

Umkrystallisiren ist die Substanz rein weiss. Zwei Brombestimmungen bestätigten die Formel $C_{15}H_{15}Br_2N$

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}H_{15}Br_2N$	I.	II.
Br	43.36	43.79	43.00 pCt.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei $27.5-128^{\circ}$.

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte durch Ausfällen mit Wasser noch eine beträchtliche Menge fast weissen Dibromids erhalten werden.

Das Dibromid ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Chloroform sogar zerfliesslich.

Die weitere Untersuchung des Dibromids ist noch nicht ganz beendet, namentlich hoffe ich, das Brom noch durch andere Radicale zu ersetzen. Ich möchte mir die weitere Untersuchung des β' -Aethyl- α -Stilbazols noch vorbehalten und gedenke nächstens der Gesellschaft weitere ergänzende Mittheilungen machen zu können.

Kiel, den 28. October 1888. Neues Chemisches Institut.

567. A. Ladenburg: Ueber Dipicolylmethan.

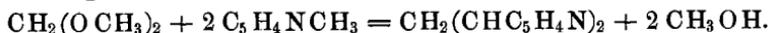
(Eingegangen am 1. November.)

In der letzten Zeit sind in meinem Laboratorium von mir und meinen Schülern¹⁾ verschiedene Untersuchungen ausgeführt worden, welche die Einwirkung von Aldehyden auf Pyridinbasen zum Gegenstand haben und aus denen hervorgeht, dass die in α -Stellung befindliche Methylgruppe an den Sauerstoff des Aldehyds 2 Wasserstoffatome zur Wasserbildung abgibt, indem die Reste sich vereinigen. So entsteht das α -Allylpyridin aus α -Picolin und Paraldehyd, das α -Stilbazol aus α -Picolin und Benzaldehyd, so entstehen auch die in den vorangehenden Mittheilungen beschriebenen Basen Methyl- und Aethylstilbazol und einige andere Basen, die demnächst beschrieben werden sollen.

Im Folgenden wird nun gezeigt werden, dass die Aldehyde oder wenigstens nahe Abkömmlinge derselben auch in anderer Weise ein-

¹⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte XIX, 435 und 2578; Baurath, diese Berichte XX, 2719 und XXI, 818; Merck, diese Berichte XXI, 2709, ferner die vorstehenden Mittheilungen von Bachér und Plath.

wirken können, indem sie zur Condensation zweier Moleküle der Pyridinbase führen unter Zuhilfenahme des Aldehydrestes. So entsteht das Dipicolylmethan, von dem hier berichtet werden soll, nach der Gleichung:



Zur Darstellung der Base erwies sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren als zweckmässig: Gleiche Moleküle von einem aus dem Quecksilbersalz abgeschiedenen Picolin und Methylal wurden in Röhren mit kleinen Mengen von geschmolzenem Chlorzink 10 Stunden auf 280°—290° erhitzt. Das Product, das eine braune harzige Masse darstellt, wird mit verdünnter Salzsäure herausgespült und zur Verjagung von unverändertem Methylal und gebildeten Kohlenwasserstoffen auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, dann alkalisch gemacht und noch vorhandenes Picolin abdestillirt. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und dem Aether die Base durch verdünnte Salzsäure entzogen. Nachdem der in Lösung gegangene Aether entfernt war, wurde die salzsaure Lösung so lange mit Quecksilberchlorid versetzt, als noch ein harziger Niederschlag entsteht und bis das Filtrat eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und aus dem Filtrat die Base durch Natron in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird durch Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand ein- oder zweimal im luftverdünnten Raume destillirt, wo er bei 193°—196° unter 28 mm Druck siedet. Die so gewonnene Base ist für die meisten Zwecke rein genug. Handelt es sich um absolute Reinheit, so wird dieselbe in Platindoppelsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt und aus dem reinen Salz die Base wieder abgeschieden und im luftverdünnten Raume destillirt.

Das Dipicolylmethan bildet ein hellgelbes Oel von schwachem an Allylpyridin erinnernden Geruch; es ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Das spec. Gewicht bei 0° ist 1.0281. Der Siedepunkt liegt bei 319—323° unter 760 mm, bei 203°—208° unter 50 mm Druck. Es ist eine starke 2säurige Base, die sich leicht in verdünnter Salzsäure löst und eine Reihe gut krystallisirter Doppelsalze bildet.

Die Zusammensetzung der Base entspricht der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$, wie folgende Analysen zeigen:

	Gefunden	Berechnet
C	78.62	78.78 pCt.
H	7.41	7.07 »
N	14.49	14.14 »
	<hr/> 100.52	<hr/> 99.99 pCt.

Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln, zerfliesst aber sehr rasch an der Luft.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser schwer löslich. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in schönen glänzenden Blättern, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen führen zur Formel $(C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl)PtCl_4$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	25.39	25.71	25.65 pCt.
H	3.26	2.63	3.05 »
Pt	31.79	—	32.03 »

Das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber bald krystallinisch und wird beim Umkrystallisiren in hübschen, kleinen Nadeln erhalten, welche lufttrocken auf die Formel $2(C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl) \cdot 3AuCl_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ stimmen.

Beim Trocknen bei 120° entweicht das Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.29	3.60 pCt.

Das getrocknete Salz schmilzt bei 160° und stimmt zur Formel $2(C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl), 3AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	21.89	21.53 pCt.
H	2.59	2.22 »
Au	40.67	40.62 »

Das Quecksilbersalz fällt als schwerer krystallinischer Niederschlag und wird aus heissem Wasser in federkielförmigen, an Salmiak erinnernden Krystallen, beim langsamen Krystallisiren in grossen Tafeln erhalten. Die Analyse führt zur Formel $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl, 4HgCl_2$.

	Gefunden	Berechnet
Hg	59.19	59.08 pCt.

Das Salz enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 161°.

Das Pikrat fällt mikrokrySTALLINISCH, das Jodcadmiumsalz in kleinen Nadeln, das Perjodid als Oel und das Jodwismuthsalz harzig.

Die Reduction der Base geschah durch Natrium und Alkohol nach meiner Methode. Es wurde ein grosser Ueberschuss von Natrium, etwa die vierfache Menge der Base, angewandt. Sobald alles Natrium verbraucht ist, wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt, der Rückstand mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Kali getrocknet und dann der Aether abdestillirt. Die rückständige Base hinterbleibt krystallinisch, falls zur Reduction reines Material angewendet worden war. Sie wird durch wiederholtes Abpressen, bis sie ganz weiss und hart geworden ist, gereinigt.

Das so gewonnene Dipipecolinmethan bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 52—54° schmilzt, bei 195° unter 26 mm Druck siedet und sich leicht in Benzol, Aether und sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser löst und nicht hygroskopisch ist. Es hat einen schwachen, an Piperidin erinnernden Geruch und besitzt eine der Formel $C_{13}H_{26}N_2$ entsprechende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C	74.50	74.29 pCt.
H	12.80	12.38 »

Die Verbindung ist eine starke Base, doch sind die meisten Salze nur ölig erhalten und daher nicht analysirt worden. Beim Eindampfen der Base mit Salzsäure hinterbleibt das Chlorhydrat in Nadeln krystallisirt, zerfliesst aber sehr leicht beim Stehen an der Luft. Zur Analyse ward es deshalb so dargestellt, dass man die Base in Aether löste und trockne Salzsäure einleitete. Das Chlorhydrat fiel als weisse krystallinische Masse aus, die abgesaugt, mit Aether gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet wurde. Es entspricht dann der Formel $C_{13}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$, wie folgende Analysen zeigen:

	Gefunden	Berechnet
C	54.95	55.16 pCt.
H	10.13	9.90 »
Cl	24.88	25.03 »

Das Dipipecolymethan ist eine disecundäre Base, wie aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Jodmethyl hervorgeht.

Wird das Chlorhydrat mit salpetrigsaurem Natron erwärmt, so scheidet sich ein öliges Nitrosamin ab, das in Aether löslich ist und beim Abdunsten desselben als Syrup zurückbleibt.

Die Methylierung geschah durch Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler, und zwar wurde bis zum Eintritt neutraler Reaction erwärmt. Dann wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt nur einen kleinen Theil des ausgeschiedenen Oels auf (die tertiäre Base), während ein grösserer Theil (die Ammoniumjodüre) zurückbleibt. Dieses wird durch Chloroform aufgenommen und hinterbleibt nach Verdunstung des letzteren als theilweise krystallinische Masse zurück. Zur Reinigung wird dieselbe einmal aus Alkohol krystallisirt, wodurch man rein weisse Krystalle erhält, die in Wasser sehr löslich, aber nicht hygroskopisch sind. Die Analyse zeigt, dass das Tetramethyldipipecolymethanjodür vorliegt $C_{13}H_{24}(CH_3)_2N_2 \cdot 2CH_3J$.

	Gefunden	Berechnet
J	48.52	48.56 pCt.

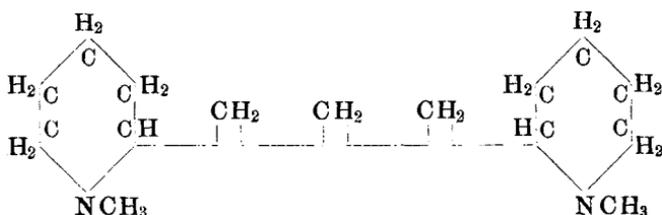
Die tertiäre Base wird der ätherischen Lösung durch Salzsäure entzogen und nach Verdunsten des gelösten Aethers, durch wenig

Goldchlorid ein Harz gefällt, von dem filtrirt wurde. Das Filtrat giebt weiter mit Goldchlorid versetzt einen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in Nadeln erhalten wurde, die nach dem Trocknen bei 170—171° unter Zersetzung schmelzen.

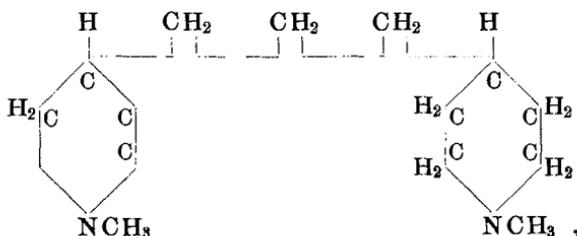
Die Analyse führte zur Formel $C_{13}H_{24}(CH_3)_2N_2 \cdot 2HCl, 2AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	19.93	19.65 pCt.
H	4.08	3.49 »
Au	42.67	42.85 »

Die Base dieses Goldsalzes, die noch nicht näher untersucht wurde, und welche als Dimethyldipipercolylmethan bezeichnet werden kann, steht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Constitution in naher Beziehung zum Spartein. Sie enthält nur 4 Atome Wasserstoffatome mehr als jenes und ihre Constitution wird offenbar durch die Formel



ausgedrückt. Ueber die Constitution des Sparteins wusste man bis vor kurzer Zeit so gut wie nichts. Jetzt ist durch die in meinem Laboratorium ausgeführten interessanten Untersuchungen von Felix B. Ahrens¹⁾ die Constitution dieser Base, abgesehen von dem Ort der doppelten Bindungen, ziemlich vollständig aufgeklärt. Sieht man hier von den doppelten Bindungen ab, d. h. geht man von der Piperideinreihe, zu der das Spartein gehört, in die Piperidinreihe über, so kommt man mit einiger Wahrscheinlichkeit für das Tetrahydrospartein zur Formel:



welche den von Ahrens gefundenen Thatsachen genügend Rechnung

¹⁾ Diese Berichte XXI, 825.

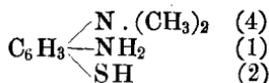
trägt und gleichzeitig die nahe Beziehung der von mir dargestellten Base mit dem Spartein erweist. Vielleicht gelingt es mir, genügende Mengen γ -Picolin zu gewinnen, um die Herstellung einer solcher Base zu versuchen.

Schliesslich spreche ich meinem Assistenten Dr. Elbel, der mich bei dieser Untersuchung eifrigst unterstützte, besten Dank aus.

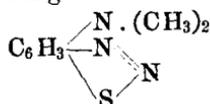
568. P. Jacobson: Ueber Phenylendiazosulfid.

(Eingegangen am 2. November.)

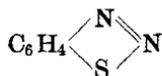
Auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Köln hat Herr A. Bernthsen über ein durch Reduction des Methylene-roths entstehendes Dimethyldiamidophenylmercaptan:



berichtet, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine eigenthümliche Diazoverbindung:



übergeht¹⁾. In dieser Diazoverbindung lernen wir einen neuen Verbindungstypus kennen — charakterisirt durch die zweiwerthige Gruppe — N : N . S —, welche zwei Wasserstoffatome eines aromatischen Kernes ersetzt. Die einfachste Verbindung aus dieser Klasse der »Diazosulfide«, das Orthophenylendiazosulfid:



habe ich seit einiger Zeit in Händen. Ist die Untersuchung desselben auch noch nicht abgeschlossen, so veranlasst mich doch die citirte Mittheilung, über seine Gewinnung schon heute kurz zu berichten.

Das Auftreten dieser Verbindung beobachtete ich zuerst beim Kochen der Diazoverbindung des Diamidodiphenyldisulfürs $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ mit Wasser; schon vor einem Jahre theilte ich mit, dass hierbei eine mit Wasserdampf flüchtige Substanz von charak-

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1888, 1318.