

	Ciamician und Danesi	Anderlini	Anderlini
Schmelzpunkt der Mononitro- α -carbopyrrolsäuren	a	b	c
$C_4H_3.(NO_2)(COOH)NH$	144—146°	161°	217°
Methylester		179°	197°

Die Stellung der Nitrogruppe in den drei isomeren Säuren habe ich aus Mangel an Material nicht ermitteln können. Für die Lösung dieser Frage wird der Umstand, dass nur der bei 197° schmelzende Methylester keine sauren Eigenschaften besitzt, sicher von Belang sein.

Padua. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

456. F. Anderlini: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf das Tetramethyldihydropyridin.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor ungefähr einem Jahre wurde von Ciamician und mir¹⁾ gezeigt, dass beim Erhitzen des carbopyrrolsauren Natrons mit Jodmethyl Kohlensäure abgespalten wird und sich das freiwerdende Pyrrol in Tetramethyldihydropyridin verwandelt. Da über das Verhalten der secundären Dihydropyridinbasen noch keine Beobachtungen vorliegen, habe ich das Studium der Einwirkung des Jodmethyls auf das Tetramethyldihydropyridin mir zur Aufgabe gemacht. Diese Base wurde in der schon beschriebenen Weise aus dem carbopyrrolsauren Natron dargestellt²⁾ und durch wiederholte fractionirte Destillation von den mitgebildeten Nebenproducten getrennt. Die für meine Versuche verwendete Fraction ging zwischen 155—160° über; der Siedepunkt der Base liegt nach Ciamician und Anderlini bei ca. 160°, ich fand ungefähr 158°.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2855.

²⁾ Das zu diesen Versuchen nöthige Rohmaterial verdanken wir auch diesmal der Freigebigkeit der Firma Kalle & Co. in Biebrich am Rhein, welcher ich hiermit meinen herzlichsten Dank ausdrücke.

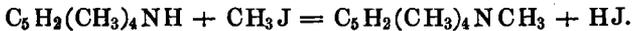
G. Ciamician.

Jodmethyl reagirt auf dieses Dihydroparvolin schon bei gewöhnlicher Temperatur, ich habe jedoch, um mir eine vollständige Um- bildung zu sichern, das Gemenge einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Einwirkungsproduct ist eine feste, gefärbte Salzmasse, welche der vollständigen Reinigung, ihrer leichten Zersetzlichkeit halber, grosse Schwierigkeiten entgegengesetzt; ich habe daher das entstandene Jodid nicht weiter für sich untersucht, sondern zunächst eine kleine Portion desselben durch Einwirkung von Chlorsilber, in wässriger Lösung, in das entsprechende Chlorid übergeführt. Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wurde in geeigneter Concentration mit Goldchlorid gefällt. Der entstehende Niederschlag ist anfangs ölig, erstarrt aber sehr bald, und kann aus siedendem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt werden. Man erhält gelbe Blättchen, die bei 100° schmelzen und alle Eigenschaften des Golddoppelsalzes des Pentamethyldihydropyridins besitzen.

Die Goldbestimmung bestätigte die Identität.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	40.00	40.05 pCt.

Die Einwirkung des Jodmethyls auf das Tetramethyldihydro- pyridin verläuft somit in der Art, dass sich einfach das Jodhydrat der methylirten tertiären Base bildet, die vor Kurzem¹⁾ von Cia- mician und mir direct aus dem *n*-Methylpyrrol erhalten wurde:



Da das Pentamethyldihydropyridin damals nur flüchtig untersucht werden konnte, indem das *n*-Methylpyrrol bei der Methylierung reichlich in höhere Pyrrole verwandelt wird, die von den Pyridinbasen kaum zu trennen sind, so habe ich aus dem oben erwähnten, rohen Jodid die tertiäre Base in Freiheit gesetzt, um dieselbe näher studiren zu können. Die über Baryt sorgfältig getrocknete Verbindung siedet zum grössten Theile bei 188—190°; da sie aber ausserordentlich luft- empfindlich ist, und zwar namentlich bei höherer Temperatur, so habe ich sie zur Analyse im luftverdünnten Raume destillirt. Die grösste Menge siedete, bei 7 mm Quecksilberdruck, bei 45—46°, war aber trotz der verwendeten Sorgfalt etwas gelb gefärbt.

Die Analyse gab mit der Formel $C_{10}H_{17}N$, ziemlich genau über- einstimmende Werthe.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}N$
C	79.27	79.47 pCt.
H	11.52	11.26 »

Die Base zeigte alle schon von Ciamician und Anderlini beschriebenen Eigenschaften, und gab ein bei 100° schmelzendes

¹⁾ Diese Berichte XXII, 656.

Golddoppelsalz, welches, wie es nicht anders sein konnte, mit dem oben erwähnten und dem von Ciamician und mir¹⁾ beschriebenen Goldsalz identisch ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}NAuCl_4$
Au	39.90	40.05 pCt.

Bei dieser Gelegenheit hat Hr. Dr. G. B. Negri die Güte gehabt, dasselbe krystallographisch zu untersuchen und mir seine Messungsergebnisse mitzutheilen.

Die aus Wasser erhaltenen, mikroskopischen, hellgelben Krystalle sind durch die Fig. 1 und 2 dargestellt.

Fig. 1.

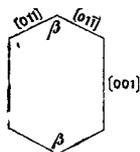
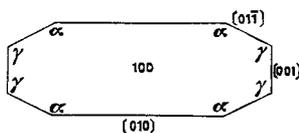


Fig. 2.



Betrachtet man die vorherrschende Fläche, nach welcher die Krystalle tafelförmig ausgebildet sind, als (100), so sind die anderen beobachteten Formen: (001), (010), (011) Fig. 2. Auf (100) sind die Auslöschungsrichtungen parallel zu $[001]$, $[010]$.

In den meisten Fällen sind die Krystalle in fast paralleler Lage zu Reihen angeordnet, welche sich gegenseitig unter einem Winkel von ca. 90° kreuzen.

Die Messungen gaben die folgenden Ergebnisse:

	Grenzwerte	Mittel	n
$\alpha = [010] : [01\bar{1}]$	$151^\circ \text{ — — } 155^\circ 35'$	$153^\circ 20'$	12
$\beta = [01\bar{1}] : [011]$	$123^\circ 30' \text{ — } 127^\circ 30'$	$124^\circ 40'$	12
$\gamma = [001] : [01\bar{1}]$	$114^\circ 40' \text{ — } 117^\circ 5'$	$116^\circ 10'$	12

Aus den drei Mittelwerthen ($\alpha\beta\gamma$) ergibt sich für α der definitive Werth: $153^\circ 10'$.

Die oben erwähnten gekreuzten Krystalle könnten als Zwillinge aufgefasst werden; in der That, wenn man die Krystalle als rhombisch oder monoklin betrachtet, ergibt sich aus $[100:001] : [100:[011]] = 153^\circ 10'$.

$$c : b = 0.5059 : 1.$$

Aus diesem Axenverhältniss berechnet man:

$$001 : 021 = 45^\circ 20'.$$

¹⁾ Loc. cit.

Wenn man also die sehr charakteristischen gekreuzten Krystalle als Zwillinge nach (021) betrachtet, so bilden die Kanten [010] und $[0\bar{1}0]$, das heisst die Verlängerungsrichtungen der gekreuzten Krystallreihen, einen Winkel von ungefähr 90° . Ueberdies löschen sich, unter gekreuzten Nicol, alle Individuen der polysynthetischen Zwillinge entweder gleichzeitig oder fast gleichzeitig aus.

Pleochroismus stark.

Vergleicht man dieses Chloroaurat mit jenem des Tetramethyldihydropyridins, welches von R. Panebianco¹⁾ studirt wurde, so erscheint ein ebener Winkel bei beiden Substanzen fast gleich.

$[011]:[0\bar{1}\bar{1}] = 124^\circ 30'$ beim Golddoppelsalz des Tetramethyldihydropyridins.

$[011]:[0\bar{1}\bar{1}] = 124^\circ 40'$ beim Golddoppelsalz des Pentamethyldihydropyridins.

Das Pentamethyldihydropyridin zeigt ein sehr eigenthümliches Verhalten gegen Jodmethyl, es reagirt damit sehr energisch und bildet eine ölige Verbindung, die ich nicht zum Krystallisiren habe bringen können. Dieser Körper hat nicht die Eigenschaften der zusammengesetzten, organischen Ammoniumjodide, indem es schon durch wässeriges Kali in der Kälte leicht zersetzt wird, und scheint das Jodhydrat einer Base zu sein, die um zwei Methyle reicher ist, als das Pentamethyldihydropyridin.

Da ich das flüssige Jodhydrat nicht für sich untersuchen konnte, habe ich es in Wasser gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte wurde durch Umsetzung mit Chlorsilber in das Chlorhydrat übergeführt und dann mit Goldchlorid gefällt, die andere wurde mit Kali destillirt und die freie Base ebenfalls in das Golddoppelsalz verwandelt. Die auf diesen verschiedenen Wegen bereiteten Goldsalze haben sich bei der Untersuchung als identisch erwiesen.

I. Behandlung mit Chlorsilber.

Die vom gebildeten Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Platinchlorid keine Fällung und mit Pikrinsäure eine ölige Ausscheidung, Goldchlorid bewirkt dagegen die Bildung eines Niederschlages, welcher sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünnter, heisser Salzsäure leicht reinigen lässt. Aus der heissen Lösung scheidet sich das Goldsalz anfangs ölig aus, krystallisirt jedoch nach einigen Stunden in goldgelben, dünnen Nadeln, die bei 99.5° bis 100.5° schmelzen.

¹⁾ Siehe diese Berichte XXI, 2860 und *Rivista di Mineralogia e Cristallografia italiana* 3.

Die vollständige Analyse desselben lieferte Zahlen, welche mit der Formel:



genau übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{AuCl}_3$
C	27.69	27.79 pCt.
H	4.51	4.24 »
N	2.76	2.70 »
Au	37.84	37.88 »

II. Behandlung mit Kalihydrat.

Die andere Hälfte der wässerigen Lösung des rohen Jodhydrates wurde mit einem Ueberschuss von Aetzkali destillirt und das wässerige Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockene eingedampft. Der Rückstand erstarrt beim längeren Verweilen unter der Exsiccator-Glocke zu einer festen Krystallmasse, welche, in Wasser gelöst, mit Goldchlorid eine gelbe, krystallinische Fällung liefert. Dieselbe wurde ebenfalls durch wiederholtes Krystallisiren gereinigt, indessen konnte der Schmelzpunkt nicht über $99-99.5^{\circ}$ erhöht werden. Die folgende Analyse und die vergleichende krystallographische Untersuchung lassen jedoch keinen Zweifel aufkommen über die Identität der beiden Gold-doppelsalze.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{AuCl}_3$
C	27.58	27.79 pCt.
H	4.33	4.24 »
Au	37.80	37.88 »

Die auf verschiedenem Wege erhaltenen zwei Goldverbindungen wurden von Hrn. Dr. G. B. Negri vergleichend krystallographisch untersucht, wobei sich ihre vollständige Uebereinstimmung ergeben hat.

Ich entnehme aus seiner freundlichen Mittheilung die folgenden Daten:

Fig. 3.

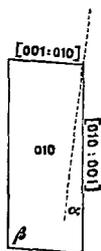
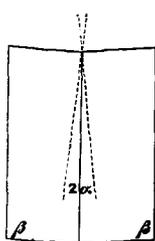


Fig. 4.



Beide Substanzen erscheinen in mikroskopischen, gelben, tafelförmigen, asymmetrischen Krystallen, welche von den Formen (010), (100), (001) begrenzt werden (Fig. 3). Sehr häufig beobachtet man Zwillinge nach (100) (Fig. 4). In manchen Fällen tritt Wiederholung dieses Zwillingsgesetzes auf.

Auf (010) bildet eine Auslöschungsrichtung, bei beiden Substanzen, mit $[100 : 010]$, in dem ebenen Winkel $[100 : 010] : [001 : 010]$, für weisses Licht, fast den gleichen Winkel (α). 2α bezeichnet den Auslöschungswinkel auf (010) der Zwillinge.

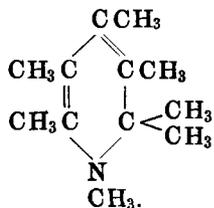
Aus den Messungen ergaben sich die folgenden Werthe:

	Golddoppelsalz erhalten aus dem Jodhydrat			Golddoppelsalz erhalten aus der freien Base		
	Grenzwerte	Mittel	z	Grenzwerte	Mittel	z
$\beta = [100 : 010] : [001 : 010]$	93° — — 95° 35'	93° 40'	12	93° 10' — 95° —	93° 50'	8
α	6° 55' — 5° 50'	6° 25'	6	6° 40' — 5° 30'	6° 15'	10
2α	12° — — 15° 10'	13° 10'	6	10° 35' — 13° 30'	12° 40'	10
Pleochroismus	Bemerkbar			Bemerkbar		

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass das Pentamethyl-
dihydropyridin bei der Methylierung im Sinne der folgenden Gleichung
zu reagiren scheint:



Ueber die Constitution der erhaltenen Base, welche die Zusammen-
setzung eines Heptamethyldihydropyridins haben würde, lässt
sich vor der Hand nichts mit Bestimmtheit aussagen. Sollte der
Pyridinring noch darin enthalten sein, so würde ihre Constitution viel-
leicht durch die folgende Formel auszudrücken sein:



Die Bildung einer so hochmethylieren Base ist jedenfalls eine
sehr auffallende Erscheinung, leider reichte aber zu einer weiteren
Untersuchung derselben das Material nicht aus.

Padua, im Juli 1889.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.