Die analoge Reaction war beim  $\alpha$ -Naphtylamin bereits bekannt; dasselbe bildet mit seinem Chlorwasserstoffsaltz bei 150° in zugeschmolzenen Röhren  $\alpha$ -Dinaphtylamin. Indess gelingt es nicht, durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in geschmolzenes  $\alpha$ -Naphtylamin das  $\alpha$ -Dinaphtylamin zu erhalten; es wird nur das salzsaure Salz gebildet. Dasselbe findet beim Anilin und *p*-Toluidin statt.

Würzburg, Universitätslaboratorium, am 8. Juni 1885.

### 323. A. Ladenburg: Ueber synthetische Pyridin- und Piperidinbasen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Die Untersuchung der aus Pyridin-Propyljodür und -Isopropyljodür durch Erhitzen auf 290° entstehenden Basen, über deren Resultate schon einige vorläufige Mittheilungen gemacht wurden, habe ich nun in grösserem Maassstab wieder aufgenommen, um einige wichtige, früher unklar gebliebene Punkte aufzuhellen. Vor Allem bedurften die Oxydationsprodukte, die damals erhalten worden waren, nähere Aufklärung.

Früher war nämlich gezeigt worden, dass beim Erhitzen der Pyridinammoniumjodüre, neben jodwasserstoffsauerm Pyridin, die Jodhydrate zweier isomerer substituierter Pyridinbasen gebildet werden, die durch ihre verschiedenen Siedepunkte getrennt wurden. Beide Basen lieferten aber bei der Oxydation  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure, bei der höher siedenden Base konnte daneben noch eine kleine Menge von Picolinsäure isolirt werden. Deshalb wurde damals die niedriger siedende Base als der  $\gamma$ -Reihe, die höher siedende Base als die  $\alpha$ -Reihe zugehörig angesehen. Es war aber ganz klar und wurde auch damals ausgesprochen, dass eine vollständige Trennung der Basen durch

fractionirte Destillation nicht gelungen war. Eine solche wurde aber jetzt angestrebt und ist auch, wie es scheint, vollständig möglich geworden durch Ueberführung der durch vielfache Destillationen möglichst getrennten Basen in die Platindoppelsalze, durch Umkrystallisiren der letzteren bis zum constanten Schmelzpunkt und Zerlegung der reinen Doppelsalze.

Bei der Oxydation der niedriger siedenden Base wurde jetzt nur Picolinsäure, bei der Oxydation der höher siedenden Base nur Isonicotinsäure erhalten<sup>1)</sup>. Daraus geht hervor, dass ich jetzt reine Basen in Händen hatte, gleichzeitig aber auch, dass, entgegen meinen früheren Annahmen, die niedriger siedende Base in die  $\alpha$ -Reihe, die höher siedende Base in die  $\gamma$ -Reihe gehört.<sup>2)</sup>

Dadurch wurde eine erneute Untersuchung dieser Basen nothwendig, die auch bereits fast vollständig durchgeführt ist.

Dabei hat sich nun gezeigt, dass weder die  $\alpha$ -Base aus Propylpyridiniodür noch die aus Isopropylpyridiniodür mit dem Conyryn identisch ist. Das letztere war zum Zweck der Vergleichung aus Coniin dargestellt worden und nach der Trennung von diesem auch noch durch Verwandlung in das Platindoppelsalz und Regeneration aus letzterem gereinigt worden. Nun aber muss das Conyryn, da es durch Oxydation Picolinsäure liefert, entweder als  $\alpha$ -Propyl- oder  $\alpha$ -Isopropylpyridin angesehen werden. Die Verschiedenheit desselben von den oben erwähnten beiden Basen liess sich nur durch 2 Hypothesen erklären:

1. Das Conyryn war optisch activ und eins der synthetischen Propylpyridine stellte die inactive Modification desselben dar.
2. Die beiden synthetischen der  $\alpha$ -Reihe zugehörigen Basen aus Propyl- und aus Isopropylpyridiniodür waren identisch.

Die letztere Annahme hatte deshalb eine gewisse Wahrscheinlichkeit, weil die Eigenschaften der nach der Reinigung erhaltenen Basen nahe übereinstimmend gefunden wurden. Ich habe daher diese Hypothese durch Darstellung einer grösseren Zahl von Derivaten zu beweisen resp. zu widerlegen gesucht und bin schon heute in der Lage, die Richtigkeit dieser zweiten Hypothese, wie ich glaube, bestimmt darzuthun.

---

<sup>1)</sup> Die Erklärung für meinen früheren Irrthum liegt darin, dass ich zuerst die niedriger siedende Base oxydirte und nachdem ich so  $\gamma$ -Pyridincarbonensäure erhalten hatte, nicht nach einer zweiten Säure suchte. Als ich später bei der Oxydation der höher siedenden Base wieder dieselbe Säure erhielt, gab ich mir die grösste Mühe, daneben eine zweite Säure zu finden, was mir denn auch gelang.

<sup>2)</sup> Was hier für die Propylreihe erwiesen wurde, gilt wohl auch für die Aethylreihe, wie ich demnächst zeigen werde.

Ohne auf die Einzelheiten meiner Untersuchung, die ich mir für später vorbehalte, einzugehen, will ich hier durch eine Zusammenstellung von Thatsachen eine objective Würdigung meiner Ansicht ermöglichen.

	Aus Propyljodür	Aus Iso-propyljodür
Siedepunkt der $\alpha$ -Base . . . . .	158—159°	158.5—159.5°
Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes derselben	169—170°	169°
Siedepunkt der hydrirten $\alpha$ -Base . . . . .	159.5°	160°
Schmelzpunkt des Chlorhydrats derselben . .	208°	210°
» » Platinsalzes derselben . . . . .	193.5°	193°
» » Bromhydrats derselben . . . . .	230°	233°
» » Jodhydrats derselben . . . . .	242°	243°
» » Jodcadmiumdoppelsalzes ders.	132°	133°
Siedepunkt der $\gamma$ -Base . . . . .	177—178°	176—180°
	aus dem Platinsalz isolirt	durch Fractioniren gereinigt
Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes derselben	203°	203—204°

Ich bemerke weiter, dass ich der Güte des Hrn. Prof. Hiortdahl in Christiania die krystallographischen Bestimmungen der Platindoppelsalze und Jodcadmiumdoppelsalze der  $\alpha$ -Piperidinbasen verdanke und dass auch hier sich die entsprechenden Verbindungen aus Propyl- und aus Isopropyljodür als durchaus identisch erwiesen haben: Die Platindoppelsalze bilden monokline Prismen mit dem Achsenverhältniss  $a : b : c = 0.9769 : 1 : 1.3848$ . Die Jodcadmiumsalze sind auch monoklin. Das Achsenverhältniss ist

$$a : b : c = 2.0289 : 1 : 1.0054.$$

Es kann somit kein Zweifel bleiben, dass die aus Propyl- und aus Isopropylpyridinjodür erhaltenen Basen identisch sind und zwar darf diese Base, wenn man sich der von Gustavson<sup>1)</sup> und der von Kekulé und Schrötter<sup>2)</sup> erhaltenen Resultate erinnert, als Iso-propylpyridin angesehen werden. Daraus folgt dann weiter, dass Conyryn  $\alpha$ -Propylpyridin und Coniin  $\alpha$ -Propylpiperidin ist.

Mein Bestreben ging nun dahin, das  $\alpha$ -Propylpiperidin darzustellen. Der Versuch, durch Erhitzen von Pyridinallylodür  $\alpha$ -Allylpyridin zu gewinnen und dieses zu hydriren, schlug fehl, da auch hier direct  $\alpha$ -Isopropylpyridin gewonnen wird. Es findet also Wasserstoffaufnahme und Umlagerung der zunächst entstandenen Propylverbindung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1251.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 2279.

in Isopropylverbindung statt. Es galt daher, die Wasserstoffentwicklung, die offenbar in der Zersetzung freiwerdender Jodwasserstoffsäure ihren Grund hatte, zu verhindern. Ich habe dies sowohl durch Zusatz von Jodsäure als auch durch Anwendung von Allylbromür an der Stelle von Allyljodür zu erreichen gesucht, ohne bisher brauchbare Resultate zu erhalten. Doch werden diese Versuche fortgesetzt.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Stöhr, sage ich für seine wesentliche Hülfe verbindlichen Dank.

### 324. A. Ladenburg und C. F. Roth: Ueber ein neues Lutidin.

[Vorläufige Mittheilung.]  
(Eingegangen am 12. Juni.)

Aus der Fraction 174—176<sup>0</sup> der Thierölbasen wurde durch Platinchlorid ein neues — ein drittes — Lutidin abgeschieden. Zu einer stark salzsauren Lösung des betreffenden Basengemenges wurde Platinchlorid hinzugefügt. Es fällt sofort ein voluminöses krystallinisches Platindoppelsalz von dunkel orangegelber Farbe, welches in etwa 30 Theilen Wasser löslich ist. Dasselbe ist leicht zersetzlich, weshalb beim Umkrystallisiren sehr grosser Salzsäurezusatz angewandt werden muss. Und dennoch erscheinen die an das Filter anliegenden Krystalle missfarben, und um so mehr, je länger sie im feuchten Zustande mit dem Filtrirpapier in Berührung blieben. Daher ist ein möglichst schnelles Absaugen der Mutterlauge und Auswaschen mit Aetheralkohol geboten. Das umkrystallisirte Chloroplatinat besitzt eine ganz charakteristische Farbe, die wohl am besten mit »broncefarben« bezeichnet werden kann.<sup>1)</sup> Es bildet stark lichtbrechend zarte, kurze Nadelchen, wenn es aus nicht zu concentrirter Lösung auskrystallisirt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in schiefen, lanzettförmigen Täfelchen oder Prismen aus. Erhitzt, bräunt es sich gegen 200<sup>0</sup> und zersetzt sich dann allmählich.

<sup>1)</sup> Diese Farbenveränderungen beruhen vielleicht auf der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen. Aus jetzt erhaltenen, besser gereinigten Thierölbasen haben wir ein orangegelbes Platinsalz von denselben Eigenschaften, aber weit weniger leicht zersetzlich, erhalten.