

81. C. F. Roth: Pyridincondensation.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor nahezu drei Jahren beschäftigte ich mich mit Pyridincondensation, verliess dieses Thema jedoch, um zu den Arbeiten über Lutidin überzugehen. Damals hatte ich durch Pikrinsäure eine Base aus dem Condensationsproducte isolirt und dieselbe als ein Dipyridyl erkannt. Die interessanten Arbeiten von Skraup und Weidel über Dipyridyle liessen mich auf jene Arbeit von mir zurückkommen.

Leitet man Pyridin langsam durch rothglühende Glasröhren, so erhält man ein dickflüssiges, schwarzbraunes Oel von eigenthümlichem Geruch. Ein Theil des Pyridins wird zu Kohle verbrannt, die sich in glänzenden Krusten an die innere Röhrenwandung anlegt; ein anderer Theil bildet gasige Producte, namentlich Cyan.

Durch Fractioniren lässt sich aus diesem öligen Rohproducte kein einheitlicher Körper isoliren. Im Vacuum bei 35 mm Druck lassen sich drei grössere Fractionen trennen. Bis 240° steigt das Thermometer stetig; es destillirt ein hellgelbes, dünnflüssiges Oel, in welchem sich wenige glänzende Kryställchen abscheiden. Auch im Kühlrohr scheiden sich derartige Kryställchen ab. Zwischen 240—250° steigt das Thermometer langsam; das Destillat ist ein gelbes, dickflüssiges Oel. Von 250—300° steigt das Thermometer rasch; im Kolben bleibt eine zähe, bald erhärtende, schwarze Masse zurück.

Die mittlere Fraction 240—250° wurde bearbeitet.

Das Destillat färbt sich in Berührung mit der Luft bald dunkler, endlich schwarz. Seine wässrige Lösung reagirt auf Lakmus nicht. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Mit Mineralsäuren bildet das Destillat Salze, die wegen ihrer sehr grossen Löslichkeit schwer krystallisirt zu erhalten sind. Die Base ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure färbt die Base sofort tief schwarzbraun. Nach kurzem Stehen scheidet sich in der Mutterlauge ein Krystallbrei ab. Diese Abscheidung wird durch grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure befördert. Die anhängende Mutterlauge wird mit absolutem Alkohol abgewaschen, in welchem das salzsaure Salz nur mässig leicht löslich ist. Man erhält ein schmutzig aussehendes Chlorhydrat, welches durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdunsten im Vacuum und Abpressen schliesslich nahezu farblos gewonnen wird. Es bildet derbe, glänzende, hygroscopische Nadeln. Seine wässrige Lösung reagirt sauer. Ein Stück Fliesspapier in eine solche Lösung getaucht, wird nach kurzer Zeit hochroth gefärbt.

Das Chlorhydrat scheint nicht unersetzt zu schmelzen. Erhitzt, färbt es sich gegen 190°, bei 200° sintert es zusammen und wird schwarz. Dabei findet Sublimation statt. Schon beim Trocknen des Salzes bei 100° tritt deutlicher Geruch nach Base auf; wahrscheinlich zersetzt sich das Salz beim Erwärmen in Säure und Base, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen.

Die Analyse des Chlorhydrats führte zu einem Dipyridyl.

0.2320 g Substanz lieferten 0.2821 g Chlorsilber, die 0.07032 g Chlor entsprechen.

Ber. für $C_{10}H_8N_2(HCl)_2$	Gefunden
Cl . 30.56	30.31 pCt.

Die Rohbase giebt mit Schwefelsäure ein sehr zerfliessliches Salz, welches nicht analysirt wurde.

Eine Lösung des Chlorhydrats der Rohbase erzeugt mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Platinchlorid schmutzig gefärbte Doppelsalze. Letzteres wurde zur Gewinnung reiner Base verwendet. Es ist in heissem, salzsäurehaltigen Wasser sehr schwer, in verdünnter Salzsäure leichter löslich. Wird nicht aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, so tritt theilweise Zersetzung ein. Später wurde dieser Uebelstand beseitigt, indem über die Rohbase eine Zeit lang heisse Wasserdämpfe geleitet wurden; nun fiel das Platindoppelsalz, auf Zusatz von Platinchlorid, aus der salzsauren Baselösung rein hellgelb aus.

Auf bekannte Weise wurde das Platindoppelsalz zerlegt und reine Base gewonnen. Die Base wird aus der kalischen Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten desselben als ein hellgelbes, dickflüssiges Oel erhalten; selbst nach langem Stehen hatte sie ihre gelbe Farbe beibehalten. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt sie keinen Geruch; erst beim Erwärmen tritt ihr eigenthümlicher aromatischer, angenehmer Geruch auf. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 280 bis 282°. Vor der Analyse wird die Base über geschmolzenem, kohlen-sauren Kali getrocknet.

0.1732 g Substanz gaben 0.4867 g Kohlensäure und 0.0868 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden
C 76.92	76.63 pCt.
H 5.12	5.56 »

Das Platindoppelsalz der reinen Base lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2456 g Substanz gaben 0.0846 g Platin.

Ber. für $C_{10}H_8N_2(HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 34.38	34.44 pOt.

Pikrinsäure erzeugt in schwach saurer Chlorhydratlösung der Base eine starke Trübung, die sich bald als glanzloser, krystallinischer Niederschlag zu Boden setzt. Das Pikrat ist in Wasser und Alkohol nicht schwer löslich. Aus heissem, absolutem Alkohol lässt es sich leicht und schön umkrystallisiren. Beim Erkalten fällt es in feinen, eng in einander verfilzten, matten, hellgelben Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 208° liegt. Beim Trocknen bei 100° tritt keinerlei Geruch nach Base auf.

Es bleibt vorläufig noch unentschieden, ob vorliegendes Dipyridyl mit einem der bis jetzt bekannten, von Skraup und Weidel gefundenen Dipyridyle identisch ist oder nicht. Mit der mir zu Gebote stehenden Menge Material liess sich diese Frage nicht entscheiden.

Das neue Dipyridyl hat mit dem einen oder anderen der bekannten Dipyridyle gewisse Eigenschaften gemein, weicht aber in anderen wiederum von denen des betreffenden Dipyridyls ab, so dass die Charakterisirung meines Dipyridyls vorbehalten bleiben muss.

Kiel, im Februar 1886.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Februar 1886, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.
