

564. F. Bachér: Ueber Methylstilbazol und seine Reductionsproducte.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Kiel.)

[Eingegangen am 1. November.]

Kürzlich sind von Ladenburg¹⁾ in einem von Erkner in den Handel kommenden Lutidin drei Basen nachgewiesen worden: das α - γ -Lutidin, das β - und γ -Picolin. Das α - γ -Lutidin wurde durch eine Analyse, den Siedepunkt und durch den Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes charakterisirt. Das β -Picolin wurde durch die bei der Oxydation des Rohproductes entstandene Nicotinsäure nachgewiesen. Das γ -Picolin endlich wurde mittelst des Platinsalzes von den erstgenannten Basen getrennt und näher untersucht.

Beim Arbeiten in grösseren Mengen zeigte es sich, dass dieses Rohmaterial zur Darstellung von α - γ -Dimethylpyridin in verhältnissmässig einfacher Weise nutzbar gemacht werden kann.

Zu diesem Zwecke wurden 500 g käufliches Lutidin in einem mit 4 Kugeln versehenen Destillationskolben²⁾ einer 12fachen Fractionirung unterworfen und folgende Fractionen besonders aufgefangen: 142—147°, 147—150°, 150—152°, 152—156° und 156—158°.

Nun zeigte es sich, dass sich namentlich in zwei Fractionen grössere Mengen Base angesammelt hatten. Die Fraction 142—147° enthielt 115 g Base und die Fraction 156—158° 150 g Base. Während die erste Fraction als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von β - und γ -Picolin dienen kann, durfte ich die letztere als α - γ -Lutidin betrachten.

Zum Nachweis, dass wirklich α - γ -Lutidin vorlag, wurde das Quecksilbersalz der Base dargestellt. Es fiel in der Kälte und erst bei einem grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid flockig aus. Durch Umrühren wird das Ausfallen beschleunigt. Der Niederschlag hatte keinen guten Schmelzpunkt. Als jedoch nach der von Ladenburg gegebenen Vorschrift gearbeitet wurde, schied sich das Salz in schönen seideglänzenden Nadeln ab, welche bei 125° schmolzen. Es sei hier erwähnt, dass das Quecksilbersalz nur in einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid schwer löslich ist, sich dagegen leicht in heissem und auch nicht schwer in kaltem Wasser löst.

Das Pikrat schmolz bei 168°. Angegeben ist der Schmelzpunkt zu 169°.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 285.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 3.

Ein Theil des Lutidins wurde mittelst des Quecksilbersalzes rein dargestellt und sott über festem Kali getrocknet constant bei $155\frac{1}{2}^{\circ}$ (uncorr.) bei einem Druck von 751 mm. Die so gereinigte Base fand zur Oxydation später Verwendung.

Methylstilbazol.

Während sich das Picolin mit einer Reihe von Aldehyden unter Austritt von Wasser vereinigt, sind ähnliche Versuche bei den höheren Homologen des Pyridins bisher nicht ausgeführt worden. Ich habe nun Benzaldehyd auf α - γ -Lutidin einwirken lassen und eine Base erhalten, welche nach dem Vorgange Baurath's ¹⁾ als ein Methylstilbazol aufzufassen ist. Doch konnte aus später zu ersehenden Gründen nicht bestimmt entschieden werden, ob die neue Verbindung das α -Methyl- γ -Stilbazol oder das γ -Methyl- α -Stilbazol darstellte. Wahrscheinlich entsteht die letztere Base, da bisher Verbindungen mit Aldehyden nur in der α -Stellung bekannt sind.

Als Ausgangsmaterial wurde direct die Fraction 156—158^o benutzt. Eine Entfernung der Kohlenwasserstoffe, welche dem Lutidin noch beigemischt sind, ist unnöthig, da dieselben die Reaction nicht beeinträchtigen.

Als ein Dimethylpyridin vermag das α - γ -Lutidin sich unter Austritt von Wasser mit einem oder 2 Molekülen Benzaldehyd zu vereinigen. Je 5 g Base wurden mit 5 und 10 g, entsprechend 1 und 2 Molekülen Benzaldehyd, unter Zusatz wenig frisch geschmolzenen Chlorzinks 7 Stunden auf 225^o im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. In beiden Fällen war Reaction eingetreten.

Die mit 2 Molekülen Benzaldehyd erhitzte Base stellte eine in braunem Harze eingebettete Krystallmasse dar. Das Reactionsproduct schien aber keine basischen Eigenschaften zu besitzen, vielmehr sich bei Zusatz von Salzsäure unter Austritt von Benzaldehyd zu zerlegen. Da sich so grosse Schwierigkeiten zeigten, einen reinen Körper zu erhalten, wurde von einer weiteren Verarbeitung in diesem Sinne abgesehen und nur die Einwirkung von 1 Molekül Benzaldehyd auf 1 Molekül Lutidin weiter verfolgt.

Das Reactionsproduct stellte ein dickflüssiges braunes Oel dar, auf welchem eine klare Flüssigkeit, wahrscheinlich das abgeschiedene Wasser, schwamm. Späterhin wurde nur auf 215^o erhitzt, um die Bildung von Kohlenwasserstoffen möglichst einzuschränken. Zur weiteren Verarbeitung gelangten immer je 6 Röhren, die das Reactionsproduct von 30 g Lutidin mit ebenso viel Benzaldehyd enthielten. Der Röhreninhalt wurde mit etwas Alkohol in einen Rundkolben gebracht und stark mit Salzsäure angesäuert. Alsdann wurde so lange

¹⁾ Diese Berichte XXI, 818.

mit Wasserdämpfen destillirt, bis der überschüssige Benzaldehyd und die Kohlenwasserstoffe sämmtlich übergetrieben waren. Nach dem Erkalten wurde die etwas gelb gefärbte Flüssigkeit vom Bodensatze abfiltrirt und durch Natronlauge stark alkalisch gemacht. Es schied sich ein braun gefärbtes Oel an der Oberfläche aus, welches zur weiteren Reinigung mit überhitzten Dämpfen destillirt wurde. Das zunächst übergehende unveränderte α - γ -Lutidin wurde für sich aufgefangen und die Vorlage, sobald die Flüssigkeit sich zu trüben begann, gewechselt. Es ging jetzt ein im Wasser äusserst fein vertheiltes Oel über, welches sich allmählich, zumal beim Umschütteln, am Boden des Gefässes sammelte. Die Base geht selbst mit überhitzten Wasserdämpfen sehr schwer über, so dass nach einer 6stündigen Destillation immer noch eine Oelschicht im Destillationskolben auf der alkalischen Flüssigkeit schwamm. Da jedoch ein Versuch, die Base durch das Pikrat oder Ferrocyanat zu reinigen, fehl schlug, so blieb nichts übrig, als zur ersten Methode der Reinigung durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen zurückzukehren.

Eine Zeitdauer von 10 Stunden genügt die aus 6 Röhren gewonnene Base überzutreiben. Dieselbe wurde dem Wasser durch Aether entzogen, die ätherische Lösung über Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende Base stellte ein dickflüssiges gelbes Oel dar, welches aus einer Retorte destillirt nicht ohne Zersetzung bei $321-326^{\circ}$ sott.

Auf diese Weise wurden aus 130 g Lutidin 30 g Methylstilbazol gewonnen, während 30 g Lutidin zurückerhalten wurden. Die Ausbeute beträgt also 30 pCt. von der Menge des angewendeten Lutidins oder 15.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Die Base war noch nicht völlig rein, sondern schied beim Lösen in Salzsäure feste kleine Theilchen aus, welche durch Aether entfernt wurden. Der Siedepunkt der gereinigten Base hatte sich nicht verändert. Die Analysen gaben folgende Zahlen;

Ber. für $C_{14}H_{13}N$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	86.15	85.56	86.37	— pCt.
H	6.66	6.96	7.06	— »
N	7.18	—	—	7.67 »

Bei der zweiten Analyse wurde das Substanzröhrchen im Verbrennungsrohr zertrümmert, weil sich bei der ersten Analyse die inneren Wände des Gefässes mit einer dünnen Schicht Russ bedeckt hatten.

Das Methylstilbazol ist ein gelbes dickflüssiges Oel von schwachem Geruch, starkem Lichtbrechungsvermögen und bedeutendem Ausdehnungscoefficienten. Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich,

leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Auf rothes Lackmuspapier wirkt sie nicht ein. Sie erstarrt noch nicht bei -20° , wird jedoch allmählich so zähflüssig, dass man das Gefäss umkehren kann. Diese Eigenschaft ist um so merkwürdiger, als das α -Stilbazol eine feste Base ist, welche bei 91° schmilzt.

Das Methylstilbazol ist schwerer als Wasser. Sein specifisches Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser von 4° beträgt 1,0717.

Das Chlor- und Bromhydrat ist nicht krystallisirt zu erhalten. Dagegen existirt ein Jodhydrat. Löst man die Base in wenig rauchender Jodwasserstoffsäure, wobei starke Erwärmung eintritt, so scheidet sich beim Erkalten und namentlich beim Zusatz von Alkohol-Aether das Jodhydrat in kleinen, gelben, mikroskopischen Nadeln aus. Dieselben können aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so gelbe, glänzende, stark lichtbrechende Nadeln, die bei $210-211^{\circ}$ schmelzen. Nebenher wird leicht ein Perjodid erhalten.

Das Perjodid wird aus der salzsauren Lösung der Base durch Jodjodkalium gefällt und bildet einen braunschwarzen krystallinischen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, sich dagegen leicht in Alkohol löst. Schöne Krystalle wurden nicht erhalten.

Das Pikrat fällt als ein selbst in heissem salzsäurehaltigem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus. Bei Gegenwart von Alkohol ist das Salz leichter löslich und krystallisirt aus der heiss bereiteten Lösung in kleinen, gelben, mikroskopischen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt nach vorhergehender Sinterung bei $192-193^{\circ}$. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Werth:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{14}H_{13}NC_6H_2(NO_2)_3OH$		
N	13.21	13.38 pCt.

Mit viel Quecksilberchlorid giebt das Methylstilbazol in salzsaurer Lösung in der Kälte einen flockigen Niederschlag. Aus heiss bereiteten Lösungen scheidet sich das Salz in zarten, sich filzartig zusammenballenden Nadeln aus, die einen grossen Theil der Flüssigkeit erfüllen. Es ist in heissem salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich, auch nicht schwer in kaltem, fällt jedoch durch Zusatz von Quecksilberchlorid wieder aus. Der Schmelzpunkt ist unbestimmt. Nachdem das Salz schon bei $126-127^{\circ}$ zu einer zähen undurchsichtigen Masse zusammengeschmolzen ist, bildet es bei 145° eine klare Flüssigkeit. Die Analyse gab jedoch befriedigende Resultate.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{14}H_{13}NHClHgCl_2$		
C	33.43	33.31 pCt.
H	2.79	3.25 »
Hg	39.84	39.71 »

Platinchlorid erzeugt in einer salzsauren Lösung der Base einen amorphen gelben Niederschlag, der selbst in heissem Wasser bei Gegenwart von viel Salzsäure äusserst schwer löslich ist. Durch Zusatz von etwas Alkohol geht jedoch das Salz beim Kochen in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in gelben, sehr voluminösen Nadelchen aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit Aetheralkohol ausgewaschen. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°, bei 188° trat Gasentwicklung ein.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes stimmte auf die Formel $(C_{14}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	41.12	40.62 pCt.
H	3.67	4.09 »
Pt	23.74	23.42 »

Zur Krystallwasserbestimmung wurde das Platindoppelsalz längere Zeit auf 100° erhitzt. Es verloren 0.2253 g Salz 0.0057 g Wasser. Hieraus berechnet sich ein Verlust von 2.53 pCt., während die Theorie 2.20 pCt. verlangt.

Das Goldsalz fällt in der Kälte ölig aus, erstarrt jedoch allmählich. Versucht man es aus heissem Wasser umzukrystallisiren, so schmilzt es leicht zu einem Oele, welches nur sehr schwer löslich ist, und sich beim Erkalten wieder ölig ausscheidet. Dagegen erhält man es in schönen goldgelben Nadeln, wenn man bei Siedehitze fällt. Mit Wasser ausgewaschen und getrocknet schmilzt das Goldsalz bei 141—142°. Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NHClAuCl_3$	Gefunden
C	31.45	31.22 pCt.
H	2.62	2.65 »
Au	36.66	36.52 »

Mit Jodkalium-Jodwismuth gab die salzsaure Lösung der Base einen amorphen harzigen Niederschlag, mit Kaliumcadmiumjodid ein auch bei längerem Stehen nicht erstarrendes Oel. Zinnchlorür erzeugt mit dem salzsauren Salz des Methylstilbazols einen weissen in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Aus heissen Lösungen lässt sich das Zinnsalz in kleinen Nadeln erhalten.

Als ungesättigte Verbindung kann das Methylstilbazol 1 Molekül Brom addiren und eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_{13}Br_2N$ eingehen. Dieser Körper wurde auf folgende Weise erhalten: Das Methylstilbazol wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom in demselben Lösungsmittel gelöst langsam hinzugefügt. Die Reaction verlief ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, so dass bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet werden konnte. Nach beendeter Reaction wurde die Flüssigkeit von den gebildeten harzigen Sub-

stanzen abgegossen und der Schwefelkohlenstoff verdampft. Es blieb ein fester, aber noch durch harzige Bestandtheile verunreinigter Körper zurück, welcher durch öfteres Auswaschen mit kaltem Alkohol möglichst von den Beimengungen befreit und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Das so gewonnene Methylstilbazolbromid krystallisirt in kleinen weissen Krystallen, die sich zu warzenartigen Gebilden vereinen. Allein die Analyse zeigte einen zu grossen Gehalt an Kohlenstoff und erst durch wiederholtes Umkrystallisiren gelang es, ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Auch stieg der Schmelzpunkt, der zuerst bei 123°—124° lag, beim Umkrystallisiren auf 139—140°.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ NBr ₂	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	47.33	48.63	47.97	47.49	— pCt.
H	3.66	4.25	4.46	4.13	— »
Br	45.07	—	—	—	45.11 »

Die Brombestimmung wurde nach Carius durch zweistündiges Erhitzen der Substanz mit Salpetersäure auf 260° im zugeschmolzenen Rohre bei Gegenwart von festem Silbernitrat ausgeführt.

Dihydro-Methylstilbazol.

In ähnlicher Weise wie mit Brom vermag das Methylstilbazol mit Wasserstoff unter Auflösen der Doppelbindung eine additionelle Verbindung einzugehen und eine neue Base, das Dihydro-Methylstilbazol, zu liefern.

Diese Reaction gelang durch Erhitzen des Methylstilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure nach folgendem Verfahren: Je $\frac{1}{2}$ g Methylstilbazol wurde mit der 5- bis 6fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich in den Röhren 2 Schichten, ein öliges tiefschwarzes Product, das Perjodid der neuen Base und darüber eine gelbgefärbte wässrige Flüssigkeit. Die Röhren enthielten keinen Druck. Die Reaktionsmasse aus 4 Röhren wurde in einem Kolben vereinigt und das Perjodid durch schweflige Säure auf dem Wasserbade zerlegt. Nach beendeter Reaction wurde die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und schied sich auf der Oberfläche als schwach gelb gefärbtes Oel ab. Durch Destillation mit Wasserdämpfen gelang es, das entstandene Dihydromethylstilbazol verhältnissmässig leicht überzutreiben. Mit etwa $\frac{5}{4}$ L Wasser war fast sämmtliche Base überdestillirt. Im Destillationskolben schwammen noch einige Oeltropfen, die aber wahrscheinlich unverändertes Methylstilbazol darstellten. Da letztere Base nur mit überhitzten Dämpfen übergeht, so hat man in der einfachen Destillation mit Wasserdämpfen ein gutes Mittel, beide Basen zu trennen.

Die neue Base ist schwerer als Wasser und sammelt sich daher am Boden des Gefäßes an. Dieselbe wurde durch Aether aufgenommen und in dieser Lösung über Kali getrocknet. Alsdann wurde der Aether abgedampft und die Base aus einer kleinen Retorte destillirt. Sie ging ohne Zersetzung wasserhell über und sott bei 290—295°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden
C	85.28	84.95 pCt.
H	7.62	8.10 »
N	7.11	7.41 »

Das Dihydro-Methylstilbazol besitzt einen schwachen, aber angenehmen Geruch und ist bedeutend leichtflüssiger als das Methylstilbazol. Auf Lakmus reagirt es nicht. Das spezifische Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser von 4° beträgt 1.0283.

Die Salze sind mit Ausnahme des Pikrates noch schwieriger krystallisirt zu erhalten wie diejenigen der Ausgangsbasis.

Brom-Jod- und Chlorhydrat wurde nicht krystallisirt erhalten. Auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure bildeten die Salze einen zähen Syrup, der nicht zur Krystallisation neigte. Das Jodcadmiumsalz, das Perjodid und Goldsalz fallen ölig aus und erstarren auch nach längerer Zeit nicht.

Am leichtesten darzustellen ist das Pikrat. Es fällt sofort beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit einer verdünnten Lösung von Pikrinsäure. Fällt man bei Siedehitze, so scheidet sich das Pikrat beim Erkalten in glänzenden kleinen citronengelben Nadeln aus. Es ist in heissem Alkohol leicht löslich, dagegen schwer in Aether. Der Schmelzpunkt wurde bei 154—156° gefunden. Dem Pikrat kommt die Formel $C_{14}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ zu.

	Berechnet	Gefunden
N	13.15	13.35 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt als ein amorpher, harziger, schwerer Niederschlag, der sich sehr schwer in Wasser löst, leichter bei Zusatz von Alkohol. Aus der heissen Lösung scheidet es sich zunächst als Oel ab, welches jedoch bald zu kleinen Nadeln erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man ein reines Salz, welches bei 168° unter Zersetzung schmilzt. Eine Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$		
Pt	24.19	24.18 pCt.

Versetzt man eine stark salzsaure Lösung des Dihydromethylstilbazols mit Quecksilberchlorid, sei es in der Kälte, sei es in der Wärme, so scheidet sich das Quecksilbersalz ölig aus, erstarrt jedoch bald zu einer Krystallmasse. Das Salz wurde abgesaugt und aus

heissem salzsäurehaltigem Wasser, in dem es leicht löslich ist, zwei Mal umkrystallisirt. So erhält man grosse, schöne, seideglänzende Nadeln, die schon bei 93—95° schmelzen.

Das Salz enthält, wie sich aus der Analyse und einer Quecksilberbestimmung ergab, 1 Molekül Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{14}H_{15}N \cdot HClHgCl_2 + H_2O$		
C	32.18	32.52 pCt.
H	3.45	3.74 »
Hg	38.31	38.15 »

Methylstilbazolin.

Unterwirft man das Methylstilbazol der Reduction nach der Ladenburg'schen Methode, so werden 8 Wasserstoffe addirt und man erhält das Methylstilbazolin $C_{14}H_{21}N$, welches als die dem Dihydromethylstilbazol zugehörige Piperidinbase aufzufassen ist.

Je 5 g Methylstilbazol wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in etwa der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dann wurden 16 g zerschnittenes und unter Aether aufbewahrtes Natrium in der Weise eingetragen, dass die Flüssigkeit stets im Sieden erhalten wurde und eine lebhaft Wasserstoffentwicklung stattfand.

Sobald die Reaction träge wurde oder sich Natriumalkoholat bildete, wurde von neuem Alkohol hinzugefügt. Die Reaction nahm einen guten Verlauf; es trat nur wenig Ammoniak auf, auch blieb die Flüssigkeit klar und farblos.

Nach vollständiger Zersetzung des Natriums lässt man erkalten und fügt etwa das gleiche Volumen Wasser zu. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die Base, die als Oel auf der Flüssigkeit schwamm, mit Wasserdämpfen überdestillirt, mit denen sie sehr leicht flüchtig ist, so dass sich das Methylstilbazolin sehr leicht von etwa unverändert gebliebenem Methylstilbazol trennen lässt. Die überdestillirte Base war leichter als Wasser und reagirte auf rothes Lakmuspapier stark alkalisch. Aus dem wässrigen Destillat wurde die Base durch Aether aufgenommen und demselben durch Salzsäure wieder entzogen, um sie von etwaigen Kohlenwasserstoffen zu trennen. Durch Kali wieder abgeschieden, wurde sie mit Aether ausgeschüttelt und in dieser Lösung getrocknet.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches aus einer kleinen Retorte destillirt bei 286—291° sott.

Derselben Regelmässigkeit, die man bei den Siedepunkten sowohl des α -Allylpyridins als auch des α -Stilbazols und ihrer zugehörigen Reductionsproducte findet, begegnet man auch hier. Die Siedepunkte

der Dihydrobase und des Methylstilbazolins liegen nahe zusammen, doch so, dass die Piperidinbase den niedrigeren Siedepunkt besitzt. Bedeutend höher siedet die ungesättigte Verbindung, das Methylstilbazol.

Das Methylstilbazolin ist eine starke Base, welche Lakmus bei Gegenwart von Wasser bläut. In Wasser ist sie nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Ursprünglich farblos färbt sie sich mit der Zeit gelb. Der Geruch ist schwach und unangenehm, erinnert aber wenig an Piperidin. Als secundäre Base vermag das Methylstilbazolin mit salpetriger Säure ein Nitrosamin zu liefern. Man erhält dasselbe durch Eintragen von Natriumnitrit in die schwach salzsaure Lösung der Base und Erwärmen auf dem Wasserbad.

Die Nitrosoverbindung scheidet sich alsdann als ein in Wasser unlösliches gelbes Oel an der Oberfläche aus.

Die Analysen des Methylstilbazolins führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{21}N$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	82.75	83.09	82.96	—	— pCt.
H	10.34	10.97	10.78	—	— »
N	6.89	—	—	7.48	7.31 »

Das spezifische Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser von 4° beträgt 0.9776.

Das Molecularvolumen des Methylstilbazolins berechnet sich daraus zu 207.7; das des Dihydromethylstilbazols beträgt 191.5. Da letztere Base um 6 Wasserstoffatome ärmer ist, so entspricht einer Differenz von H_2 ein Unterschied der Molecularvolumen von 5.4. Diese Zahl entspricht also annähernd dem von Horstmann¹⁾ und Ladenburg²⁾ bei einer Reihe von Körpern gefundenen Werte von 5.0—6.0.

Was nun die Salze des Methylstilbazolins betrifft, so ist es mir nicht gelungen, auch nur ein einziges in krystallisirtem Zustand zu erhalten. Das Goldsalz, Pikrat und Quecksilbersalz fielen als Oele und erstarrten nicht. Das Platindoppelsalz fiel zwar als ein schwerer harziger Niederschlag aus, doch schied sich das Salz aus heisser Lösung wieder als Oel ab, welches ohne Krystallbildung erstarrte.

Auch das Chlorhydrat, welches bei Piperidinbasen meist gut zu erhalten ist, wurde nicht krystallisirt erhalten. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung, sowie bei wochenlangem Stehen über Schwefelsäure stellte das Salz einen zähen durchsichtigen Syrup dar, der zu keiner Krystallisation neigte. Auch nach dem Lösen des Salzes in Benzol schied sich das Salz auf Zusatz von Ligroin ölig aus. Schliess-

¹⁾ Diese Berichte XX, 776.

²⁾ Diese Berichte XXI, 288.

lich leitete ich trocknes Salzsäuregas in eine trockne alkoholfreie ätherische Lösung der Base, doch setzte sich auch hier das Salz in Oeltropfen an den Wänden des Gefässes ab.

Eine Entscheidung der Frage, ob bei der Einwirkung des Benzaldehyds auf $\alpha\gamma$ -Lutidin die Methylgruppe der α - oder der γ -Stellung in Reaction tritt, konnte gegeben werden, wenn es gelang das Methylstilbazolin durch Oxydation in Benzoësäure und Methylpyridincarbon-säure zu spalten. Da nun aber bis jetzt nur die α -Methyl- γ -carbon-säure bekannt ist, so musste daran liegen die γ -Methyl- α -carbon-säure darzustellen. Sie liess sich vielleicht durch Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lu-tidins gewinnen.

Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins.

Die Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins durch übermangansaures Kali zu $\alpha\gamma$ -Pyridindicarbon-säure wurde bereits von Ladenburg und Roth ¹⁾ ausgeführt. Sie erhielten eine Säure, welche sich identisch erwies mit der Lutidinsäure von Weidel und Hertzog ²⁾ sowie mit der Pyridin-dicarbon-säure, welche Böttinger ³⁾ durch Oxydation der beim Erhitzen der Uvitoninsäure erhaltenen Picolincarbon-säure gewonnen hat. Eine theilweise Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins, welche entweder zu einer α -Methylisonicotinsäure oder zu einer γ -Methylpicolinsäure führen musste, war bis dahin nicht versucht worden. Die α -Methyl- γ -pyridin-carbon-säure ist zwar bekannt und wurde von Böttinger ³⁾ durch Erhitzen der Uvitoninsäure auf 274° erhalten und näher beschrieben. Zu einem gleichen Resultat gelangte S. Altar ⁴⁾, welcher durch Oxy-dation von symmetrischem Collidin oder Parvolin ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 : \text{C}_2\text{H}_5 = \alpha : \alpha_1 : \gamma$) eine Picolindicarbon-säure erhielt, die mit der Uvitoninsäure identisch war. Die γ -Methylpicolinsäure dagegen ist nicht bekannt und dürfte von einigem Interesse sein, da sie zur Darstellung von reinem γ -Picolin dienen kann.

Zur Darstellung der Methylpyridincarbon-säure wurden zunächst 5 g gereinigtes Lutidin mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in 1½ procentiger Lösung oxydirt. Die Oxydation wurde zuerst in der Kälte ausgeführt, nach einigen Tagen aber durch Erwärmen beschleunigt. Die weitere Verarbeitung geschah in der üblichen Weise. Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes wurde alsdann in der Wärme durch Kupferacetat gefällt. Es schlug sich ein verhältnissmässig geringer amorpher himmelblauer Niederschlag zu Boden und nach

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 914.

²⁾ Monatsh. für Chem. I, 1.

³⁾ Diese Berichte XIV, 68.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 182.

längerem Stehen setzten sich einige blaue Krystalle ab. Das Kupfersalz wurde gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit hinterblieb die Säure als ein in Wasser äusserst leicht lösliches Pulver. Aus heissem Alkohol, in dem sie mässig schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde sie in kleinen glänzenden Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da sie bei ca. 260° anfang zu verkohlen. Mit Eisenoxydulsalzen gab sie keine Farbenreaction. Beim Erhitzen mit Kalk war der Geruch von Picolin deutlich wahrzunehmen.

Die erhaltene Säure genügte gerade für eine Analyse. Dieselbe ergab, dass in der That eine Methylpyridincarbonensäure vorlag, wie folgende Zahlen ergeben:

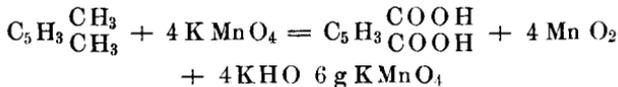
	Ber. für $C_5H_3NCH_3COOH$	Gefunden
C	61.31	61.81 pCt.
H	5.11	5.47 »

Die äusserst schlechte Ausbeute liess es wahrscheinlich erscheinen, dass durch Kupferacetat die Säure nicht vollständig gefällt war. Und in der That liess sich aus dem Filtrat nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff durch Silbernitrat ein Silbersalz erhalten.

Es schien also gerathen, bei einer Wiederholung des Versuches zur Gewinnung der Säure gleich das Silbersalz anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurden abermals in 4 Kolben je 3 g Lutidin in der angegebenen Weise oxydirt. Die Temperatur wurde während 10 Tage auf etwa 35° gehalten und die Oxydation schliesslich durch Erwärmen auf 60° beendet. Bei der weiteren Verarbeitung wurde diesmal mit Salpetersäure neutralisirt. Nach dem Einengen der Flüssigkeit wurde die Säure durch Silbernitrat gefällt, das Salz gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Es wurden so ca. 3 g Säure erhalten. Dieselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und schied sich beim Erkalten in glänzenden kleinen Blättchen aus. Nach weiterem Eindampfen der Mutterlauge wurde die Säure als mattes weisses krystallinisches Pulver erhalten. Sowohl dieses wie auch die glänzenden Blättchen schmolzen bei 227° . So lag denn die Vermuthung nahe, dass anstatt der Methylcarbonensäure die Lutidinsäure entstanden war. Und in der That gab eine Analyse zwar keine auf die Dicarbonensäure genau stimmende Zahlen, zeigte aber immerhin, dass zumeist Lutidinsäure vorlag. Mit Eisenoxydulsalzen gab die Säure die gelbrothe Farbenreaction.

Die Methylcarbonensäure ist also sehr leicht oxydationsfähig und oxydirt sich viel leichter als das $\alpha\gamma$ -Lutidin, so dass sie bereits in die Lutidinsäure übergeht, ehe das Lutidin vollständig in Reaction getreten ist.

Uebrigens erklärt sich jetzt leicht, dass sowohl Ladenburg und Roth als auch Lunge¹⁾, der den Versuch wiederholte, bei einer in der Wärme ausgeführten Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins nur Lutidinsäure erhielten, obwohl sie bei der angewendeten Menge an Oxydationsmittel die von mir gesuchte Methylpyridincarbonsäure hätten bekommen müssen. In Anwendung kamen nämlich auf 1 g Lutidin 3 g übermangansaures Kali, während nach der Gleichung:



zur Oxydation von 1 g Lutidin nöthig sind.

Eine Entscheidung ob die von mir in Händen gehabte Methylpyridincarbonsäure mit der Säure von Böttinger identisch ist, oder die γ -Methylpicolinsäure darstellt, lässt sich natürlich bei den wenigen Angaben, die ich über die Säure habe machen können, nicht geben und so kann auch das oben beschriebene Methylstilbazol nicht mit voller Sicherheit als γ -Methylstilbazol angesprochen werden.

565. W. Hinrichsen: Ueber *m*-Xylobenzylamin.

[Aus dem chemischen Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 1. November.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Ladenburg habe ich versucht die bekannte Reductionsmethode desselben auf einen Körper der aromatischen Reihe anzuwenden, was bis jetzt nur in wenigen Fällen geschehen ist.

Das Ausgangsmaterial, das *m*-Xylonitril, wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction aus dem *m*-Xylidin dargestellt. Das *m*-Xylidin von Kahlbaum wurde durch einmaliges Umkrystallisiren des salzsauren Salzes gereinigt. Aus diesem wurde dann das Nitril dargestellt und zwar mit einem Ueberschuss von Kupfercyanürlösung, wobei das Xylidin in Portionen zu 50 g verarbeitet wurde, entsprechend einer Vorschrift von Ernst L. Cahn²⁾. Das entstandene Cyanxylol wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug wegen des nebenbei entstehenden Phenols mit Natronlauge, dann einige Mal mit Wasser ausgeschüttelt und schliess-

¹⁾ Diese Berichte XX, 132.

²⁾ Ueber einige neue homologe Oxyanthrachinone. Inaug.-Diss. Berlin 1887.