

Die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Beobachtung und jenen der Theorie ist eine befriedigende, wenn man in Betracht zieht, dass die untersuchten Substanzen nicht völlig rein waren und dass die Werthe für  $n$  und  $d$  nicht bei den jetzt als Norm angenommenen Bedingungen, also für die Sonnenlinie C und die Temperatur  $20^{\circ}$ , bestimmt wurden. Eine nochmalige Destillation der Ester wäre zwecklos gewesen, denn sie lieferte, wie die Analyse II des Monochloressigsäurebenzylesters beweist, kein reineres Product, weil eben eine Zersetzung hierbei nicht völlig zu vermeiden war.

Zwei Beziehungen ergeben sich auch aus den etwas rohen Werthen der Tabelle deutlich. Der Zuwachs der Molecularrefraction bei der Substitution von einem Wasserstoffatom durch ein Chloratom berechnet sich nach den älteren Atomrefractiveionswerthen zu 8.6 ( $\text{Cl} - \text{H} = 9.9 - 1.3$ ), nach den neueren zu 4.98 ( $\text{Cl} - \text{H} = 6.02 - 1.04$ ); die beobachteten Zunahmen der Molecularrefractionen stimmen damit sehr nahe überein. Sodann ist der Einfluss des Benzolkernes in diesen Estern auf ihr Refractiveionsvermögen unverkennbar und zwar in der von Brühl zuerst beobachteten Weise durch einen Zuwachs der Molecularrefraction von 6 bezw. 5.34 Einheiten, entsprechend drei Doppel- oder Aethylenbindungen des Kohlenstoffs.

Es ist neuerdings mehrfach hervorgehoben worden und auch die Resultate dieser Untersuchung sprechen dafür, dass die Bestimmung der optischen Constanten sowohl zur Charakterisirung der Körper als auch namentlich zur Entscheidung von Constitutionsfragen mehr herangezogen zu werden verdient, als dies thatsächlich bis jetzt der Fall ist.

#### 45. A. Ladenburg: Ueber $\gamma$ -Picolin und $\gamma$ -Pipecolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Neuerdings kommt von der Actienfabrik für Theerdestillation ein Lutidin in den Handel, welches ich einer näheren Untersuchung unterworfen habe, in der Hoffnung, darin ein neues Lutidin zu finden.

Die Rohbase siedet etwa von  $143 - 160^{\circ}$ . Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in der üblichen Weise konnte ich nur Nicotinsäure isoliren. Sie enthält daher wahrscheinlich  $\beta$ -Picolin.

Die Base wurde nun einer mehrfachen Fractionirung unterworfen und so in folgende Theile zerlegt:

143—147 $^{\circ}$ , 147—151 $^{\circ}$ , 151—155 $^{\circ}$  und 155—160 $^{\circ}$ .

Kleine Mengen gingen ausserdem unter  $143^{\circ}$  und höher als  $160^{\circ}$  über.

In der Fraction 155— $160^{\circ}$  musste ich das von Roth und mir isolirte  $\alpha\gamma$ -Lutidin vermuthen<sup>1)</sup>, und es ward auch unschwer nach der früher angegebenen Methode daraus isolirt: Die Base wurde in verdünnter und stark salzsaurer Lösung in das Quecksilberdoppelsalz verwandelt, welches daraus langsam in Nadeln auskrystallisirte. Dieses wurde von der Mutterlauge abgesaugt und aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Das so erhaltene homogen aussehende Quecksilberdoppelsalz zeigte nach dem Trocknen den Schmelzpunkt  $132^{\circ}$ , der sich durch Umkrystallisiren nicht mehr änderte.

Es lieferte durch Zerlegung mit Kali eine constant bei  $157^{\circ}$  siedende Base, deren Analyse auf die Formel eines Lutidins stimmt:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9N$
C	78.30	78.50 pCt.
H	8.60	8.41 »

Früher war für den Siedepunkt des  $\alpha\gamma$ -Lutidins  $157^{\circ}$ , für den Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes  $130^{\circ}$  angegeben werden. An der Identität der Base mit  $\alpha\gamma$ -Lutidin kann also kein Zweifel bleiben.

Ein anderes Lutidin konnte bisher aus dem Basengemisch nicht gewonnen werden, dagegen gelang es, freilich erst nach vielen Bemühungen,  $\gamma$ -Picolin daraus zu isoliren, dessen Eigenschaften noch immer nicht genau bekannt sind und dessen Reindarstellung mir seiner Reduction wegen wünschenswerth war.

Schulze (diese Berichte XX, 409) hat einige kurze Angaben über die Darstelluug von  $\gamma$ -Picolin aus Theer gemacht. Er scheint mit Hilfe des Quecksilbersalzes diese Base annähernd rein erhalten zu haben. Mir ist dies nicht gelungen, wahrscheinlich weil meine Rohbase sehr viel  $\beta$ -Picolin enthielt, das in dem Rohproduct von Schulze nicht vorhanden gewesen zu sein scheint.

Zur Isolirung des  $\gamma$ -Picolins wurde hauptsächlich die niedrigst siedende Fraction  $143$ — $147^{\circ}$  benutzt. Diese wurde in concentrirter Lösung in Platindoppelsalz verwandelt, das nach kurzer Zeit auskrystallisirte Salz abgesaugt und mit Aetheralkohol von überschüssigem Platinchlorid und Salzsäure befreit. Es wurde dann in soviel Wasser gelöst, dass eine 3-procentige Lösung entstand und diese mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei scheiden sich die Platino-salze des  $\beta$ - und  $\gamma$ -Picolins als in Wasser schwerlösliche gelbe, in Nadeln krystallisirende, Salze ab, während das Doppelsalz des Lutidins,

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

wie es scheint, nicht verändert wird. Man setzt das Kochen so lange fort, bis keine neue Ausscheidung mehr stattfindet, lässt erkalten und saugt die Platinverbindung ab.

Um sie wieder in Platinchloriddoppelsalz zu verwandeln, wird sie mit concentrirter Salzsäure übergossen und einige Zeit im Salzsäurestrom gekocht, bis sie vollständig in Lösung gegangen ist und sich auch beim Erkalten nichts mehr ausscheidet. Beim Eindampfen wird daraus ein Doppelsalz gewonnen, das ich für ein Gemenge von  $\beta$  und  $\gamma$ -Picolinplatinchlorid zu halten geneigt bin und das bei etwa  $190^{\circ}$  schmilzt. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren gewinnt man daraus nahezu reines  $\gamma$ -Picolinplatin vom Schmelzpunkt  $228^{\circ}$  1).

Dieses habe ich zur Darstellung der Base benutzt. Das Platin wurde in schwach erwärmter und stark saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem Filtrat die Base durch Destillation mit Kali abgeschieden.

Ueber die Eigenschaften des  $\gamma$ -Picolins sind bisher nur wenige Angaben gemacht worden, und zwar ausser von Schulze (s. o.) von Behrmann und Hofmann<sup>2)</sup> und von Lange<sup>3)</sup>. Ich kann diese Mittheilungen theils ergänzen, theils berichtigen.

Das  $\gamma$ -Picolin siedet bei  $142.5-144.5^{\circ}$  (corr.) (Behrmann und Hofmann gaben  $142-144^{\circ}$ , Lange  $145^{\circ}$ , Schulze  $144.5^{\circ}$  an). Das Platindoppelsalz schmilzt bei  $231^{\circ}$  unter Zersetzung, (nach Lange bei  $225-226^{\circ}$ ); das Goldsalz bildet sehr schön glänzende Prismen und zeigt den von Lange angegebenen Schmelzpunkt von  $205^{\circ}$ ; das Pikrat schmilzt bei  $167^{\circ}$  (nach Lange bei  $157^{\circ}$ ); das Quecksilberdoppelsalz bei  $128-129^{\circ}$  (nach Lange bei  $136^{\circ}$ ). Das specifische Gewicht der Base wurde bei  $0^{\circ}$  zu 0.9742 gefunden (Lange giebt 0.9708 an).

Die Analyse der Base gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7N$
C	77.45	77.42 pCt.
H	7.83	7.52 »

Eine Platinbestimmung des Doppelsalzes gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl$
Pt	32.67	32.68 pCt.

Bei der Oxydation, die nach Weidel mit Kaliumpermanganat ausgeführt wurde, entstand nur Isonicotinsäure.

1) Ich habe umsomehr darauf verzichtet, das  $\beta$ -Picolin aus den Laugen zu isoliren, da Stöhr sich die Darstellung des  $\beta$ -Picolins aus Thieröl vorbehalten hat.

2) Diese Berichte XVII, 2698.

3) Diese Berichte XVIII, 3439.

Da das  $\gamma$ -Pipicolin bislang unbekannt war, so wurde die Hauptmenge der erhaltenen Base zur Gewinnung der zugehörigen Piperidinbase benutzt.

Die Reduction nach meiner Methode mittelst Natrium und Alkohol gelingt sehr gut, wenn man in kochender Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Natrium arbeitet. Man erhält direct ein gut krystallisiertes Chlorhydrat, das nach dem Pressen ganz farblos und hart ist und nur wenig hygroskopisch zu sein scheint. Die daraus abgeschiedene Base, das  $\gamma$ -Pipicolin siedet fast vollständig bei 126.5—129° (corr). Die Analyse gab mit der Theorie gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N
C	72.90	72.73 pCt.
H	13.23	13.14 »

Die Base bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, die sehr hygroskopisch ist, an der Luft raucht, in Wasser leicht löslich ist und einen an Piperidin erinnernden Geruch besitzt. Die Dichtigkeit bei 0° ward zu 0.8674 gefunden. Daraus berechnet sich das Molecularvolum zu 114,1, während das Molecularvolum der entsprechenden Pyridinbase nach oben zu 95.4 gefunden wurde. Die Differenz ist 18.7, was der Horstmann'schen Regel<sup>1)</sup>, wonach für die Aufnahme von H<sub>2</sub> im Kern das Molecularvolum eine Zunahme von etwa 6 zeigt, ziemlich genau entspricht<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 766.

<sup>2)</sup> Auch in einigen andern im hiesigen Institut untersuchten Fällen findet die Horstmann'sche Regel annähernde Bestätigung, wie sich aus folgenden von Horstmann noch nicht berücksichtigten Beispielen ergibt:

- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| 1. Molecularvolum von $\alpha$ -Picolin: 96.3                          | } Diff. 18.8 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\alpha$ -Pipicolin: 115.1                                       |                                    |
| 2. Molecularvolum von $\alpha$ -Aethylpyridin: 112.0                   | } Diff. 18.3 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\alpha$ -Aethylpiperidin: 130.3                                 |                                    |
| 3. Molecularvolum von $\gamma$ -Aethylpyridin: 112.4                   | } Diff. 16.6 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\gamma$ -Aethylpiperidin: 129.0                                 |                                    |
| 4. Molecularvolum von $\alpha$ -Isopropylpyridin: 129.5                | } Diff. 17.0 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\alpha$ -Isopropylpiperidin: 146.5                              |                                    |
| 5. Molecularvolum von $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin: 112.6           | } Diff. 18.5 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\alpha\gamma$ -Dimethylpiperidin: 131.1                         |                                    |
| 6. Molecularvolum von $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin: 113.5          | } Diff. 19.5 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\alpha\alpha'$ -Dimethylpiperidin: 133.0                        |                                    |
| 7. Molecularvol. von $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -Aethylpyridin: 128.9  | } Diff. 17.9 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -Aethylpiperidin: 146.8               |                                    |
| 8. Molecularvol. von $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpyridin: 129.3 | } Diff. 19.2 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpiperidin: 148.5              |                                    |
| 9. Molecularvol. von $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpyridin: 129.4  | } Diff. 19.8 für 3H <sub>2</sub> . |
| » von $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpiperidin: 149.2               |                                    |

Das Chlorhydrat des  $\gamma$ -Pipicolins ist in Wasser sehr leicht löslich, lässt sich aber vollständig lufttrocken erhalten.

Das Platindoppelsalz  $C_6H_{13}NPtCl_6H_2$  ist in Wasser nur mässig löslich, so dass es aus nicht zu verdünnten Lösungen des Chlorhydrats durch Platinchlorid sofort krystallinisch ausfällt. Beim Umkrystallisiren erhält man es in schönen glänzenden Prismen, die bei  $203^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Die Platinbestimmung des nicht umkrystallisirten Salzes gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.98	32.36 pCt.

Das Goldsalz ist in Wasser schwer löslich, fällt sofort krystallinisch aus und wird nach dem Umkrystallisiren in gelben glanzlosen Nadeln erhalten, die bei  $125-127^\circ$  schmelzen.

Das Jodcadmiumdoppelsalz fällt ölig und krystallisirt erst nach einiger Zeit. Beim Umkrystallisiren wird es in weissen Blättern, die bei  $135^\circ$  schmelzen, aber schon einige Grade vorher zusammensintern, erhalten.

Sehr charakteristisch ist das Jodwismuthsalz, das sehr schwer löslich ist, ölig ausfällt, aber sehr rasch zu schönen, rothen, gut ausgebildeten Krystallen erstarrt. Zur näheren Untersuchung ist es seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht geeignet.

Das Perjodid fällt ölig, Pikrat und Quecksilberdoppelsalz krystallisiren aus verdünnten Lösungen langsam aus.

Auch bei dieser Arbeit wurde ich von meinem Assistenten Dr. Elbel unterstützt, dem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche.

10. Molecularvolum von  $\alpha$ -Picolin  $C_6H_{11}N$ : 110.2 }  
 » von  $\alpha$ -Picolin  $C_6H_7N$ : 96.3 } Diff. 13.9 für  $2H_2$

11. Molecularvolum von  $\alpha$ -Isopropylpyridin  $C_8H_{15}N$ : 139.5 }  
 » von  $\alpha$ -Isopropylpyridin  $C_8H_{11}N$ : 129.5 } Diff. 10 f.  $2H_2$ .

Ich habe neuerdings auch das specifische Gewicht von reinem, aus dem Quecksilbersalz abgetrennten Pyridin bestimmt, und dieses bei  $0^\circ$  gleich 1.0033 gefunden. Dadurch stellt sich die Differenz der Molecularvolumen zwischen Pyridin und Piperidin zu 17.8 und stimmt also weit besser als früher mit den sonst beobachteten Zahlen.