

Amidoverbindung, welche noch nicht genügend scharf gegen  $75^{\circ}$  schmolz. Leider fehlt es uns augenblicklich an Material zur Reindarstellung dieses Amidolepidins.

Das Nitrochinolin vom Schmp.  $89^{\circ}$  stellt man ebenfalls am besten durch Nitriren in der Kälte mit dem oben angegebenen Gemisch von rauchender Salpetersäure und reiner Schwefelsäure dar. Dasselbe ist nach La Coste<sup>1)</sup> identisch mit dem synthetisch aus *o*-Nitranilin dargestellten *o*-Nitrochinolin. Höchst wahrscheinlich enthält also auch das bei demselben Nitrierverfahren als Hauptproduct entstehende Nitrolepidin vom Schmp.  $126-127^{\circ}$  die Nitrogruppe in der Orthostellung.

#### 426. A. Ladenburg: Ueber 2- $\beta$ -Picoline, die Constitution des Pyridins und des Benzols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Anschluss an meine letzte Mittheilung über Benzolformeln (diese Berichte XXIII, 1007) habe ich die dort angekündigten Versuche gemeinschaftlich mit meinen Schülern stud. Schwarz und Adam ausgeführt und kann heute über ein vorläufiges Ergebniss berichten.

Es wurden die in Frage stehenden  $\beta$ -Picoline sowohl aus Glycerin wie aus Strychnin dargestellt und im Allgemeinen die früheren Angaben meiner Schüler und Assistenten Hesekiel, Stöhr und Bachér bestätigt gefunden. Nur haben wir jetzt eine wesentliche Verbesserung der Methode, aus Glycerin Picolin darzustellen, gefunden, indem wir statt des von Zanoni angewandten Acetamids, phosphorsaures Ammoniak benutzt haben, wodurch die Darstellung nicht nur billiger wird, sondern auch weit bessere Ausbeute giebt. Es ist uns so in kurzer Zeit möglich gewesen, gegen 100 g dieser Base zu gewinnen<sup>2)</sup>. Leider können wir Aehnliches von der andern nicht berichten. Wir haben in dieser Hinsicht nicht viel bessere Erfahrungen gemacht wie Stöhr, der bekanntlich zuerst  $\beta$ -Picolin aus Strychnin isolirt hat. Freilich ist es mir gelungen, gemeinschaftlich mit stud. Sieber, auch dieses Picolin synthetisch darzustellen, nach einer Methode, die weiter

<sup>1)</sup> La Coste, diese Berichte XVI, 673.

<sup>2)</sup> Im hiesigen Laboratorium wird jetzt das  $\beta$ -Picolin hinsichtlich seines Verhaltens gegen Aldehyde u. s. w. studirt.

unten mitgetheilt werden wird, allein auch diese Methode giebt nur sehr geringe Ausbeute.

Bei genauerer Untersuchung dieser Basen ergab sich, dass dieselben auch nach der Wiedergewinnung aus den Quecksilberdoppelsalzen, welche bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt worden waren, und obgleich die Beobachtungen mit demselben Thermometer, unter etwa gleichen äusseren Bedingungen, ausgeführt wurden, eine Siedepunktdifferenz von etwa  $5^{\circ}$  zeigten.

Der Siedepunkt des  $\beta$ -Picolins aus Glycerin wurde zu  $141.5-142^{\circ}$  (nicht corr.) gefunden, während die Base aus Strychnin zwischen  $146^{\circ}$  und  $149^{\circ}.5$  (nicht corr.) überging. Es ist allerdings bemerkenswerth, dass, obgleich auch in diesem letzteren Falle, die Base aus constant schmelzendem Salz gewonnen worden war, diese, wie auch Stöhr gefunden hat, keinen constanten Siedepunkt besitzt. Es waren daher Zweifel an der Reinheit derselben berechtigt und eine Analyse um so nothwendiger, als Stöhr nur die Nebenfractionen der nicht gereinigten Base analysirt hat. Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen haben uns übrigens in dieser Hinsicht beruhigen müssen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7N$
C	77.46	77.42 pCt.
H	7.91	7.53 »

Die kleine Differenz im Wasserstoffgehalt ist bei einer so hygroskopischen Substanz leicht erklärlich. Doch wird beabsichtigt bei einer neuen Darstellung derselben, die nahezu beendet ist und mit weit mehr Material ausgeführt wurde (2.5 Kgr Strychnin), auf die Reinigung des Quecksilbersalzes noch mehr Sorgfalt zu verwenden, um womöglich auch diese Base von ganz constantem Siedepunkt und absoluter chemischer Reinheit zu erhalten. Bei der anderen Base ist dies zweifellos der Fall, und Stöhr's gegentheilige Vermuthungen durchaus un begründet.

Auch in Bezug auf die Schmelzpunktdifferenzen der Salze haben wir die früheren Erfahrungen bestätigen können, namentlich gilt dies von den Quecksilberdoppelsalzen, die bei  $145-146^{\circ}$  resp.  $139-140^{\circ}$  schmelzen.

Trotzdem würden wahrscheinlich diese Thatsachen bei conservativ und ängstlich denkenden Chemikern nicht hingereicht haben, den Glauben an die Identität beider Körper zu zerstören. Ich bin aber in der Lage neue und zwar sehr frappante Thatsachen mitzuthellen, die, wie mir scheint, jeden Zweifel an der Isomerie beider Basen ausschliesst.

Die Base aus Glycerin, ich nenne sie in Zukunft  $\beta$ -Picolin, ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich, während die Base aus Strychnin, ich nenne dieselbe  $\beta$ -Picolin, sehr schwer in Wasser löslich ist. Wenn Hesekei angiebt, dass er bei der Destillation seiner Base mit Wasser

bisweilen Oeltropfen beobachtete, die sich allerdings in mehr Wasser leicht lösten, so können wir dies durchaus nicht bestätigen; wir haben niemals irgend eine Trübung oder Ausscheidung bei diesen von uns so vielfach vorgenommenen Destillationen beobachtet und glauben daher Hesekei's Angabe als auf einer Täuschung beruhend bezeichnen zu dürfen. Dagegen hat Stöhr die Schwerlöslichkeit des  $\beta'$ -Picolins bereits erkannt. Man erhält nämlich bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein Oel, welches nicht wieder verschwindet und welches erst durch Zusatz von sehr viel Wasser gelöst wird. Wir haben uns aber mit diesen beiläufigen Beobachtungen an den Rohbasen nicht begnügt, wir haben sie durch das Verhalten der aus den Quecksilbersalzen abgeschiedenen, destillirten reinen Basen controlirt. Versetzt man etwa gleiche Mengen derselben tropfenweise mit Wasser, so sieht man bei dem  $\beta$ -Picolin niemals eine Trübung oder Ausscheidung und die erhaltene Lösung trübt sich auch nicht bei höherer Temperatur. Das  $\beta'$ -Picolin verhält sich ganz anders: die ersten Tropfen Wasser werden freilich ohne Trübung aufgenommen, aber dann treten alsbald Ausscheidungen auf, die beim Umschütteln aber wieder verschwinden, solange die Wassermenge noch gering und die Temperatur niedrig ist. Hat man aber etwa 3 vol. Wasser auf 1 vol. Base zugesetzt, so hat man eine Lösung, die äusserst temperaturempfindlich ist. Schon die momentane Berührung mit der Hand genügt, eine starke Ausscheidung zu bewirken und bei der hohen Temperatur dieses Sommers trennte sich die Flüssigkeit in 2 vollständig getrennte Schichten. Die Erscheinungen sind so frappant, dass sie sehr wohl zur Demonstration benutzt werden können, wie ich sie denn auch vor einigen Wochen meinen Zuhörern in der Vorlesung über Alkaloide gezeigt habe.

Wir haben ferner gefunden, dass die Platindoppelsalze der beiden Basen, welche nach früheren Versuchen und auch nach den unseren hinsichtlich ihrer Krystallform und ihrer Schmelzpunkte sich ziemlich nahe stehen, wesentliche Unterschiede zeigen, wenn man sie mit Wasser kocht. Allerdings unterliegen sie dann beide der Anderson'schen Reaction und gehen in Platinosalz über, wie folgende Analysen beweisen:

	Gefunden bei dem Platinsalz des $\beta$ -Picolins	Gefunden bei dem Platinsalz des $\beta'$ -Picolins	Berechnet für $(C_6H_7N)_2PtCl_4$
C	27.69	27.81	27.58 pCt.
H	3.11	2.91	2.68 »
Pt	36.88	—	37.24 »

Allein die beiden Salze zeigen ganz verschiedene Schmelz- und Zersetzungspunkte, das aus  $\beta$ -Picolin schmilzt bei 240—241°, das aus  $\beta'$ -Picolin bei 256—258°. Im Aeussern zeigen die beiden Salze kleine

Unterschiede, von denen wir aber nicht behaupten können, dass sie constant auftreten: das  $\beta$ -Salz ist glänzend und rothgelb, das  $\beta'$ -Salz ist matt und grüngelb.

Diese Thatsachen haben weitgehende und wichtige Consequenzen. Aus der Verschiedenheit der 2  $\beta$ -Picoline folgt zunächst, dass auch 2 Nicotinsäuren existiren müssen, wofür bis jetzt die Bestätigung noch fehlt, da wir bisher nur die  $\beta$ -Nicotinsäure näher untersuchen konnten. Aus der Art, wie ich die Isomerie der 2  $\beta$ -Picoline gedeutet habe, folgt ferner die Identität der  $\beta$ -Pipecoline, wofür auch der Beweis noch zu erbringen ist.

Es müssen nun aber auch 2  $\alpha$ -Picoline und 2 Picolinsäuren existiren, und in dieser Beziehung fehlt es nicht an bestätigenden Thatsachen, die freilich bisher ganz anders aufgefasst wurden.

Bekanntlich hat Weidel<sup>1)</sup> zuerst  $\alpha$ -Picolin aus Knochenöl isolirt und seine Eigenschaften und Salze studirt. Erst einige Jahre später ist es von Lange und mir<sup>2)</sup> nach einer anderen Methode aus dem Theer gewonnen worden und unsere Angaben stimmen mit denen Weidel's nicht überein. Dass aber die unseren richtig sind, davon kann sich jetzt Jeder überzeugen, da das  $\alpha$ -Picolin des Theers leicht zugänglich ist. Man hat daher allgemein Weidel's Daten als ungenau verworfen, und doch ist dafür kein genügender Grund vorhanden. So giebt Weidel den Siedepunkt des  $\alpha$ -Picolins zu  $133.9^{\circ}$  an, während er von mir zu  $129^{\circ}$  angegeben wurde und derselbe nach neueren Bestimmungen, die ich hier zu machen Gelegenheit hatte, eher noch einige Zehntel Grade tiefer liegt. Diese Differenz von  $5^{\circ}$  wäre bei Annahme der Identität beider Körper nur durch die Beimengung von  $\beta$ -Picolin zu erklären. Nun sagt aber Weidel ausdrücklich, dass er bei der Oxydation seiner Base nur Picolinsäure erhalten habe.

Weidel hat ferner eine ganze Reihe von Salzen des Picolins und der daraus gewonnenen Picolinsäure krystallographisch bestimmen lassen. Leider sind diese Messungen von Ditscheiner ausgeführt, dem Groth grobe Ungenauigkeiten nachweisen kann<sup>3)</sup>. Doch erklärt sich hieraus noch lange nicht der Mangel an Uebereinstimmung, wie er zwischen diesen Messungen und denen vom Kollegen Hintze, der auf meinen Wunsch alle diese Salze nachgemessen hat, besteht. So zeigen z. B. die von Weidel-Ditscheiner beschriebenen 2 Picolinplatinsalze ganz andere Formen, wie sie Hintze an den von mir dargestellten Salzen beobachten konnte, und doch giebt Wleugel an, dass er an dem von Goldschmidt und Constam dargestellten  $\alpha$ -Picolinplatin genau die von Ditscheiner beschriebene Form und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2003.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 6.

<sup>3)</sup> vergl. Zeitschrift f. Krystall.

Winkel gefunden habe<sup>1)</sup>. Nimmt man noch hinzu, dass Ostwald, wie ich kürzlich schon hervorhob, die Picolinsäure als ein Gemenge betrachtet, auf Grund der Bestimmungen über ihre Leitfähigkeit, so kann die Ansicht, dass schon jetzt 2  $\alpha$ -Picoline und 2 Picolinsäuren bekannt sind, nicht mehr ganz von der Hand gewiesen werden, und es verdienen diese Körper eine erneute, gründliche Untersuchung, zu der hier im Laboratorium bereits die ersten Schritte geschehen sind.

Bestätigt dieselbe, wie ich jetzt erwarte, die Existenz zweier isomerer  $\alpha$ -Picoline, so sind 5 isomere Monosubstitutionsproducte des Pyridins bekannt, und damit ist die Körner-Dewar'sche Formel für dasselbe wirklich bewiesen. Und zwar giebt diese Formel für die dann beobachteten Isomerien einen vollendeten Ausdruck, wie man dies jetzt schon hinsichtlich der Isomerie der 2  $\beta$ -Picoline behaupten kann. Gerade die grosse Aehnlichkeit beider Körper und andererseits ihre Verschiedenheit entspricht durchaus dem Formelbild, während alle anderen Vorstellungen über das Pyridin, namentlich auch die von Riedel-Hantzsch jetzt als definitiv beseitigt angesehen werden können.

Es ist ferner klar, dass nun auch die Zahl der Di- und Polysubstitutionsderivate eine weit grössere wird, als früher angenommen wurde. So sind z. B. 10 isomere Disubstitutionsproducte mit gleichen Substituenten zu erwarten. Kurz, die Pyridinreihe wird nochmals ab ovo zu studiren sein. Dagegen ist kein neues Chinolin zu erwarten; die Vergleichung der aus dieser Base darstellbaren Nicotinsäure mit den aus den  $\beta$ -Picolinen durch Oxydation entstehenden Säuren wird die Constitution der  $\beta$ -Picoline definitiv lösen.

Dass die Existenz zweier  $\beta$ -Picoline auch auf die Benzolformel von Einfluss sein würde, hatte ich schon in meiner früheren Mittheilung angegeben. Ich kann jetzt nach reiflicher Ueberlegung meine Ansicht dahin aussprechen, falls der Begriff Valenz ein allgemeiner ist, d. h. wenn seine Bedeutung nicht von Element zu Element eine andere wird, was ich als feststehend ansehe, so folgt aus meiner Auffassung der Pyridinformel, dass das Kekulé'sche Sechseck für das Benzol fünf isomere Bisubstitutionsproducte fordert. Es ist also jetzt die Ansicht thatsächlich begründet, die ich vor mehr als 20 Jahren angesprochen habe. Und dadurch ist die Prismenformel die einzige, welche den Gesetzmässigkeiten der Substitution, wie sie von Kekulé aufgestellt und von mir bewiesen wurden, Rechnung trägt.

Dass diese Formel aber nicht allen Beziehungen des Benzols genügt, habe ich schon so häufig hervorgehoben, dass ich es zu wieder-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2980.

holen keinen Grund sehe. Man wird also neben dem Prisma auch das Sechseck gebrauchen müssen. Dagegen vermag ich der centrischen Formel, wenn sie von der Diagonalformel verschieden gedacht wird, die selbst ja den Thatsachen nicht entspricht, keine Berechtigung zuzuerkennen, da ihr die mechanische Grundlage fehlt (vergl. Ann. Chem. Pharm. 246, 382).

#### 427. O. Klein: Ueber $\alpha$ -Picolylfurylalkin und $\alpha$ -Pipecolylfurylalkin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg habe ich Versuche angestellt, welche die Bedingungen ermitteln sollten, unter denen sich Furfurol direct ohne Wasserabspaltung mit  $\alpha$ -Picolin verbindet. Es gelang auch einen Körper von der Zusammensetzung  $C_5H_4NCH_2 \cdot CHOH \cdot C_4H_3O$  zu erhalten, aus welchem sich durch Anlagerung von 6 Atomen Wasserstoff eine Base von der Zusammensetzung  $C_5H_9(CH_2CHOH \cdot C_4H_3O)NH$  ableitet. Diese Körper stehen zu einander in demselben Verhältniss, wie das kürzlich von Ladenburg beschriebene  $\alpha$ -Picolylalkin und  $\alpha$ -Pipecolylalkin. Ich nenne den ersteren Körper  $\alpha$ -Picolylfurylalkin und sein Reductionsproduct  $\alpha$ -Pipecolylfurylalkin.

##### $\alpha$ -Picolylfurylalkin.

Dieser Körper wurde erhalten, indem ich gleiche Mengen  $\alpha$ -Picolin und Furfurol mit dem halben Gewicht Wasser in zugeschmolzenen Röhren etwa 8—9 Stunden auf 140—150° erhitzte. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der rothbraune flüssige Inhalt, der stark nach Picolin roch, wurde herausgenommen und mit Wasserdämpfen destillirt, um ihn von etwa gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffen, überschüssigem Picolin und Furfurol zu befreien. Der Rückstand, aus dem sich ein schwarzes Oel abschied, wurde mit Chloroform ausgezogen, von der wässrigen Lösung getrennt und das Chloroform abdestillirt. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Oel, das nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillirbar ist; die Destillation geschah daher im Vacuum. Bei 164° unter einem Druck von 20 mm ging die grünlich gefärbte Base über. Sie erstarrte in der Vorlage zu einem etwas gelblich gefärbten Kuchen von hartem krystallinischem Gefüge. An der Luft, sowie im Exsiccator und