

Fassen wir die Resultate dieses letzten Versuches kurz zusammen, so ergibt sich, dass beim Hindurchleiten von Spartein durch ein dunkelrothglühendes Rohr Pyridin, γ -Picolin, sowie in geringer Menge eine hydrirte Base, Aethylen, Propylen, nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und Blausäure auftreten.

Für die Constitution des Sparteins ergibt sich aus den vorliegenden Untersuchungen zunächst, dass dieses Alkaloid ebenfalls ein Pyridinabkömmling ist. Da nun bei den verschiedenartigen Zersetzungen nur ganz einfache Pyridinbasen entstanden sind, auch aromatische Verbindungen nicht aufzufinden waren, ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass dem Sparteinmolekül zwei Pyridinkerne zu Grunde liegen, die vielleicht ähnlich wie beim Nicotin verkettet sein mögen. Die Unmöglichkeit, durch Oxydation zu Pyridincarbonsäuren¹⁾ zu gelangen, sowie die Thatsache, dass es nur gelingt, noch zwei Wasserstoffatome¹⁾ an das Sparteinmolekül zu addiren, weisen weiter darauf hin, dass hydrirte Kerne vorliegen. Von Seitenketten ist ferner nachgewiesen eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe; und eine Methylgruppe an einem Pyridinkerne in γ -Stellung. Eine Seitenkette mit drei Kohlenstoffatomen ist wahrscheinlich.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Kiel, im März 1888.

138. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Ueber ein Parvolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die von dem einen von uns²⁾ aufgefundenene Methode zur Darstellung von Pyridinbasen hat bisher nur zur Gewinnung des Aldehydcollidins Anwendung gefunden. Mit Leichtigkeit liessen sich grössere Mengen dieser Base durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Paraldehyd gewinnen. Es war anzunehmen, dass durch Anwendung eines höheren oder niederen Aldehyds entsprechende Homologe des Pyridins erhalten werden könnten. Zunächst wurde nun versucht, auf diese Weise das Parvolin darzustellen; statt Acetaldehydammoniak wurde

¹⁾ Felix Ahrens, diese Berichte XX, 2219.

²⁾ Diese Berichte XX, 444.

also Propionaldehydammoniak angewendet und dasselbe mit Paraldehyd im Verhältniss der Gleichung:



in Einschmelzröhren etwa 10 Stunden lang auf 210° erhitzt. Beim Oeffnen zeigen die Röhren keinen oder nur sehr geringen Druck. Das Reactionsproduct bildet eine dunkle, rothbraune, ölige Masse, welche auf dem bei der Reaction entstandenen Wasser als deutlich abgegrenzte Schicht schwimmt. Um aus demselben die Base zu erhalten, wurde der Röhreninhalt mit Wasserdampf destillirt, das wässerige Destillat mit Salzsäure stark sauer gemacht und bis zur Syrupsdicke eingengt. Das zurückbleibende salzsaure Salz wurde mit Kali zerlegt, die Base abgehoben und nach dem Trocknen mit Kali der fractionirten Destillation unterworfen. Aus 16 Röhren wurden auf diese Weise 75 g trockne Rohbase erhalten, die jedoch zum Theil aus Collidin und nicht näher untersuchten, niedriger siedenden Basen, sowie schwer zu entfernenden Kohlenwasserstoffen bestand.

Trotzdem nun die Destillation häufig wiederholt wurde, wollte es nicht gelingen, eine constant siedende Fraction abzuscheiden, welche den für das Parvolin vermutheten Siedepunkt von etwa 190° zeigte; der Versuch, das Parvolin durch Fractioniren aus dem Basengemisch zu isoliren, musste also aufgegeben werden. Es war daher von grossem Vortheil, dass in dem Quecksilberdoppelsalz eine Verbindung gefunden wurde, welche zur Reinigung der Base geeignet war.

Im Gegensatz zum Collidin bildet nämlich das Parvolin ein gut krystallisirendes, in kaltem Wasser beinahe unlösliches Quecksilberdoppelsalz.

Die Fractionen von 180° bis 200° wurden nun in dieses Salz übergeführt, nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war dasselbe vollständig rein, wie die wiederholten Schmelzpunktbestimmungen ergaben. Das so erhaltene Quecksilbersalz wurde durch Kali zerlegt und die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben; von dem wässerigen Destillat wurde die oben auf schwimmende Oelschicht abgehoben, mit Kali getrocknet und destillirt; dieselbe ging glatt bei 188° über.

Die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung bestätigten die Reinheit der vorliegenden Base:

| Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 80.00 | 79.86 | — pCt. |
| H | 9.63 | 9.84 | — „ |
| N | 10.37 | — | 10.33 „ |

Die Base bildet eine klare, wasserhelle, stark lichtbrechende, bewegliche Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen gänzlich unverändert bleibt; sie hat einen milden, angenehm süsslichen Geruch,

ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem; in vollständig trockenem Zustande reagirt sie nicht alkalisch, wohl aber in feuchtem.

Das spezifische Gewicht ist bei $0^{\circ} = 0.94185$,

bei $16^{\circ} = 0.92894$, bezogen auf

Wasser von $+4^{\circ}$.

Das Quecksilberdoppelsalz, welches, wie schon erwähnt, zur Reinigung der Base benutzt wurde, hat die Formel: $C_9H_{13}NHCl$, $3HgCl_2$; durch Umkrystallisiren ist es leicht zu reinigen und hat, bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 116° ; es bildet lange, glänzende, rein weisse, spiessige Nadeln, aus verdünnten Lösungen fällt es in kleinen, gut ausgebildeten Tafeln von rhombischem Typus. Elementaranalyse, Chlor- und Quecksilberbestimmung lieferten folgende Zahlen:

| Berechnet für $C_9H_{13}NHCl$, $3HgCl_2$ | Gefunden | | |
|--|----------|-------|---------|
| | I. | II. | III. |
| C 10.96 | 11.10 | — | — pCt. |
| H 1.42 | 1.66 | — | — » |
| Cl 25.17 | — | 24.91 | — » |
| Hg 60.97 | — | — | 60.73 » |

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 184° , ist leicht löslich in Wasser; aus concentrirter Lösung fällt es in spiessförmigen, blättrigen Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind, aus verdünnter Lösung in gut ausgebildeten, tafelförmigen, grossen Krystallen mit triklinem Typus, von der Farbe des Kaliumbichromates.

Elementaranalyse und Platinbestimmung ergaben:

| Berechnet für $(C_9H_{13}NHCl)_2 PtCl_4$ | Gefunden | |
|---|----------|---------|
| | I. | II. |
| C 31.83 | 31.61 | — pCt. |
| H 4.12 | 4.24 | — » |
| Pt 28.63 | — | 28.62 » |

Das Goldsalz schmilzt, über Schwefelsäure getrocknet, bei 86° bis 87° , ist leicht löslich in Wasser; es fällt zuerst ölig aus, die Oeltropfen erstarren nach längerem Stehen krystallinisch. Ist die Lösung mässig concentrirt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Gewirr zarter, glänzender Nadeln aus, dagegen aus sehr verdünnter Lösung äusserst dünne, rhombenförmige Flittern mit lebhaftem Glanz und citronengelber Farbe.

Das Pikrat hat den Schmelzpunkt 152° , ist sehr leicht löslich in Wasser, bildet zarte rhombische Blättchen mit lebhaftem Glanz.

Oxydation des Parvolins.

Um einen Einblick in die Constitution des Parvolins zu erhalten, wurde dasselbe der Oxydation mittels Kaliumpermanganat unterworfen. Das Oxydationsmittel wurde in 2procentiger Lösung angewendet und

die Base bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen; es ist sofort eine wenn auch nur geringe Reaction zu bemerken. Zugleich tritt ein unangenehmer, brennender Geruch auf, der immer schwächer wird, je weiter die Oxydation fortschreitet. Die Oxydation wurde durch Erwärmen im Wasserbade beschleunigt; nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen ist dieselbe beendet.

Nachdem das Manganhydroxyd entfernt war, wurde das Kalisalz der entstandenen Säure, welches in Alkohol unlöslich ist, durch Kupferacetat in das schwer lösliche Kupfersalz übergeführt. Dasselbe fällt erst beim Erwärmen vollständig aus und bildet ein schön himmelblaues, krystallinisches Pulver. Das Kupfersalz wurde mit Wasser aufgenommen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die so erhaltene Säure ist in kaltem wie in warmem Wasser schwer löslich; sie scheidet sich beim Einengen ihrer Lösung auf der Oberfläche krystallinisch aus, bildet kleine, dünne, rhombische Schüppchen und hat das Aussehen eines äusserst zarten, rein weissen, seideglänzenden Krystallpulvers. Der Schmelzpunkt liegt bei 225° . Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche auf eine Methylpyridindicarbonsäure stimmen:

| Berechnet | | Gefunden | |
|---------------------------|-------|----------|------------|
| für $C_5H_2NCH_3(COOH)_2$ | | I. | II. |
| C | 52.45 | 52.28 | 52.39 pCt. |
| H | 3.85 | 4.04 | 4.16 » |

Demnach muss das vorliegende Parvolin ein Dimethyläthylpyridin, also ein Trisubstitutionsproduct des Pyridins sein.

Es wurde nun weiter versucht, die drei Alkylgruppen der Base zu oxydiren, und auf diese Weise zu der dem Parvolin entsprechenden Tricarbonsäure zu gelangen. Bei der Oxydation wurde ganz analog wie vorher verfahren, nur wurde entsprechend mehr Oxydationsmittel verwandt. Das Kalisalz der neu entstandenen Säure ist ebenfalls unlöslich in Alkohol. Es hatte sich jedoch in geringer Menge noch eine andere Säure gebildet, deren Natur aber noch nicht aufgeklärt ist; das Kalisalz dieser Säure löst sich leicht in Alkohol und konnte auf diese Weise bequem entfernt werden.

Das Kalisalz der Tricarbonsäure wurde ebenfalls in das Kupfersalz übergeführt, aus kalter Lösung fällt es allmählich als grüner, krystallinischer Niederschlag, durch Erwärmen wird die Fällung beschleunigt, und der Niederschlag bekommt ein flockiges Aussehen. In Wasser ist dieses Kupfersalz so gut wie unlöslich. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wurde daraus eine Säure erhalten, die in heissem Wasser leicht, in kaltem nicht schwer löslich ist; bei hinreichender Concentration ihrer wässerigen Lösung scheidet sie sich in harten, kugeligen Krystallaggregaten aus; sie schmilzt unter Aufschäumen bei 318.7° (corr.). Die über Schwefelsäure getrocknete

Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen, dieselbe führte zu einer Säure von der Formel: $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-------------------------------|----------|------------|
| | für $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$ | I. | II. |
| C | 38.87 | 38.69 | 38.82 pCt. |
| H | 3.60 | 3.53 | 3.63 » |

Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt eine schön blutrothe Färbung, Eisenchlorid eine Gelbfärbung und schwefelsaures Kupfer giebt nach längerem Stehen einen blauen krystallinischen Niederschlag.

Die Resultate der Elementaranalysen entsprechen einer Pyridintricarbonsäure mit 2 Molekülen Krystallwasser; obgleich alle 6 möglichen Pyridintricarbonsäuren bekannt sind, ist es uns doch nicht gelungen, die neue Säure mit einer von diesen sicher zu identificiren. In ihrem ganzen Verhalten zeigt sie grosse Uebereinstimmung mit der Carbodinicotinsäure (α - β - β' -Stellung der Carboxylgruppen), welche von Jul. Weber¹⁾ beschrieben ist. Diese Säure soll bei 323^0 schmelzen, mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisiren und in kaltem Wasser schwer löslich sein. Die oben erwähnten Unterschiede zwischen unserer und der Weber'schen Säure gestatten vorläufig noch nicht, eine Identität dieser Säuren anzunehmen. In späteren Arbeiten werden wir Gelegenheit nehmen, in dieser Hinsicht Aufklärung zu schaffen.

139. Eug. Bamberger und W. Lodter: Zur Charakteristik partiell hydrirter aromatischer Substanzen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 2. März.)

Es fehlt an Methoden, um den chemischen Ort additioneller Wasserstoffatome in aromatischen Substanzen zu ermitteln; wer sich z. B. vor die Frage gestellt sieht, welche Kohlenstoffatome von den beim Hydriren des Naphtalins eintretenden Wasserstoffatomen aufgesucht werden, wird um ein Mittel verlegen sein, dieses Problem auf experimentellem Wege zu lösen.

Der Eine von uns hat diesen Mangel gelegentlich seiner Untersuchungen über hydrirte Basen empfunden. Nachdem festgestellt worden war, dass die beiden Naphtylamine unter geeignet gewählten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 11.