

daraus vollständig in glasglänzenden, dünnen Blättchen ab, die bei  $151^{\circ}$  schmelzen und unter 15 mm bei  $295\text{--}296^{\circ}$  unverändert destilliren. In Schwefelkohlenstoff ist das Sulfid, wie auch die isomere  $\alpha$ -Verbindung, sehr leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}S$
C	83.94	83.91 pCt.
H	5.28	4.89 »

Ein Präparat von gleichem Schmelz- und Siedepunkt wird beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphtyldisulfid mit Kupferpulver erhalten.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

### 167. K. Buchka und Ch. Sprague: Ueber die angebliche Bildung von Pyridin aus Amidoazonaphtalin.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während eine nicht unerhebliche Anzahl mehr oder weniger glatt verlaufender synthetischer Bildungsweisen von Pyridinderivaten in den letzten Jahren bekannt geworden ist, fehlt es noch immer an einer glatten Synthese des Pyridins selbst. Zwar wird eine Reihe von Reactionen in den Lehrbüchern aufgeführt, nach welchen das Pyridin synthetisch erhalten werden soll. Aber theils verlaufen diese Umsetzungen so wenig glatt, dass dieselben zur Darstellung des Pyridins oder als Beweise für die Constitution dieser Base nicht dienen können; theils sind diese Reactionen noch nicht einmal als völlig sicherstehend anzusehen.

Zu den ersteren Reactionen gehören die von W. Koenigs<sup>1)</sup> beobachtete Entstehung von Pyridin beim Ueberleiten von Aethylallylamin über Bleiglätte, die auf  $400\text{--}500^{\circ}$  erhitzt wurde; ferner die von Chapman und Smith<sup>2)</sup> aufgefundenen Bildungsweisen des Pyridins beim Erhitzen von Isoamylnitrat mit Phosphorsäureanhydrid, sowie die von Monari<sup>3)</sup> mitgetheilte Bildung des Pyridins beim Hindurchleiten von Ammoniak und von Alkoholämpfen durch ein rothglühendes Eisenrohr.

Als weniger sicherstehend muss aber schon die von Ramsay<sup>4)</sup> beobachtete Bildung des Pyridins beim Hindurchleiten von Acetylen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte (1879) XII, 2344.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 329.

<sup>3)</sup> Rev. chim. med. farm. 2, 182 und Jahresber. 1884, 924.

<sup>4)</sup> Diese Berichte (1877) X, 736.

und Blausäure durch ein rothglühendes Rohr gelten, obwohl diese Synthese vom theoretischen Standpunkte aus wohl als möglich erscheinen kann. Indessen gelang es Ljubawin<sup>1)</sup> nicht, bei einer Wiederholung dieser Versuche die Entstehung von Pyridin nachzuweisen.

Eine ausserordentlich merkwürdige und vom theoretischen Standpunkte aus kaum zu erklärende Bildungsweise des Pyridins theilte aber endlich W. H. Perkin<sup>2)</sup> im Jahre 1866 mit: die Entstehung des Pyridins bei der Reduction des Amidoazonaphtalins. Auch diese Bildungsweise des Pyridins ist bisher unbeanstandet immer mit aufgeführt worden, obwohl sie im höchsten Grade auffallend erscheinen musste. Denn wenn auch das aus dem Amidoazonaphtalin bei der Reduction sich bildende Naphtylendiamin  $C_{10}H_{10}N_2$  ein Polymeres des Pyridins  $C_5H_5N$  ist, so ist doch hierdurch in keiner Weise eine Erklärung für die Entstehung des Pyridins aus dem Amidoazonaphtalin gegeben, wie denn übrigens Perkin a. a. O. (S. 369) besonders auch hervorhebt, dass alle Versuche, das Naphtylendiamin in Pyridin überzuführen, vergeblich gewesen seien.

Wie Hr. P. Friedländer nun in diesen Berichten (1889) XXII, 589f. mittheilt, ist es ihm nicht möglich gewesen, bei einer Wiederholung der Perkin'schen Versuche Pyridin unter den Reductionsproducten des Amidoazonaphtalins nachzuweisen, obwohl er sich zum Nachweis des Pyridins der sehr scharfen Reaction mit Bromwasser bediente.

Zu dem gleichen Ergebnisse sind auch wir gelangt, als wir gelegentlich einer Durchsicht der verschiedenen Bildungsweisen des Pyridins die Versuche von W. H. Perkin wieder aufnahmen. Unsere Untersuchung war bereits abgeschlossen, als die Mittheilung von Hrn. P. Friedländer erschien, und mögen unsere Beobachtungen daher zur weiteren Bestätigung jener Untersuchung dienen.

Bei Ausführung unserer Versuche haben wir uns genau an die von Perkin gegebenen Vorschriften gehalten.

Das  $\alpha$ -Amidoazonaphtalin wurde durch Vermischen einer Lösung von 2 Molekülen salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin mit einer Lösung von 1 Molekül Aetzkali und 1 Molekül Natriumnitrit bereitet. Das Amidoazonaphtalin wurde sodann in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, nach Entfernung des Alkohols das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und das entzinnte Filtrat so rasch als möglich zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde sodann in

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. (1885), (1), 250 ff.; und diese Berichte (1885) XVIII, Ref. 431.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 359 ff., vergl. auch Perkin und Church, ibid. 129, 144.

wenig Wasser unter Hinzufügen von etwas Salzsäure gelöst, und zum Krystallisiren hingestellt. Es schieden sich die salzsauren Salze des bei der Reduction entstandenen Naphtylamins und Naphtylendiamins aus, während kleine Mengen beider Basen, Ammoniak und event. das Pyridin in der Mutterlauge verblieben.

Die Mutterlauge wurde sodann mit Aetznatron destillirt, die flüchtigen Basen in verdünnter Salzsäure aufgefangen, und die salzsaure Lösung zur Trockne gebracht. Dem trocknen Rückstand wurde etwa entstandenes salzsaures Pyridin durch Auskochen mit Alkohol entzogen, und der Rückstand nach Beseitigung des Alkohols mit concentrirter rauchender Salpetersäure behandelt. Die etwa noch vorhandenen Naphtalinbasen wurden dabei völlig zerstört, während das Pyridin unverändert bleiben musste. Schliesslich wurde wieder alkalisch gemacht, nochmals mit Wasserdampf destillirt und das übergehende Destillat wiederum in Salzsäure aufgefangen; die Lösung zur Trockne gebracht und zum letzten Male mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet, und die etwa zurückbleibenden Basen durch Platinchlorid in die Doppelsalze übergeführt. Bei genügender Concentration schieden sich goldgelbe octaëdrische kleine Krystalle aus, die indessen, wie die Analyse zweier hintereinander erhaltener Krystallisationen erwies, aus reinem Platinsalmiak bestanden.

I. 0.1340 g des Platindoppelsalzes ergaben nach dem Glühen 0.0590 g metallisches Platin = 44.03 pCt. Platin.

II. 0.1090 g des Platindoppelsalzes ergaben nach dem Glühen 0.0473 g metallisches Platin = 43.39 pCt. Platin.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$
Pt	44.03	43.39	43.91 pCt.

Pyridinplatinchlorid würde 34.31 pCt. Platin verlangen.

Aus der Mutterlauge waren weitere Krystallisationen nicht mehr zu erhalten.

Es ist also auch uns nicht gelungen, die Anwesenheit von Pyridin unter den Reductionsproducten des Amidoazonaphtalins nachzuweisen.

Auf Grund dieser Untersuchungen wie derjenigen von Hrn. P. Friedländer ist man daher wohl berechtigt, die auch theoretisch gar nicht zu erklärende Gewinnung des Pyridins aus dem Amidoazonaphtalin aus der Reihe der Bildungsweisen dieser Base zu streichen, und es bleibt nur auffallend, dass Perkin das von ihm erhaltene Pyridin nicht nur durch eine Analyse des Platindoppelsalzes nachwies (Gef. von Perkin 35.02 pCt. Platin, Ber. 34.31 pCt.), sondern dass er auch mittheilt, dieses Doppelsalz durch die sogenannte Anderson'sche Reaction in das Platinopyridinchlorid  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$

umgewandelt zu haben, dessen Zusammensetzung durch eine mehrfache Bestimmung des Gehaltes an Platin, Kohlenstoff und Wasserstoff festgestellt wurde<sup>1)</sup>.

Wir sind nicht im Stande, eine Erklärung hierfür zu geben.

Göttingen, Universitätslaboratorium den 24. März 1889.

### 168. K. Buchka: Ueber die Darstellung von Metanitrotoluol.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Nitrirung des Toluols entsteht bekanntlich das Metanitrotoluol nur in sehr geringer Menge. Von Monnet, Reverdin und Nölting<sup>2)</sup> wurde zuerst die Anwesenheit der Metaverbindung im technisch gewonnenen Nitrotoluol durch Auffindung der Metanitrobenzoësäure unter den Oxydationsproducten desselben nachgewiesen. Die genannten Forscher schätzen die Menge der in dem Oxydationsgemisch enthaltenen Metanitrobenzoësäure auf 1 oder höchstens 2 pCt. der Gesamtausbeute. Später gelang es Nölting und O. N. Witt<sup>3)</sup> das Metanitrotoluol aus dem flüssigen Nebenproducte von der Gewinnung des 1.2.4-Dinitrotoluols zu isoliren. Das Metanitrotoluol wird nur schwierig höher nitriert, und daher reichert es sich bei der weiteren Nitrirung des rohen Nitrotoluols in den flüssigen Nebenproducten an. Indessen beträgt die Menge dieser flüssigen Nebenproducte nach Angabe der genannten Autoren nur etwa 7 pCt. der Gesamtausbeute, und hiervon entfallen zusammen etwa 40 pCt. zu gleichen Theilen auf Para- und Metanitrotoluol. Die Menge des bei der Nitrirung des Toluols entstehenden Metanitrotoluols ist mithin eine nur verschwindend kleine. Dasselbe ist deswegen bisher auch technisch aus dem Toluol nicht gewonnen worden, und man ist zu seiner Darstellung auf die von Beilstein und Kuhlberg<sup>4)</sup> aufgefundene Methode: Zersetzung des Metanitroparatoluidins mit Hülfe der Diazoreaction angewiesen.

<sup>1)</sup> Die von Perkin ausgeführte Analyse ergab nämlich:

	Gefunden		Ber. für $(C_5H_5N)_2PtCl_4$		
C	23.94	24.01	—	—	24.25 pCt.
H	2.18	2.23	—	—	2.02 »
Pt	—	—	39.37	39.49	39.37 »

<sup>2)</sup> Diese Berichte (1879) XII, 443.

<sup>3)</sup> *ibid.* (1885) XVIII, 1336; vgl. auch Wurster und Riedel, diese Berichte (1879) XII, 1797.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 24.