

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—176⁰ 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.¹⁾ 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 200⁰ und zersetzt sich dann allmählich.

¹⁾ 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.

Die Platinbestimmung aus 0.4383 g Substanz lieferte 0.1368 g Platin.

Auf die Formel $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.20	31.21 pCt.

Die Elementaranalyse des Platindoppelsalzes mit 0.2432 g Substanz lieferte $CO_2 = 0.2360$ g, $H_2O = 0.0702$ g.

Für die Formel $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden.
C	26.81	26.46 pCt.
H	3.25	3.25 >

Durch Zerlegen des Chloroplatinats mittelst Schwefelwasserstoff erhielten wir das Chlorhydrat der Base, aus welchem die Base selbst durch Kalihydrat abgeschieden werden kann. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt den charakteristischen Geruch der Lutidine. Allerdings nicht in dem Maasse, wie die vorherbeschriebenen Lutidine, deren Geruch penetrant genannt werden kann.

Unser vorliegendes Lutidin ist selbst in kaltem Wasser nicht leicht löslich. Erst nach einigem Schütteln löst es sich scheinbar, scheidet sich aber zum grossen Theile nach längerem Stehen der Lösung wieder auf der Oberfläche derselben ab. In warmem Wasser ist es noch weniger löslich, da sich seine wässrige Lösung bereits bei Handwärme trübt. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform löst sich das Lutidin beinahe in jedem Verhältnisse. Sein Siedepunkt liegt zwischen $174-176^\circ$.

Die Dampfdichtebestimmungen des Lutidins gaben keine guten Resultate, da sie aber genau übereinstimmen, führen wir sie an, zumal die Fehlerquelle von einer Spur Wasser herrühren kann, welches die Base ungemein begierig festhält.

Dampfdichte	Gefundene Dichte	Berechnete Dichte
I) 0.0471 g Substanz	101	107
II) 0.0470 > >	101	

Analyse der Base:

0.1900 g Substanz gaben 0.5455 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.

0.2032 g Substanz lieferten 23.8 ccm Stickstoff.

Darnach waren

	Gefunden		Für C_7H_9N berechnet
	I.	II.	
C	78.30	78.38	78.50 pCt.
H	8.39	8.49	8.42 >
N	13.54	—	13.10 >

Ihr specifisches Gewicht bei 0° auf Wasser von 4° bezogen ist = 0.9861 g.

Sehr charakteristisch sind das Chlor- und Bromhydrat dieses Lutidins.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure erzeugt, mit demselben zusammengebracht, ein sofort in feinen, zarten, farblosen Nadelchen ausfallendes Chlorhydrat. Im Ueberschuss von Salzsäure ist das Chlorhydrat wieder löslich; auch in Wasser löst es sich sehr leicht. Es ist nicht hygroskopisch, färbt sich aber in Lösung, namentlich in salzsaurer, und schneller noch beim Erwärmen roth.

Das Bromhydrat entsteht bei Zusatz von rauchender Bromwasserstoffsäure zu der Base. Es bildet längere, derbere Nadeln als das Chlorhydrat; es ist schwerer löslich und färbt sich nicht, auch nicht beim Erwärmen in saurer Lösung.

Um die den Krystallen des Bromhydrats anhaftende Bromwasserstoffsäure zu entfernen, wurde es bei 100—105° längere Zeit erwärmt, wobei die prächtigen, stark lichtbrechenden Nadeln nichts von ihrem Glanze einbüßten. Sie färbten sich schwach gelblich, und es scheint, als ob sich das Bromhydrat bei angeführter Temperatur dissociire, da ein schwacher Geruch von Lutidin zu bemerken war und auch die späteren Analysen unbrauchbare Resultate lieferten. Die Annahme von Dissociation läßt auch erklären, dass sich bei der Schmelzpunktbestimmung des Bromhydrats an den kälteren Wandungen des Capillarröhrchens zarte, stark lichtbrechende Nadelchen absetzten.

Ein Schmelzpunkt des Bromhydrats war nicht zu beobachten, da es sich zwischen 180 und 190° bräunlich färbt, bei 200° zusammensintert und bei 230° zu verkohlen beginnt.

Mit Pikrinsäure und Ferrocyankalium entstehen keine schwerlöslichen Salze. Durch Goldchlorid wird die salzsaure Lösung sofort milchig getrübt, doch läßt sich das Golddoppelsalz nicht abscheiden, da es alsbald missfarbig wird und Gold abscheidet.

Es blieben uns zur Oxydation der Base nur wenige Gramm übrig. Wir verfahren wie früher, erhielten aber kaum eine Spur Säure. Das Permanganat wirkte sehr heftig und verbrannte wohl die Hauptmenge der Base. Wir erhielten eine sehr geringe Menge eines krystallinischen schwer löslichen, blauen Kupfersalzes, aus dem wir nur Spuren einer leicht löslichen, in farblosen Nadeln krystallisirenden Säure isoliren konnten.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir hier mittheilen, dass das jüngst (diese Berichte XVIII, 914) von uns beschriebene α - γ -Lutidin identisch ist mit dem von Hantzsch synthetisch gewonnenen und schon vor

einigen Monaten beschriebenen Lutidin (diese Berichte XVII, 2903). Hr. Prof. Hantzsch, dem wir unsere Vermuthung der Identität beider Basen mittheilten, war so gütig, uns einige seiner Präparate zu senden und die Angaben über die Eigenschaften der Base und ihrer Derivate nochmals zu controliren, so dass wir heute schon in der Lage sind, die Identität beider mit Bestimmtheit darzuthun.

	nach Hantzsch	nach Ladenburg und Roth
Siedepunkt der Base .	155—156°.	157°.
Quecksilberdoppelsalz .	Seideglänzende Nadeln, die bei 129° schmelzen.	Ebenso.
Platindoppelsalz . . .	Orangefarbene Tafeln, die bei 217° schmelzen.	Goldgelbe Tafeln, die bei 219—220° schmelzen. ¹⁾
Golddoppelsalz . . .	Krystallisirt schwierig.	Kurze, stumpfe Prismen.
Pikratin	Feine Nadeln, die bei 181° schmelzen.	Nadeln, die bei 179° schmelzen.

Interessant und wichtig ist, dass Hantzsch die von ihm entdeckte Base ebenso wie wir, aber aus ganz anderen Gründen, als eine α - γ -Verbindung beschreibt, ein Zeichen, dass die Ortsbestimmungen in der Pyridinreihe nun doch einen gewissen Grad von Sicherheit erlangt haben.

Endlich mag hier erwähnt werden, dass unsere Vermuthung, die durch Oxydation aus diesem Lutidin gewonnene α - γ -Lutidinsäure sei mit Böttinger's Pyridindicarbonsäure identisch, durch die inzwischen erschienenen Mittheilungen von Voigt (Ann. 228, 54) nur an Wahrscheinlichkeit gewonnen haben. Es bleiben allerdings noch kleine Differenzen in den Angaben, die aber bei directer Vergleichung wohl verschwinden werden.

¹⁾ In unserer früheren Mittheilung war durch ein Versehen der Schmelzpunkt des Platinsalzes zu 230° angegeben worden.