

Mittheilungen.

181. J. Mohler: Ueber Pyridinbasen aus Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 9. März.)

Vor etwa einem Jahre erschien in diesen Berichten (Bd. XX, S. 127) von Hrn. Prof. Lunge in Gemeinschaft mit J. Rosenberg eine Abhandlung über die Lutidine des Steinkohlentheers, welche den Anfang einer Untersuchung über die in der »Reinigungssäure« des Leichtöls enthaltenen Körper bilden sollte. Es erstreckte sich diese erste Untersuchung bloß auf einen Theil der von der Reinigungssäure aufgenommenen Basen; das Resultat derselben war die Nachweisung von drei Lutidinen. Von diesen wurden zwei, das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin und das $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin mit Hilfe ihrer Quecksilberdoppelsalze isolirt, während auf die Existenz des dritten, eines $\alpha\beta'$ -Lutidins, nur aus den Oxydationsproducten der Fraction 160 — 170^o geschlossen werden konnte. Hr. Prof. Lunge hatte sich damals die Fortsetzung dieser Arbeit für sein Laboratorium reservirt, und habe ich dann, auf seine Veranlassung, dieses Thema übernommen. Es lag mir nun vorerst ob, die Angaben über die Picoline des Steinkohlentheers zu ergänzen, und dann Versuche anzustellen zur Isolirung des vermuthlich im Theer vorhandenen $\alpha\beta$ -Lutidins.

Das Ausgangsmaterial zu meinen schon vor 1¹/₂ Jahren begonnenen Versuchen lieferte eine Reinigungssäure, die uns von der chemischen Fabrik des Hrn. Dr. C. Weyl in Mannheim gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Material wurde deshalb gewählt, weil damals das jetzt so leicht zugängliche »Pyridinbasengemisch« noch nicht im Handel war. Dreissig Liter der Reinigungssäure wurden mit 120 L Wasser extrahirt, filtrirt und die Lösung der Sulfate zur Syrupdicke abgedampft; es fand hierbei keine nennenswerthe Abscheidung von Pyrrolroth statt, auch liess sich kein Pyrrol als solches nachweisen, wie dies bei der von Goldschmidt und Constam untersuchten Reinigungssäure der Fall war¹⁾. Die Basen wurden mit Natronlauge abgeschieden, mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und zu einem Syrup vom Vol.-Gew. 1.163 abgedampft. Das hieraus mit concentrirter Natronlauge abgeschiedene Basengemenge zeigte nach mehrtägigem Trocknen mit Aetznatron das spec. Gew. 0.973 bei 15^o. Die Ausbeute betrug ca. 10 kg an getrockneten Basen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2976.

Bei der nun folgenden fractionirten Destillation bediente ich mich zuerst des Hempel'schen Glasperlenaufsatzes, fand aber bald, dass bei so grossen Flüssigkeitsmengen der Kugelaufsatz von Le Bel-Henninger viel vortheilhafter arbeitet.

Wie auch Goldschmidt und Constam fanden, geht etwa die die Hälfte der Gesamtmenge bis 117° über, besteht also wesentlich aus Pyridin. Da ca. 5 kg eines solchen Rohpyridins mir zur Verfügung standen, habe ich noch einmal nach dem Cespitin $C_5H_{13}N$ gesucht, welches Fritzsche¹⁾ aus dem Theer isolirt haben will, und das Goldschmidt und Constam später nur für wasserhaltiges Pyridin ansprachen. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation von 3 zu 3° und jeweiliges scharfes Trocknen der einzelnen Fractionen gelang es mir fast quantitativ die ganze Basenmenge auf einen Siedepunkt über 114° zu bringen. Unter 110° Siedendes blieb von diesen 5 kg auch kein Tropfen zurück; diese Thatsache, das Verhalten der anfangs unter 110° siedenden Fractionen gegen Aetzkali und der Umstand, dass scharf getrocknetes Pyridin beim Vermengen mit kleinen Quantitäten Wasser sich erheblich erwärmt, sprechen also vollständig zu Gunsten der von Goldschmidt und Constam ausgesprochenen Ansicht und für die Existenz eines Pyridinhydrates $C_5H_5N, 3H_2O$.

Die Picoline des Steinkohlentheers.

Von diesen ist das α -Picolin schon von Goldschmidt und Constam mit Hülfe seines Platindoppelsalzes aus Theerbasengemenge isolirt und in sein Oxydationsproduct, die Picolinsäure übergeführt worden. Aus der Gegenwart von Isonicotinsäure unter den Oxydationsproducten der Fraction 130— 140° ihres Basengemisches schlossen die genannten Forscher auch auf die Anwesenheit von γ -Picolin im Steinkohlentheer, was durch K. E. Schulze (diese Berichte XX, S. 413) bestätigt wurde, welchem es gelungen war, mittelst des Quecksilberdoppelsalzes das γ -Picolin zu isoliren. Fraglich war also nur noch die Existenz des β -Picolins im Steinkohlentheer²⁾.

Wie nun meine Versuche ergeben haben, kommt dasselbe auch darin vor, scheint aber, wenigstens in dem von mir untersuchten Basengemenge eine untergeordnete Rolle zu spielen, was seine Abscheidung

¹⁾ Jahresberichte f. Chemie 1868, 401.

²⁾ Meine Arbeit war schon vor Ende 1887 abgeschlossen und ist ihre Publication nur in Folge Aenderung meines Wohnsitzes etwas verzögert worden. Obwohl inzwischen durch die Untersuchungen von Ladenburg (diese Berichte XXI, 235) die Gegenwart des β -Picolins in dem von ihm untersuchten Theerbasengemisch indirect, durch Isolirung von Nicotinsäure bei der Oxydation, nachgewiesen und das γ -Picolin von ihm genau untersucht worden ist, glaube ich doch den Text wie oben belassen zu sollen.

von seinen zwei Begleitern, dem γ -Picolin und dem $\alpha\alpha'$ -Lutidin, sehr erschwerte. Nach den bisher in der Literatur vorhandenen Angaben hatte ich dasselbe in den Fractionen von 140–150^o zu suchen. Die anfangs mit diesen Fractionen in stark sauren Lösungen angestellten Fällungsversuche mit Mercurichlorid gestatteten mir jedoch nur die Abscheidung des $\alpha\alpha'$ -Lutidins im reinen Zustande. In nur schwach sauren Lösungen erzielte ich etwas bessere Resultate. Ich arbeitete stets mit einer kalt gesättigten Sublimatlösung, einer verdünnten Salzsäure aus 1 Volumen concentrirter Säure und 3 Volumen Wasser und mit den trockenen Basen. Die Basis wurde mit dieser Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs angesäuert, und dann partiell mit Sublimatlösung gefällt. Durch die mikroskopische Prüfung der einzelnen Fällungen und Vereinigung der gleichartigen Producte liessen sich aus den Fractionen 139–148^o leicht drei verschiedene Salze isoliren. Das zuerst ausfallende, in Blättern krystallisirende Product zeigte, schon nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 186–187^o, war also identisch mit dem Doppelsalze des schon von Lunge und Rosenberg nachgewiesenen $\alpha\alpha'$ -Lutidins. Die zweite Fraction bestand aus Nadeln, die jedoch zuerst noch kein reines Product vorstellen; die dritte Krystallisation endlich, ein schweres körniges Pulver, erwies sich unter dem Mikroskop als aus Würfeln und polyedrischen Körnern bestehend. Dasselbe war in reinem Wasser schwer unter theilweiser Zersetzung, in angesäuertem Wasser leicht löslich. Aus dieser letzten Lösung krystallisirten beim längeren Stehen kräftige Blätter, welche ganz das Aussehen des Lutidindoppelsalzes hatten und bei 182–184^o schmolzen. Beim successiven Fällen eines reinen, aus dem bei 187^o schmelzenden Doppelsalze hergestellten, $\alpha\alpha'$ -Lutidins erhielt ich wirklich zuletzt auch das körnige Salz, mit allen Eigenschaften des aus der Rohfraction abgeschiedenen. Eine Quecksilberbestimmung ergab Zahlen, die gut für die Formel C_7H_9N , HCl, 2 HgCl₂ stimmten.

0.6344 g lufttrockenes Salz gaben	g HgS oder in Procenten:
Ber. für C_7H_9N , HCl, 2 HgCl ₂	Gefunden
Hg 58.35	58.50 pCt.

Das Lutidinchlorhydrat vermag also mit einem und mit zwei Molekülen Mercurichlorid Doppelsalze zu bilden. Während das erstere immer in sauren Lösungen entsteht, bildet sich das zweite nur aus sehr verdünnten, fast neutralen Lutidinsalzlösungen bei Gegenwart von viel Quecksilberchlorid.

In der aus Nadeln bestehenden Fällung hatte ich Grund, das β -Picolin zu vermuthen. Um zu entscheiden, ob wirklich ein β -substituirtes Pyridin vorliege, wurde die aus dieser Nadelfraction regenerirte Base der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Weidel unterworfen.

Die auf übliche Weise isolirte Säure war nicht einheitlich. Durch fractionirtes Fällen mit Kupferacetat gelang es aber, ein blaugrünes und ein gelblichgrünes Kupfersalz abzuscheiden. Das letztere gab nach dem Entkupfern mit Schwefelwasserstoff eine bei 305° schmelzende Säure in Form eines schwer löslichen, glanzlosen weissen Pulvers, war also identisch mit Isonicotinsäure. Aus dem in relativ kleiner Menge erhaltenen blaugrünen Kupfersalz gewann ich eine in feinen Nadelchen krystallisirende Säure von constantem Schmelzpunkt $131-132^{\circ}$. Wie die Stickstoffbestimmung ergab, lag eine Monocarbonsäure vor.

0.2550 g Substanz gaben bei 16° und 710 mm Barometerstand 27.1 ccm feuchten Stickstoff oder in Procenten:

Ber. für C_5H_4NCOOH	Gefunden
N 11.38	11.57 pCt.

Das Silbersalz, aus der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat in weissen Flocken erhalten, gab nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser an einem dunkeln Orte schöne glänzende Nadeln.

0.0602 g Substanz gaben 0.0282 g Silber.

Ber. für $C_5H_4NCOOAg$	Gefunden
Ag 46.95	46.84 pCt.

Diese Zahlen, sowie die Eigenschaften des Kalksalzes und der freien Säure zeigten zur Genüge, dass Nicotinsäure vorlag.

Die nun wieder in Angriff genommenen Versuche zur Isolirung des β -Picolins führten dann auch zu einem Resultate, als ich in möglichst neutralen Lösungen fällte. Aus der mittleren, aus Nadeln bestehenden Fraction erhielt ich nach dem Umkrystallisiren aus neutralem Wasser zwei deutlich verschiedene Salze. Das eine, welches schon in der warmen Lösung in kugeligen pilzartigen Vegetationen sich ausschied, war sehr schwer löslich in neutralem, leicht in saurem Wasser. Aus letzterer Lösung wurden Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt $140-141^{\circ}$ erhalten; die hieraus abgeschiedene Base siedete von $144-148^{\circ}$ und gab bei der Oxydation nur Nicotinsäure. Das Platinsalz erhielt ich in langen feinen Prismen vom Schmelzpunkt 193° (unter Zersetzung). Wie die Stickstoffbestimmung in der freien Base ergab, konnte nur β -Picolin vorliegen.

0.2003 g Base gaben bei $14^{\circ}C$. und 710 mm Barometerstand 27.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für C_6H_7N	Gefunden
N 15.05	15.00 pCt.

Das vorhin erwähnte Platinsalz war wasserhaltig; dasselbe liess sich schon aus der Rohfraction $139-148^{\circ}$ abscheiden. Wurde diese mit concentrirter Salzsäure stark übersättigt und mit Platinchlorid gefällt, so schieden sich erst fast quadratische Blättchen des bei 232 bis

233° schmelzenden γ -Picolindoppelsalzes aus; dann sechsseitige Blättchen des $\alpha\alpha'$ -Lutidinchloroplatinats. Aus den Mutterlaugen hiervon krystallisirten beim Stehen die schon oben beschriebenen Prismen; die daraus abgeschiedene Base stimmte in allen Eigenschaften mit der aus dem pilzartigen Quecksilberdoppelsalz vollständig überein, so dass ich trotz des abweichenden Schmelzpunktes (Hesekiel gab denselben zu 214° an), dieses Platindoppelsalz für dasjenige des β -Picolins ansehen musste.

Eine von C. Stoehr in diesen Berichten (Bd. XX, 2727) publicirte Arbeit ergab nun Resultate, die ziemlich mit meinen Beobachtungen über das β -Picolin übereinstimmten. Die Angaben über Quecksilber- und Platindoppelsalz sind ganz dieselben, wie ich sie oben gemacht habe. Einzig den Siedepunkt habe ich, vielleicht wegen seines minimalen Wassergehaltes, noch etwas niedriger gefunden. Stoehr giebt denselben zu 148—149° an, während meine Base von 144 bis 148° vollständig überging. Im letzten Hefte der Berichte erschien noch eine Abhandlung von F. Bachér (Bd. XXI, 293), nach welcher das β -Picolin aus Acetamid und Glycerin einen Siedepunkt von 142 bis 144° zeigen soll, während die Eigenschaften der beiden Doppelsalze ganz mit denen des Steinkohlentheericolins und des Stoehr'schen Productes aus Strychnin übereinstimmten.

Hoffentlich wird die von Stoehr angekündigte Untersuchung des β -Picolins aus Thieröl diese letzte Differenz in den Siedepunkten der β -Picoline verschiedener Provenienz noch beseitigen.

Aus den vom Quecksilberdoppelsalz des β -Picolins abfiltrirten Mutterlaugen wurden dicke spröde Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt anfangs bei 132° lag, bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus reinem Wasser aber stets stieg, ohne constant zu werden. Durch Umkrystallisiren aus saurem Wasser konnten jedoch aus allen diesen Krystallisationen etwas weniger derbe Nadeln erhalten werden, die bei 125° sinterten und bis 130° schmolzen. Die aus diesem Salz abgeschiedene Base siedete bei 144—145°, gab mit Platinchlorid ein schwerlösliches, bei 232° schmelzendes Doppelsalz und bei der Oxydation nur Isonicotinsäure. Die Base konnte also nur γ -Picolin sein. In Wasser war sie leicht löslich; der Geruch war weit milder als der des Pyridins. K. E. Schulze hatte für sein Theericolindoppelsalz denselben Schmelzpunkt 125—130° angegeben. Der von Lange (diese Berichte XVIII, 3439) angegebene Schmelzpunkt von 136° ist jedenfalls bloß ein zufälliger, denn aus dem bei 125—130° schmelzenden Salze hatte ich Producte von beliebigem Schmelzpunkte von 130 bis 150° erhalten, und daraus aus saurem Wasser wieder das Ausgangsproduct gewonnen.

In den Fractionen 150—170° ihres Basengemenges hatten Lunge und Rosenberg, gestützt auf das Vorkommen von Isocinchomeron-

säure in den Oxydationsproducten, auf die Existenz eines neuen Lutidins, des $\alpha\beta'$ -Dimethylpyridins, geschlossen. Mit Mercurichlorid hatten die genannten Forscher aber vergebens versucht, diese Base zu isoliren. Auch mir ging es, obwohl ich unter den verschiedensten Bedingungen arbeitete, nicht viel besser. Aus den Fractionen 150 bis 160^o konnte ich zwar mit Leichtigkeit und in grossen Mengen das charakteristische, bei 130^o schmelzende Doppelsalz des $\alpha\gamma$ -Lutidins abscheiden; die Fractionen 160—170^o gaben aber stark roth gefärbte Fällungen, die nach vielfach wiederholtem Umkrystallisiren weder constant schmelzende, noch einheitlich aussehende Producte lieferten. Das diesen Fractionen schon in bedeutenden Quantitäten beigemengte Anilin erwies sich als grosses, wenn auch nicht einziges Hinderniss für die Isolirung einer einheitlichen Base. Zu guten Resultaten gelangte ich erst, als ich das stark mit Salzsäure übersättigte Basengemenge mit Ferrocyankalium der fractionirten Fällung unterwarf. Es gelang mir zwar nicht, das von Lunge und Rosenberg in diesen Fractionen vermuthete Lutidin zu gewinnen, wohl aber das symmetrische Trimethylpyridin von Hantzsch, das bisher nur auf synthetischem Wege aus Aldehydammoniak und Acetessigester erhältlich war.

Symmetrisches Collidin aus Steinkohlentheer.

Zur Isolirung dieser Base dienten mir die vereinigten Fractionen 160—172^o. 1 Volumen Basis wurde mit 2 Volumen concentrirter Salzsäure übersättigt und dann successive 5 Volumen 10procentige Ferrocyankaliumlösung zugesetzt. Es entstanden schwach grünliche, sehr feinpulverige Niederschläge. In den ersten Fällungen konnte man unter dem Mikroskop kleine quadratische bis rechteckige Täfelchen neben wenig derben schiefen Prismen beobachten; spätere Fällungen zeigten fast ausschliesslich nur diese Prismen. Diese letzteren Fällungen wurden vereinigt, mit kaltem Wasser etwas gewaschen und mit Natron die Base regenerirt. Dieselbe war in Wasser in der Kälte langsam aber in ziemlich grosser Menge löslich, und schied sich beim Erwärmen vollständig wieder aus. Der Siedepunkt war jedoch noch nicht constant.

Wurde die schwach saure Lösung dieser Base (in Salzsäure von 1 Theil concentrirter Säure zu 3 Theilen Wasser) mit Sublimatlösung gefällt, so fiel ein schwerer krystallinischer Niederschlag nieder, aus schuppenförmig an einander gelagerten Prismen bestehend. Schmp. 148—150^o. Das Salz war in neutralem Wasser schwer löslich; beim weiteren Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 155^o, um sich dann nicht mehr zu ändern. Beim gestörten Krystallisiren schied sich das Salz in rhombenförmigen bis sechsseitigen Tafeln aus, bei ruhiger Krystallisation aber in langen, schrotsägeförmig geränderten, flachen Prismen.

Wie sich später herausstellte, war dies das Quecksilberdoppelsalz des symmetrischen Collidins.

0.4504 g exsiccatorrocknes Product gaben 0.2987 g Quecksilber.

Berechnet		Gefunden
für $C_5H_2(CH_3)_3N, HCl, 2HgCl_2$		
Hg	57.18	57.17 pCt.

Das gepulverte Salz wurde mit concentrirter Natronlauge zersetzt, mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aetznatron versetzt und noch warm im Scheidetrichter die Base abgetrennt. Nach scharfem Trocknen der Flüssigkeit erhielt ich bei der Elementaranalyse Zahlen die für ein Collidin sprachen.

0.2699 g Basis gaben 0.2310 g Wasser und 0.7819 g Kohlensäure oder in Procenten:

Berechnet für $C_8H_{11}N$		Gefunden
C	79.34	79.03 pCt.
H	9.09	9.49 »

Ob ein Trimethylpyridin, ein Methyläthylpyridin oder ein Propylpyridin vorlag, musste die Oxydation entscheiden. Ich hatte dieselbe, gestützt auf eine voreilige, zu hoch ausgefallene Stickstoffbestimmung und im Glauben, das gesuchte α - β' -Lutidin vor mir zu haben, mit der reinen Base, aber mit der auf ein Lutidin berechneten Menge Kaliumpermanganat ausgeführt.

Ich nahm die Oxydation mit 2 procentiger Permanganatlösung auf dem Wasserbade vor und verfuhr zur Abscheidung der Säuren ganz nach den Angaben von Weidel und Herzig¹⁾. Die rohe Säure stellte ein schwach röthliches Pulver dar, war in reinem Wasser äusserst schwer, leichter in salzsäurehaltigem, löslich.

Der Schmelzpunkt lag bei 260^o, bei welcher Temperatur sie sich bräunte und bald darüber sich zersetzte.

Die Isocinchomeronsäure verlangt aber nach übereinstimmenden Angaben den Schmelzpunkt 236^o.

Eine Identität der beiden Säuren war also nicht anzunehmen. Da das Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser zu grosse Verluste hervorrief, verwandelte ich die Säure in das Ammonsalz und fällte aus dessen concentrirter Lösung in der Wärme tropfenweise durch verdünnte Salzsäure die Säure wieder aus. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation erhielt ich ein fast weisses, krystallinisches Pulver, das constant bei 273—274^o schmolz und auch bei dieser Temperatur sich zersetzte. Die im Trockenschrank bis zum constanten

¹⁾ Wiener Acad. Berichte 1879, II. Abth., Bd. 80, 821.

Gewicht getrocknete Säure gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0.1230 g Substanz gaben 0.0477 g Wasser und 0.2381 g Kohlensäure oder in Procenten:

	Ber. für $C_5H_3N(COOH)_2$	Gefunden
C	52.84	50.28 pCt.
H	4.31	2.99 »

welche Zahlen auch gegen die Identität mit Isocinchomeronsäure sprachen.

Mittlerweile hatte die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in der Base gezeigt, dass dieselbe als Collidin aufzufassen ist. Da ich aber zur Bildung einer Tricarbonensäure zu wenig Kaliumpermanganat angewendet hatte, war zu erwarten, dass sich bei meinem Oxydationsversuch eine methyilirte Pyridincarbonensäure gebildet hatte. In der That findet man auch den Schmelzpunkt der α -Methyl- α - γ -Pyridindicarbonensäure zu 274° angegeben.

Die procentische Zusammensetzung derselben stimmte ziemlich mit den Ergebnissen der obigen Elementaranalyse: die Säure verlangt C = 53.03 pCt., H = 3.86 pCt. Auch in ihrem ganzen übrigen Verhalten liess sich meine Säure vollkommen mit der von S. Altar beschriebenen¹⁾ identificiren. Sie bildet mit Blei- und Quecksilbersalzen weisse flockige Niederschläge, färbt sich mit Ferrosulfat röthlich und zeigt unter dem Mikroskop die charakteristischen magnetnadelförmigen Krystalle. Beim Erhitzen auf dem Uhrglas sublimirt sie; das Sublimat, wahrscheinlich die α -Methyl- γ -Pyridincarbonensäure, schmolz bei 300° noch nicht.

Durch den Nachweis dieser Säure war auch zugleich der vollständige Constitutionsbeweis für mein Collidin geliefert. Dasselbe konnte nach obigem nur das symmetrische Trimethylpyridin von Hantzsch sein, was sich beim Vergleich seiner Derivate mit den schon von Hantzsch beschriebenen auch in jeder Beziehung bestätigte. Hr. Prof. Hantzsch hatte die grosse Güte mir eine Probe seines synthetischen Collidins zum eingehenden Vergleich zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Mein Steinkohlentheercollidin stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem, etwas säuerlichem Geruch dar, die sich bei monatelangem Stehen nicht färbt. Hantzsch giebt zwar²⁾ gerade als charakteristisch für seine Base an, dass sie sich an der Luft sehr bald bräunt; es mag aber dieses Verhalten leicht auf kleine Verunreinigungen, von vielleicht pyrrolartiger Natur, zurückzuführen sein. Den Siedepunkt

¹⁾ S. Altar. Dissertation: Ueber die Oxyd. symm. Trialkylpyridine.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 32.

fand ich durch Bestimmung im Fractionirkölbchen und im Geisler-
 schen Apparat übereinstimmend mit Hantzsch zu 171—172° (corr.).

Die spezifische Gewichtsbestimmung ergab mit 13.0137 g angestellt
 0.9224 bei 15°; für das synthetische Product ist 0.917 angegeben.

Die Base ist in kaltem Wasser reichlich, aber nur sehr langsam
 löslich und scheidet sich beim Erwärmen fast quantitativ wieder aus.

Das Golddoppelsalz bildet lange, reingelbe Nadeln, die an der
 Luft spröde und matt werden. Das trockene Salz schmilzt bei 114
 bis 115°; unter Wasser bildet es schon bei niederer Temperatur ein
 braunes Oel.

0.1154 g bei 90° getrocknetes Salz gaben 0.0492 g Gold.

Berechnet		Gefunden
für $C_8H_{11}N$, HCl , $AuCl_3$		
Au	42.68	42.64 pCt.

Das Dichromat erhielt ich durch Fällern der Base mit Chrom-
 säure als gelben Niederschlag, der sich aus Wasser zu prachtvollen,
 langen, gelben Säulen umkrystallisiren liess; dieselben sind aber licht-
 empfindlich und werden besonders am Sonnenlicht missfarbig graugelb.

0.3494 g ergaben beim vorsichtigen Erhitzen 0.1151 g Cr_2O_3 , entsprechend
 22.60 pCt. Chrom.

Die Formel $(C_8H_{11}N)_2, H_2Cr_2O_7$ verlangt 22.78 pCt. Chrom. Das
 Salz zersetzt sich bei 190°.

Das Pikrat krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln vom
 Schmelzpunkt 155—156°.

Was das symmetrische Collidin besonders von seinen niederen
 Homologen unterscheidet, ist die Beständigkeit seiner mit Mineralsäuren
 gebildeten Salze. Das Sulfat, Nitrat und Chlorhydrat sind an der Luft
 nicht zerfliesslich. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln; es ist nicht
 schmelzbar, sublimirt aber unter theilweiser Zersetzung. Zu seiner
 Abscheidung wird am besten die Basis in Salzsäure gelöst, zur Trockne
 verdampft und die weisse Salzmasse in wenig Alkohol gelöst; aus
 dieser Lösung fällt Aether das Chlorhydrat in weissen Nadeln, die
 beim Trocknen zu einer ziemlich festen Masse zusammenbacken.
 Dieselbe zieht zwar etwas Wasser an, aber nie so viel, um feucht zu
 erscheinen. $Cl = 22.36$ pCt., berechnet 22.54 pCt.

Das Sulfat bildet kräftige, durchsichtige Prismen vom Schmelz-
 punkte 203° und das Nitrat sechsseitige Blätter, die erst bei ihrem
 Zersetzungspunkte (über 300°) schmelzen.

Aus dem mir von Hrn. Prof. Hantzsch überlassenen synthetischen
 Collidin habe ich auch das Quecksilberdoppelsalz dargestellt, und es
 ganz mit dem meinigen übereinstimmend gefunden, so dass über die
 Identität der beiden Basen kein Zweifel mehr herrschen kann.

Gelegentlich der Isolirung des symmetrischen Collidins habe ich auch die Ferrocyanide der niedriger siedenden Pyridinbasen etwas näher studirt. Es zeigte sich, dass besonders das Pyridinsalz sehr charakteristische Eigenschaften besitzt. Dasselbe bildet monokline Prismen in Combination mit Domen. Es ist schwerer löslich als die Ferrocyanide der homologen Basen und von ausgesprochen gelber Farbe. Nach einer Stickstoffbestimmung und einer Eisenbestimmung hat dasselbe die Zusammensetzung $(C_5H_5N)_2, H_4FeCy_6, 2H_2O$. Da es sich von dem relativ leicht löslichen Doppelsalz des α -Picolins leicht durch blosses Waschen mit kaltem Wasser trennen lässt, so eignet sich dieses Salz vortrefflich zur schnellen Darstellung von reinem Pyridin aus dem Rohpyridin des Theers. Durch eine grössere Versuchsreihe habe ich gefunden, dass man am besten 200 ccm des Rohpyridins mit 400 ccm Salzsäure (conc.) und 1000 ccm 30procentiger Ferrocyanidkaliumlösung fällt. Der entstehende körnige, gelbe Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser etwas gewaschen. Ausbeute = 260 g, entsprechend 106 g Pyridin. Das Ferrocyanid mit concentrirter Natronlauge zersetzt, erlaubt sogleich ein nur wenig wasserhaltiges Pyridin abzuscheiden, was bei den bisher üblichen Verfahren der Reinigung mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure nicht möglich war.

Die Ferrocyanide der Picoline sind sehr löslich, etwas weniger die des $\alpha\alpha'$ - und des $\alpha\gamma$ -Lutidins. Die wässrige Lösung dieser Salze hält sich in der Kälte ziemlich lange. Nach und nach tritt jedoch Blaufärbung ein.

Beim Erhitzen der Lösungen über 70^0 zersetzen sich die Salze rasch unter Entwicklung von Blausäure und Bildung eines blauen amorphen Niederschlags; nur das Pyridinsalz giebt einen grünlichen Niederschlag¹⁾.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Die Untersuchung der Basen aus Steinkohlentheer wird in meinem Laboratorium fortgesetzt und ist jetzt Hr. Burn damit beschäftigt. Lunge.