

nitrile überhaupt noch nicht dargestellt und sie scheinen auch durch die Chlorformreaction nicht gebildet zu werden. Wenigstens hat Hofmann<sup>1)</sup>, der das Isocyanäthylen bereits angekündigt hatte, dasselbe in späteren Abhandlungen nicht wieder erwähnt. — Freilich giebt Brieger weiter an, dass seine Base  $C_3H_{14}N_2$  bei der Destillation Di- und Trimethylamin abspalte, und wenn diese Beobachtung sich bestätigen sollte, so würde die Fäulnissbase sich wesentlich von dem Pentamethylendiamin unterscheiden. Ich halte es aber noch für möglich, dass das Trimethylamin aus beigemengtem Neurin stammt, dessen Auftreten bei der Fäulniss auch von Brieger erwiesen wurde.<sup>2)</sup>

Auch die Imine, deren Darstellungsmethode ich noch zu verbessern hoffe, umfassen eine Reihe wichtiger Körper: nicht nur Piperidin und Coniin sind dahin zu rechnen, auch das Pyrrol, das jüngst von Ciamician und Magnaghi dargestellte Pyrrolidin<sup>3)</sup> und vielleicht das Spermin gehören dahin, wenn letzteres nicht etwa ein Diamin ist. Das Pyrrolidin und seine Derivate werden sich voraussichtlich aus den Imiden durch Reduction gewinnen lassen und es sind schon Versuche im Gang, das Pyrrolidin aus Succinimid darzustellen.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass es mittelst der hier angegebenen Reductionsmethode wahrscheinlich gelingen wird, alle Cyanüre in Amidverbindungen zu verwandeln und dass ich auch in dieser Richtung meine Versuche fortzusetzen gedenke.

Bei dieser Arbeit wurde ich durch meinen Assistenten Dr. Laun unterstützt, dem ich für seinen Eifer und seine Ausdauer hiermit meinen besten Dank ausspreche.

### 576. A. Ladenburg: Ueber Aethylpyridine und Aethylpiperidine.

(Eingegangen am 12. November.)

Schon vor längerer Zeit habe ich über die aus Pyridinjodäthyl durch Erhitzen auf  $290^\circ$  entstehenden Producte eine vorläufige Mittheilung gemacht, die ich berichtigen (vergl. diese Berichte XVIII, 1588) und ergänzen möchte.

Ich habe jetzt 3 Basen isolirt, welche bei dieser Reaction entstehen, nämlich: 1)  $\alpha$ -Aethylpyridin, 2)  $\gamma$ -Aethylpyridin, 3)  $\alpha$ - $\gamma$ -Diäthylpyridin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 666.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 515 und 1137.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2079.

1.  $\alpha$ -Aethylpyridin.

Diese Base bildet das Hauptproduct der Reaction, und wenn man, wie jetzt geschehen, mit grösseren Quantitäten Substanz arbeitet (es waren etwa 100 g dieser Base gewonnen worden), so erhält man durch Fractioniren diese Base nahezu rein.

Der Siedepunkt liegt bei  $150^{\circ}$  (früher  $152^{\circ}$  angegeben). Ihr Platinsalz schmilzt bei  $168-170^{\circ}$  und ist in Wasser leicht löslich. Das Chlorhydrat bildet mit Pikrinsäure einen öligen Niederschlag, der rasch krystallisirt und nach dem Umkrystallisiren bei etwa  $110^{\circ}$  schmilzt, mit weinsaurem Ammoniak entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol in schönen Krystallen gewonnen wird, mit molybdän-saurem Ammoniak entsteht ein schwerer, schwach krystallinischer Niederschlag, mit Ferrocyankalium entsteht kein Niederschlag.

Die Analyse der Base ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_9N$
C	78.79	78.51 pCt.
H	8.62	8.42 »

Die Analysen des Platin- und Golddoppelsalzes sind früher schon angegeben (diese Berichte XVI, 2061).

Bei der Oxydation dieser Base, die in üblicher Weise ausgeführt wurde, erhielt ich unter Anwendung von 4 g Base 3.5 g picolinsaures und 0.5 g isonicotinsaures Kupfer; daraus könnte man schliessen, dass die Base noch durch 12 pCt. der  $\gamma$ -Verbindung verunreinigt gewesen ist. Ich glaube aber, dass das Verhältniss in der That viel günstiger war, da die Oxydation der  $\gamma$ -Base viel normaler verläuft als die der  $\alpha$ -Verbindung. Habe ich doch früher bei der Oxydation dieser Base nur Isonicotinsäure und gar keine Picolinsäure erhalten! (l. c.) Dies mag allerdings theilweise dem Umstande zuzuschreiben sein, dass die Base weit mehr der  $\gamma$ -Verbindung beigemischt enthielt, ferner habe ich damals verhältnissmässig weniger Oxydationsmittel angewandt, und ein Theil der  $\alpha$ -Base ist dadurch der Oxydation entgangen, schliesslich ist auch der Umstand zu berücksichtigen, dass bei Gegenwart von viel isonicotinsaurem Kupfer das picolinsäure Kupfer durch heisses Wasser nicht entzogen werden kann, was schon Weidel hervorgehoben hat, aber der Versuch wird doch nur dann verständlich, wenn man annimmt, die  $\alpha$ -Base werde viel leichter verbrannt, als die  $\gamma$ -Base.

Zur vollständigen Identificirung der oben erwähnten Kupfersalze wurden dieselben durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säuren durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Picolinsäure zeigte dann den Schmelzpunkt  $135-137^{\circ}$ , die Isonicotinsäure den Schmelzpunkt  $304^{\circ}$ . Von der ersteren wurde noch eine Verbrennung ausgeführt, welche folgende Resultate gab:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2059.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_5NO_2$
C	58.33	58.54 pCt.
H	4.16	4.06 »

Bei der Reduction des  $\alpha$ -Aethylpyridins mit Natrium und Alkohol wurde das  $\alpha$ -Aethylpiperidin erhalten, welches schon früher<sup>1)</sup>, aber irrthümlich als  $\gamma$ -Aethylpiperidin, beschrieben wurde. Der dort gegebenen Beschreibung habe ich nur das specifische Gewicht der Base, das bei 0° zu 0.8674, den Schmelzpunkt des Platinsalzes, der zu 178° gefunden wurde, und dessen Analyse hinzuzufügen. Diese gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_9[C_2H_5]NHHCl)_2PtCl_4$
C	26.11	26.42 pCt.
H	4.96	5.04 »

Eine weitere Untersuchung der Derivate dieser Base, von der mir grössere Mengen zur Verfügung stehen, ist im Gange.

## 2. $\gamma$ -Aethylpyridin.

Von dieser Base findet sich etwa halb so viel als von der entsprechenden  $\alpha$ -Verbindung in dem Reactionsgemisch. Schon aus diesem Grunde führt die Fractionirung allein hier zu einem weit weniger günstigen Resultat. Die Fraction 165—170° enthält noch ziemlich viel  $\alpha$ -Base. Die reine  $\gamma$ -Base kann aber daraus verhältnissmässig leicht abgeschieden werden, da fast alle ihre Salze weit schwerer löslich sind als die entsprechenden  $\alpha$ -Verbindungen. Zur Trennung eignen sich namentlich die Platinsalze und die Ferrocyanate. Die erste Methode führt zu reinerem Product, bedingt aber grösseren Verlust, es wurde daher meist die zweite gewählt, und das so gewonnene Product im gegebenen Fall noch in Platinsalz verwandelt und dieses umkrystallisirt.

Zur Reinigung mittelst des Ferrocyanats wird die stark salzsaure Lösung der Base mit einer concentrirten Blutlaugensalzlösung (1 Theil Salz in 3 Theilen Wasser) so lange versetzt als noch ein Niederschlag entsteht und dieser an der Pumpe abgesaugt. Der Niederschlag wurde dann mit Kali zerlegt und so die Base regenerirt.

Das  $\gamma$ -Aethylpyridin ist eine widrigriechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 164—166°. Das specifische Gewicht bei 0° ist 0.9522, dasselbe bei 20°: 0.9358.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_7H_9N$
C	78.34	78.46	78.50 pCt.
H	8.96	8.79	8.42 »
N	—	12.95	13.08 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 388.

In seinen Reactionen gleicht es dem  $\alpha$ -Aethylpyridin, nur liefert es in salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium einen Niederschlag, was bei der  $\alpha$ -Verbindung nicht der Fall ist.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser schwer löslich und lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Es wird so in gut ausgebildeten Tafeln vom Schmelzpunkt 208° gewonnen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$
C	27.07	26.98 pCt.
H	3.76	3.21 »

Das Goldsalz bildet schöne, goldgelbe glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 138°. Das Pikrat bildet dünne gelbe Nadeln, die bei 163° schmelzen.

Zur Oxydation wurde eine durch das Platinsalz gereinigte und aus diesem wieder abgeschiedene Base benutzt. Dieselbe lieferte kein in Wasser lösliches Kupfersalz. Die durch  $H_2S$  abgeschiedene Säure war in Wasser schwer löslich und schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 303°. Es war also nur Isonicotinsäure entstanden.

Die Reduction des  $\gamma$ -Aethylpyridins mittelst Natrium und Alkohol verläuft lange nicht so günstig, wie die der  $\alpha$ -Verbindung. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, gelangt man zum Ziel, und zur vollständigen Reduction muss das Verfahren bisweilen wiederholt werden. Dazu kommt, dass das Chlorhydrat dieser Base nicht luftbeständig ist und daher durch Abpressen nicht gereinigt werden kann, während andererseits die Verwandlung in Nitrosamin sehr grosse Verluste bedingt und doch kein reines Product liefert.

Die durch möglichst vollständige Reduction gewonnene Base ward daher durch Fractioniren gereinigt. Der Siedepunkt liegt bei 156—158°. Der Geruch ist unangenehm und an Piperidin erinnernd. In Wasser ist die Base wenig löslich und zwar in kaltem leichter als in heissem. Ihr specifisches Gewicht bei 0° beträgt 0.8759. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N$
C	74.19	74.33 pCt.
H	13.28	13.27 »

Das Platinsalz krystallisirt in gelben Blättchen, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und ward aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 173—174°. Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	30.66	30.62 pCt.

Das Goldsalz fällt erst ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schöne goldgelbe Blätter, die bei 105° schmelzen. Die Goldbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NAuCl_4H$
Au	43.55	43.44 pCt.

Auch die Abkömmlinge dieser Base sollen später mit Rücksicht auf eine Synthese des Tropicins weiter studirt werden.

Hier möge noch eine Zusammenstellung der bisher bekannten monalkylieren Pyridine und Piperidine Platz finden.

## Pyridinreihe.

	$\alpha$		$\beta$		$\gamma$	
	dargestellt von	Siedepunkt	dargestellt von	Siedepunkt	dargestellt von	Siedepunkt
Methyl- verbindung	Weidel	129° (Lange)	Baeyer	142—144° (Hesekiel)	Behr- mann und Hofmann	142—144°
Aethyl- verbindung	Laden- burg	150°	Williams	166° (Wischne- gradsky)	Laden- burg	165—167°
Propyl- verbindung	Hofmann	166—168°	?	?	?	?
Isopropyl- verbindung	Laden- burg	158—159°	?	?	Laden- burg	177—178°

## Piperidinreihe.

Methyl- verbindung	Laden- burg und Roth	118—119°	Hesekiel	124—125°	?	?
Aethyl- verbindung	Laden- burg	142—145°	Wischne- gradsky	?	Laden- burg	156—158°
Propyl- verbindung	Giesecke	166—166.5° (Laden- burg)	?	?	?	?
Isopropyl- verbindung	Laden- burg	159.5—160°	?	?	Laden- burg	?

Bemerkenswerth ist in der Reihe der Pyridinverbindungen die bei 2 Gliedern beobachtete Uebereinstimmung der Siedepunkte zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Verbindungen und ferner die grosse Siedepunktsdifferenz zwischen entsprechenden Pyridin- und Piperidinderivaten in den ersten Gliedern, die bei den höhern Gliedern wenigstens in der  $\alpha$ -Reihe völlig verschwindet.

### 3. $\alpha$ - $\gamma$ -Diäthylpyridin.

Diese Base entsteht beim Erhitzen des Pyridinäthylumjodürs nur in sehr kleiner Menge und kann aus dem Reaktionsgemisch nur beim Arbeiten mit grösseren Mengen durch Fractioniren isolirt werden. Dass die so gewonnene Base rein war, will ich nicht behaupten, vielleicht war sie noch mit einer isomeren Verbindung gemengt.

Der Siedepunkt der Base liegt bei 187—188°. Sie ist in Wasser schwer löslich und besitzt einen unangenehmen Geruch. Die Dampfdichtebestimmung führte zum Molekulargewicht 138.9, während die Formel  $C_9H_{13}N$ : 135 verlangt. Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}N$
C	79.61	80.0 pCt.
H	9.72	9.63 »

Die Constitution der Base ward durch deren Oxydation festgestellt, welche in üblicher Weise durch Kaliumpermanganat vorgenommen wurde. Zur Reinigung der entstandenen Säure erwies sich das Kupfersalz als unzuweckmässig, da dasselbe in überschüssigem Kupferacetat sehr leicht löslich ist. Es wurde deshalb das bei der Oxydation gewonnene Kaliumsalz in Silbersalz übergeführt, das einen schleimigen voluminösen Niederschlag bildet, der nach vollständigem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. So erhielt ich verhältnissmässig ansehnliche Mengen einer krystallinischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Säure, die zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 235° gewonnen wurden. Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure führte zur Formel einer Pyridindicarbonsäure.

	Gefunden	Ber. f. $C_7H_5NO_4$
C	50.01	50.29 pCt.
H	3.54	3.00 »

Die an der Luft getrocknete Säure enthält noch 1 Molekül Krystallwasser; was sie bei 110° vollständig abgiebt:

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	10.13	9.75 pCt.

Die trockne Säure wird beim Befeuchten mit Eisensulfatlösung blutroth, ihre wässrige Lösung durch dasselbe Reagenz gelbroth ge-

färbt. So lange sie feucht und namentlich nicht ganz rein ist, färbt sie das Papier roth. Ihre wässrige, warme Lösung wird durch Bleiacetat krystallinisch in Nadeln gefällt, während die neutrale Ammonsalzlösung der Säure mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  und Bleiacetat amorph gefällt wird. Das aus saurer Lösung entstehende Bleisalz ist also wahrscheinlich ein saures Salz. Das neutrale Ammonsalz lässt sich in hübschen Krystallen erhalten. Beim Erhitzen der trocknen Säure sublimirt eine andere Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt ( $300^\circ$ ) als Isonicotinsäure erkennen liess.

Danach kann man wohl nicht bezweifeln, dass die durch Oxydation entstandene Dicarbonsäure mit der von Roth und mir kürzlich beschriebenen  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidinsäure<sup>1)</sup>, also auch mit Weidel und Herzig's Lutidinsäure und mit Böttinger's Pyridindicarbonsäure identisch ist. Durch die inzwischen gemachten Beobachtungen von Voigt<sup>2)</sup> ist die Identität jener 3 Säuren, die damals schon behauptet wurde, nur wahrscheinlicher geworden.

Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der eifrigen und dankenswerthen Unterstützung des Hrn. Dr. Laun zu erfreuen.

### 577. A. Ladenburg: Einfache Methode zur Ortsbestimmung in der Pyridinreihe.

(Eingegangen am 12. November.)

Die einzige bisher bekannte Methode der Ortsbestimmung von Pyridinabkömmlingen, welche bekanntlich von Skraup aufgefunden wurde, eignet sich für Vorlesungszwecke deshalb nicht, weil sie einige complicirte Bildungen von Chinolinderivaten zur Grundlage hat, welche in einer Vorlesung offenbar erst viel später behandelt werden können. Ich glaube daher hier eine andere einfache Methode mittheilen zu dürfen, wenn auch einzelne der Schlüsse nicht immer den wünschenswerthen Grad von Sicherheit besitzen. Da sich die Resultate mit denen von Skraup decken, so glaube ich sie immerhin für den genannten Zweck empfehlen zu dürfen.

Unter den bisher bekannten 5 Pyridindicarbonsäuren<sup>3)</sup> existirt nur eine, die Cinchomeronsäure, welche beim Erhitzen 2 Monocarbonsäuren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 916.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 54.

<sup>3)</sup> Zu Hantzsch's Ansicht der Identität von Isoninchomeronsäure mit  $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure kann ich mich vorläufig noch nicht bekennen.