

672. Otto Lange: Ueber  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem neuen chem. Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 28. December.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich zunächst das im animalischen Theer vorkommende  $\alpha$ -Picolin einer näheren Untersuchung unterzogen und nach einer bequemen Methode, dasselbe aus dem Theer leicht isoliren zu können, gesucht. Weidel, dem wir die ersten genaueren Mittheilungen über das  $\alpha$ -Picolin und andere im animalischen Theer vorkommenden Pyridinbasen verdanken, hat die Isolirung des  $\alpha$ -Picolins und besonders die Trennung dieser Base vom  $\beta$ -Picolin mittelst der Platindoppelsalze vollzogen<sup>1)</sup>. Im Laufe meiner Untersuchung bin ich jedoch zu dem Resultate gelangt, dass eine vollständige Trennung dieser beiden Basen auf obigem Wege wohl kaum zu erreichen ist. Das Platindoppelsalz des  $\alpha$ -Picolins ist, wie ich gefunden habe, bei Weitem nicht so schwer löslich, wie Weidel angiebt, und nach Untersuchungen von Hesekiel<sup>2)</sup> fällt das Platindoppelsalz des  $\beta$ -Picolins auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base sofort als Niederschlag aus. Vielleicht hat das Picolin von Weidel sehr viel  $\beta$ -Picolin enthalten, so dass dieses, welches bekanntlich durch Fractioniren nicht von  $\alpha$ -Picolin getrennt werden kann, auf Zusatz von Platinchlorid zu der sauren Lösung des ungefährr bei 133° siedenden Theiles des Basengemisches mit dem  $\alpha$ -Picolin ausgefallen ist. Hierauf lässt sich vielleicht die scheinbare Schwerlöslichkeit des Platindoppelsalzes von  $\alpha$ -Picolin, die Weidel angiebt, zurückführen. Uebrigens sind genauere Löslichkeitsbestimmungen der Platindoppelsalze von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin im hiesigen Laboratorium im Gange.

Ich habe das  $\alpha$ -Picolin des animalischen Theeres mittelst des Quecksilberdoppelsalzes isolirt. Rohes, käufliches Picolin wurde wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen, worauf die dem von Weidel angegebenen Siedepunkte des  $\alpha$ -Picolins möglichst nahe liegenden Fractionen mit Quecksilberchloridlösung behandelt wurden. Quecksilberchlorid erzeugt in den mit Salzsäure angesäuerten, verschiedenen Fractionen des Picolins Niederschläge von gänzlich verschiedenem Aussehen. Hr. Dr. C. F. Roth, welcher obige Fällungen in den verschiedenen Fractionen im letzten Jahre genauer untersucht hat, war so gütig, mir seine Erfahrungen auf diesem Gebiete mitzutheilen, und möchte ich genanntem Herrn dafür auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Das Quecksilbersalz des  $\alpha$ -Picolins lässt sich aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2008.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3093.

den Fractionen 128—130°, 130—133°, 133—136° bei geeigneter Behandlung derselben sofort in fast reinem Zustande erhalten. Es scheidet sich allmählich in mikrokrystallinischem Zustande aus, ist in kaltem Wasser schwer löslich, sehr leicht dagegen in heissem. Aus Wasser umkrystallisirt erhält man es in prachtvollen, derben Krystallblättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 154—155°.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0.2330 g 0.1132 g Kohlensäure und 0.0336 g Wasser.

Ferner gaben 0.5492 g 0.3794 g Schwefelquecksilber.

Ber. für $C_6H_7N.HCl.2HgCl_2$	Gefunden
C 10.73	10.88 pCt.
H 1.19	1.34 »
Hg 59.61	59.55 »

Dieses Salz wurde in grösseren Mengen dargestellt, und dann, um die reine Base zu erhalten, mit Kalilauge zerlegt. Bei der Destillation ging die Base mit den ersten Wasserdämpfen über. Sie wurde aus der wässerigen Lösung durch Kaliumhydrat abgeschieden und dann über festem Kaliumhydrat mehrere Tage lang gut getrocknet. Bei der nachfolgenden Destillation ging eine minimale Menge unter 129° über, der ganze Rest sott glatt bei 129—130°. Es war dies überraschend, da Weidel den Siedepunkt des  $\alpha$ -Picolins zu 133.9° angiebt (l. c.).

Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Resultate (I. mit 0.1354 g, II. mit 0.1476 g, III. mit 0.1296 g ausgeführt):

	Gefunden			Ber. für $C_6H_7N$
	I.	II.	III.	
C	77.44	77.12	77.59	77.42 pCt.
H	— 1)	7.81	7.79	7.53 »

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0.2544 g Base bei 16° und einem Barometerstande von 756.4 mm 34.0 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_7N$	Gefunden
N	15.05	15.50 pCt.

Die Dampfdichte, nach der Hofmann'schen Methode in Anilindampf ausgeführt, ergab:

Gefunden	Ber. für $C_6H_7N$
91.5	93.00

Das spezifische Gewicht des  $\alpha$ -Picolins bei 0°, bezogen auf Wasser von +4°, fand ich = 0.96559, während Weidel für dasselbe unter den nämlichen Verhältnissen 0.96161 angiebt.

1) Vor der Wägung zerbrach das Chlorcalciumrohr.

Das Platindoppelsalz des  $\alpha$ -Picolins ist nicht schwer löslich in Wasser. Es schmilzt bei  $178^{\circ}$ , krystallisirt aus wässriger Lösung nach mehrtägigem Stehen im Vacuum in gut ausgebildeten, kleinen Krystallen.

0.1875 g gaben 0.6129 g Platin.

Ber. für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 32.98	32.69 pCt.

Das Goldsalz,  $C_6H_7N, HCl, AuCl_3$ , ist in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in kleinen Nadeln. Es schmilzt bei  $167-168^{\circ}$ .

Das Pikrat,  $C_6H_7N, C_6H_2(NO_2)_3OH$ , ebenfalls ziemlich leicht löslich in Wasser, krystallisirt in Nadeln. Schmelzpunkt  $165^{\circ}$ .

0.1954 g gaben 0.3208 g Kohlensäure und 0.0598 g Wasser.

Ber. für $C_6H_7N, C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
C 44.72	44.71 pCt.
H 3.10	3.34 »

Um zum  $\gamma$ -Picolin zu gelangen, bediente ich mich der von Hrn. Prof. Ladenburg angegebenen allgemeinen Methode zur Darstellung von alkylsubstituirten Pyridinbasen, der Zersetzung von Pyridinalkylhaloïden bei sehr hoher Temperatur. Ich erhitzte das Additionsproduct von Jodmethyl und Pyridin in geschlossenen Röhren eine Stunde lang auf  $290-300^{\circ}$ , und erhielt durch Destillation des Endproductes mit Kaliumhydrat eine Rohbase, aus welcher ich, wie zu erwarten war,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolin isoliren konnte.

Pyridin und Jodmethyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst heftig auf einander ein. Das Reactionsproduct ist ein fester, sehr harter Körper von hellgelber Farbe, der aus der Luft begierig Wasser anzieht. Um die Zusammensetzung zu erfahren, wurde ein gewisses Quantum mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, bis eine vom Niederschlage abfiltrirte Probe keine Reaction auf Jod mehr zeigte. Dann wurde abfiltrirt, die Lösung des entstandenen Pyridinmethylchlorids auf dem Wasserbade eingeeengt. Sie bildet verschiedene Salze, von denen nur das Platindoppelsalz genauer untersucht wurde. Es ist unlöslich in Aetheralkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei  $202-203^{\circ}$ , bei welcher Temperatur Zersetzung einzutreten scheint.

0.1210 g gaben 0.0398 g Platin.

Ber. für $(C_5H_5N.CH_2Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 32.98	32.85 pCt.

Quecksilberchlorid giebt mit Pyridinmethylchlorid einen voluminösen Niederschlag.

Auf Zusatz von einer Lösung von Jod in Jodkalium fiel ein Perjodid ölig aus, es erstarrte auch nicht nach tagelangem Stehen.

## Darstellung der Rohbase.

Das durch einstündiges Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 290° erhaltene Product wurde mit Kaliumhydrat destillirt, die übergehende Base aus der wässrigen Lösung durch Kaliumhydrat abgeschieden, über Kaliumhydrat getrocknet und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Es zeigte sich, dass ein sehr grosser Theil aus regenerirtem Pyridin bestand; der Rest sott etwa zwischen 120 und 160°. Durch ungemein häufiges Fractioniren gelang es, den über 120° siedenden Theil in zwei Hälften zu zerlegen, von denen die niedrig siedende grösstentheils bei 127—134° übergang, die höher siedende bei etwa 142—150°. Der zwischen beiden liegende Theil, 134—142°, verschwand fast vollständig; dagegen blieb ein sehr kleiner Theil, der zwischen 150 und 160° sott.

In der Fraction 127—134° konnte ich a priori das  $\alpha$ -Picolin vermuthen, und gelang es mir auch, letzteres durch sein charakteristisches Quecksilberdoppelsalz nachzuweisen. Letzteres schmolz glatt bei 154°.

0.6184 g gaben 0.4268 g Schwefelquecksilber.

Ber. für $C_6H_7N.HCl.2HgCl_2$	Gefunden
Hg 59.61	59.47 pCt.

Ein weiterer Beweis dafür, dass diese Fraction fast reines  $\alpha$ -Picolin war, welches höchstens durch etwas Pyridin verunreinigt sein konnte, wurde durch directe Oxydation der Fraction mit Kaliumpermanganat geliefert. Ich erhielt im Verlaufe derselben nur das äusserst charakteristische, glänzend blau violette Kupfersalz, welches die Picolinsäure kennzeichnet und aus welchem die freie, bei 135—137° schmelzende Säure abgeschieden werden konnte. Von einer weiteren Untersuchung dieser Fraction, von welcher sich ungefähr doppelt so viel gebildet hatte, als wie von der höher siedenden, wurde Abstand genommen.

Von der höher siedenden Fraction, 142—150°, konnte ich annehmen, dass sie vorzugsweise das  $\gamma$ -Picolin enthalte, denn nach Behrmann und Hofmann<sup>1)</sup> siedet das  $\gamma$ -Picolin bei 142—144°. Diese Fraction wurde deshalb wiederholt für sich destillirt und in einen grösseren, von 142—145° siedenden Theil, und einen über 145° siedenden zerlegt. Durch Fällung des ersten Theiles mit Platinchlorid erhielt ich ein schwer lösliches Platinsalz, welches ohne Zweifel identisch ist mit dem von Hofmann und Behrmann erhaltenen Platinsalz des  $\gamma$ -Picolins.

Die Analyse ergab: 0.2541 g gaben 0.0838 g Platin. Ferner: 0.1747 g gaben 0.1570 g Kohlensäure und 0.0464 g Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2698.

Ber. für $(C_6H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
H	2.69	2.96 pCt.
C	24.23	24.50 »
Pt	32.98	32.59 »

Das Salz liess sich aus heissem Wasser gut umkrystallisiren und schmolz dann bei 225—226°.

Auch aus der Fraction 145—150° konnte ich mit Platinchlorid dasselbe Salz fällen. Die Analyse ergab: 0.1718 g lieferten 0.0564 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.98	32.82 pCt.

Das Salz wurde in grösserer Menge dargestellt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und dann aus dem Filtrat die Base durch Kaliumhydrat abgeschieden, überdestillirt und über Kaliumhydrat getrocknet. Bei der Destillation sott sie dann bei 144—145°.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0.1808 g 0.5168 g Kohlensäure und 0.1308 g Wasser, ferner 0.1524 g 0.4314 g Kohlensäure und 0.1104 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_7N$	Gefunden	
		I.	II.
C	77.42	77.55	77.25 pCt.
H	7.53	8.03	8.03 »

Ferner lieferten 0.1696 g Base bei 7° und einem Barometerstand von 771.0 mm 21.2 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_7N$	Gefunden
N	15.05	15.09 pCt.

Das spezifische Gewicht der Base, bei 0° bezogen auf Wasser von +4° fand ich = 0.9708.

Der Beweis dafür, dass die Methylgruppe dieses Picolins in der  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoff stehe, wurde erbracht durch die Oxydation. Hierbei erhielt ich nur ein in Wasser unlösliches Kupfersalz, und die hieraus abgeschiedene Säure schmolz, einmal umkrystallisirt, bei 306—307°, war also reine Isonicotinsäure.

Die Salze des  $\gamma$ -Picolins sind alle in Wasser mehr oder weniger schwer löslich. Ich bediente mich deshalb zur Darstellung derselben direct der Fraction 142—145°.

Das Goldsalz krystallisirt in hübschen, quer gestreiften Blättern und schmilzt bei 205°.

0.1056 g lieferten 0.0650 g Kohlensäure und 0.0224 g Wasser.

Für  $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ :

	Berechnet	Gefunden
C	16.69	16.79 pCt.
H	1.85	2.35 »

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in blendend weissen, langen, derben Nadeln. Auch nach dreimaligem Umkrystallisiren sinterte es von  $130^{\circ}$  an zusammen und schmolz bei  $136-138^{\circ}$ .

0.1648 g lieferten 0.0196 g Wasser und 0.0650 g Kohlensäure.

Für  $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ :

	Berechnet	Gefunden
C	10.73	10.69 pCt.
H	1.19	1.35 »

Das Pikrat krystallisirt in prachtvollen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt  $156-157^{\circ}$ .

0.144 g lieferten bei  $10^{\circ}$  und 765.5 mm Druck 21.2 ccm Stickstoff.

Für  $C_6H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

	Berechnet	Gefunden
N	17.39	17.85 pCt.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich in der Fraction  $150-160^{\circ}$  der Rohbase, von der mir leider nur sehr wenig zur Verfügung stand, mit einiger Sicherheit das  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin nachweisen konnte. Wenigstens erhielt ich durch Behandlung derselben mit Quecksilberchlorid und oftmaliges Umkrystallisiren schliesslich ein hübsches, in seideglänzenden, langen Nadeln krystallisirendes Salz, welches glatt bei  $130^{\circ}$  schmolz, also identisch zu sein scheint mit dem von Ladenburg und Roth <sup>1)</sup> dargestellten Quecksilbersalz des  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidins.

Kiel, 23. December 1885.

### 673. Hugo Erdmann: Ueber Benzallävulinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 28. December.)

Benzaldehyd, reine, krystallisirte Lävulinsäure und frisch geschmolzenes Natriumacetat wirken beim Erhitzen auf einander ein. Das Reactionsproduct enthält in beträchtlicher Menge eine Säure, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren in kleinen, weissen, compacten Kryställchen erhalten wird. Dieselben zeigen die Zusammensetzung einer Benzallävulinsäure,  $C_{12}H_{12}O_3$ , aber noch keinen ganz constanten Schmelzpunkt ( $120-125^{\circ}$ ). Zur Reinigung der Säure wird sich das gut krystallisirende Baryumsalz, vielleicht auch das unlösliche Bleisalz eignen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII. 913.