

Das pyroschwefligsaure Kalium ( $K_2S_2O_5$ ) gehört nach den Untersuchungen von Marignac dem monosymmetrischen Systeme an und hat die Constanten  $a:b:c = 1.4628:1:1.2227$ ;  $\beta = 48^\circ 15'$ . Falls nicht eine Dimorphie vorliegt, können somit krystallographische Beziehungen zwischen diesem Salze und der gleich zusammengesetzten Ammoniumverbindung nicht bestehen.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

### 518. C. Stoehr: Ueber das $\beta$ -Methylpyridin und die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Einklang mit unseren theoretischen Anschauungen, welche in der Körner'schen Formel ihren bildlichen Ausdruck finden, hatten wir es bislang in der Pyridinreihe mit drei isomeren Monosubstitutionsderivaten zu thun, entsprechend der Anzahl von Biderivaten des Benzols. Nun will Ladenburg<sup>1)</sup> Thatsachen gefunden haben, welche diese unsere seitherigen Anschauungen wesentlich zu modificiren geeignet wären, welche ihn bestimmt haben zur Annahme eines vierten isomeren Methylpyridins, eines von dem synthetischen  $\beta$ -Picolin verschiedenen  $\beta'$ -Picolins (aus Strychnin). Diese Thatsachen, auf welche Ladenburg sich stützt, sind aber nichts Neues, sind nichts Anderes, als was ich bereits vor längerer Zeit an dieser Stelle mitgetheilt habe<sup>2)</sup>, ohne freilich gleich so gewagte Schlüsse daraus zu ziehen. Neben einigen anderen Differenzen war mir namentlich und in erster Linie auffällig der nicht unbeträchtliche Siedepunktunterschied zwischen meinem aus Strychnin erhaltenen  $\beta$ -Picolin und der nach Zanon's Methode aus Glycerin, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid erhaltenen synthetischen Base. Ich dachte gerade nicht ängstlich, doch conservativ genug, diese meine Beobachtungen erst noch einmal einer gründlichen Prüfung zu unterziehen, bevor ich theoretische Speculationen daran knüpfen mochte. Die Untersuchungen waren vielfach langwierig und zeitraubend, namentlich auch hinsichtlich der Beschaffung des Materiales. Wenn nun inzwischen Ladenburg bei Wiederholung meiner Arbeit meine früheren Resultate bestätigt fand, so muss ich dennoch dieselben heute berichtigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2688.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 810 und 2727.

Das reine  $\beta$ -Picolin aus Strychnin zeigt in seinem Siedepunkt keinen Unterschied von der synthetischen Base. Bei seiner genaueren Untersuchung findet zwar Ladenburg für die Base aus Strychnin den Siedepunkt 146—149.5°, also meine Angabe von früher bestätigt. Gleichwohl ist dieser Siedepunkt nicht richtig. Ich hielt früher die Base aus Strychnin für einen einheitlichen Körper auf Grund meiner Analysen, und zwar habe ich nicht allein ihre Nebenfraktionen analysirt, wie Ladenburg behauptet, ich unterzog selbstverständlich auch die Hauptfraktion und diese in erster Linie der analytischen Untersuchung. Sie ergab die für Methylpyridin erforderlichen Werthe<sup>1)</sup> und in dieser Hinsicht waren Ladenburg's Besorgnisse gegenstandslos. Da nun die Nebenfraktion, die Fraction 150—160°, übereinstimmende Resultate lieferte und ausserdem bei der Oxydation und zwar — wie dies absichtlich geschah — des am niedrigsten und am höchsten siedenden Antheils der Base nur Nicotinsäure, Schmelzpunkt 227°, erhalten wurde, so musste ich anfänglich an die Einheitlichkeit der Base glauben, ein Irrthum, in dem Ladenburg auch heute noch befangen scheint. Im Laufe meiner fortgesetzten Untersuchungen mit grösseren Mengen von Destillationsproducten des Strychnins stellte sich nach sorgfältiger Fractionirung, wie solche bei kleinen Mengen von Material nicht durchzuführen ist, bald heraus, dass die Base keineswegs einheitlicher Natur ist, dass es indess schwer fällt und vielfacher Operationen bedarf, um aus ihr das  $\beta$ -Picolin in vollkommen reinem Zustande zu isoliren, zu trennen von beigemengten höheren Homologen. Es gelang schliesslich mit Hülfe der Salze und diese reine Base zeigte nun den Siedepunkt 142—143°. Genau der gleiche Siedepunkt wurde auch beobachtet an einem  $\beta$ -Picolin, das ich in Gemeinschaft mit L. B. Berend aus Brucin<sup>2)</sup> bei der Destillation mit Kalk erhielt. Den Siedepunkt der synthetischen Base giebt nun neuerdings Ladenburg zu 141.5—142° an. Damit ist die seitherige Siedepunktdifferenz beseitigt. Alle  $\beta$ -Picoline der verschiedenen Herkunft zeigen gleichen Siedepunkt; auch die synthetische Base aus Trimethyldiamin wird davon keine Ausnahme machen, nachdem jetzt für das  $\beta$ -Picolin aus Strychnin der vermeintliche höhere Siedepunkt keine Giltigkeit mehr hat.

Weitere Differenzen sollen nach Ladenburg die Schmelzpunkte der Salze beider Picoline zeigen, des synthetischen und des Productes aus Strychnin. Mir sind keine solche Differenzen bekannt, wenigstens keine, denen man solche Bedeutung beilegen könnte. Von den Salzen sind wohl das Quecksilbersalz gemeint und das Platinsalz. Für ersteres fand ich früher den Schmelzpunkt 139—140°; das Salz aus reiner

1) Diese Berichte XX, 2728.

2) Journ. für prakt. Chem., Bd. 42, pag. 419.

Base vom Siedepunkt 142—143° zeigt den Schmelzpunkt 145—146°. Den gleichen Schmelzpunkt giebt nun neuerdings auch Ladenburg für das Quecksilbersalz der synthetischen Base, den Hesekiel<sup>1)</sup> früher bei 143° beobachtete. Hier herrscht also völlige Uebereinstimmung.

Was das Platinsalz betrifft, so machte zuerst Hesekiel<sup>2)</sup> eine Angabe über dessen Schmelzpunkt; danach sollte das Salz der synthetischen Base bei 214° schmelzen. An dem Salz meiner Base aus Strychnin beobachtete ich, dass es bei 195° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz und mit jenem Hesekiel'schen Salz in seinen Krystallformen identisch war. Ladenburg liess dann die so vielfache Unrichtigkeiten enthaltende Arbeit Hesekiel's revidiren und giebt den Schmelzpunkt des Platinsalzes zu 191° an<sup>3)</sup>, eine Angabe, welche keinen Anspruch hat auf Correctheit, denn sie wird offenbar gemacht auf Grund einer Arbeit Bachér's<sup>4)</sup>, der das Platinsalz aus dem Vorlauf der synthetischen Base darstellte, fractionirt krystallisirte und bei den einzelnen Fractionen, ohne dass dieselben weiter umkrystallisirt waren, Schmelzpunkte erhielt wie 187—188°, 189—190°, 190—191°. Inzwischen fanden Ladenburg und J. Sieber<sup>5)</sup> bei einem synthetischen  $\beta$ -Picolin aus Trimethylendiamin den Schmelzpunkt des Platinsalzes bei 197—198° resp. 194—195°, also ziemlich in Uebereinstimmung mit meiner Angabe, und F. B. Ahrens<sup>6)</sup> beobachtete 196—197° als den Schmelzpunkt des Platinsalzes eines Methylpyridins aus Veratrin, das er für  $\beta$ -Picolin hält.

Ich habe auch dieses Platinsalz aus meiner dem Strychnin entstammenden, nunmehr reinen Base vom Siedepunkt 142—143° nochmals dargestellt und einmal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Dabei zeigte sich, dass jene kleinen, rothen Prismen mehr charakteristisch sind für ein aus nicht ganz reinem Material dargestelltes Salz. Der reine Körper zeigt zwar die gleichen Formen, doch bilden sich Krystalle von beträchtlicher Grösse und von hellerer Farbe. Auch jene von Baeyer<sup>7)</sup> erwähnten Krystalle mit rhombischem Habitus lassen sich dabei beobachten, enthalten aber gleichfalls Krystallwasser. Ob dieselben wirklich krystallographisch verschieden sind von den andern, wird ihre Untersuchung ergeben. Den Schmelzpunkt dieses Salzes aus reinem Material fand ich bei 201—202°, also um einige Grad höher wie früher; es schmilzt bei dieser Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3092.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3093.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 9.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 293.

<sup>5)</sup> Ladenburg und Sieber, diese Berichte XXIII, 2727.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XXIII, 2706.

<sup>7)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155 (1870), 285.

Beim Kochen dieses Platinsalzes in wässriger Lösung zeigt es die Anderson'sche Reaction und geht unter Abgabe von Salzsäure über in das Platinosalz,  $(C_6H_7N)_2PtCl_4$ . Es setzt sich dieses aus der kochenden Lösung allmählich ab als gelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Man filtrirt die heisse Lösung und erhält so das Salz als einen aus mikroskopischen Blättchen oder Nadelchen bestehenden Körper von schwefelgelber Farbe mit einem Stich in's Grünliche. Es ist wasserfrei und schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Verkohlung bei  $257-257.5^\circ$ .

0.1333 g, bei  $105^\circ$  getrocknet, hinterliessen 0.0494 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_7N)_2PtCl_4$
Pt	37.05	37.22 pCt.

Die gleichen Beobachtungen machte nun auch Ladenburg an dem Salz der Base aus Strychnin, seine Befunde stimmen völlig überein mit meinen Resultaten. Anders soll es sich aber mit dem gleichen Salz der synthetischen Base verhalten. Es soll den Schmelzpunkt  $240-241^\circ$  zeigen und auch in seinem Aeussern Unterschiede aufweisen, von denen sich aber nicht behaupten lasse, dass sie constant auftreten! Dieses schon, sowie die von Ladenburg erwähnte rothgelbe Farbe liessen vermuthen, dass eben die Anderson'sche Reaction noch nicht vollendet, dass der Salzsäureverlust des normalen Salzes noch kein vollständiger war. Bei Wiederholung des Versuches mit synthetischem Material konnte ich diese Vermuthung vollkommen bestätigen. Auch das Platinosalz der synthetischen Base zeigt genau den gleichen Schmelzpunkt  $257^\circ$ , sowie das schwefelgelbe Aussehen mit Stich in's Grünliche, wie ich das oben für das Salz des Picolins aus Strychnin in Uebereinstimmung mit Ladenburg angeführt habe. Zum Ueberfluss beweist die Identität der beiden Körper auch die Thatsache, dass die aus ihrem Platinosalz vom Schmelzpunkt  $257^\circ$  mittelst Schwefelwasserstoff regenerirte Base aus Strychnin ein Quecksilbersalz liefert, das bei  $145-146^\circ$  schmilzt. Offenbar hat also Ladenburg das Salz seiner synthetischen Base nicht hinreichende Zeit gekocht, auf welche Weise freilich Salzgemeinde mit allen möglichen Schmelzpunkten erhalten werden. Wie schon v. Baeyer<sup>1)</sup> beobachtete, bildet sich bei diesem Kochen auch ein Salz  $C_6H_7N \cdot HCl$  }  $PtCl_4$ , gewissermaassen eine Zwischenstufe zwischen dem normalen Salz und dem Platinosalz. Auch dieses Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, reichlich dagegen in heissem und krystallisirt aus seiner heissen Lösung beim Abkühlen in schönen, glänzenden, 4- oder 6-seitigen, wasserfreien Blättchen von goldgelber Farbe; wie ich bereits früher gezeigt, entsteht es auch beim Trocknen des normalen, wasserhaltigen Salzes bei  $120^\circ$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 288.

Demnach sind die Salze der von Ladenburg als  $\beta$ - und  $\beta'$ -Picolin bezeichneten Basen vollkommen identisch. Das gleiche gilt auch von dem Verhalten der Basen selbst gegen Wasser. Die Thatfachen, welche Ladenburg besonders frappant erscheinen, kann ich nicht bestätigen. Die Löslichkeit der synthetischen Base in Wasser hat schon v. Baeyer<sup>1)</sup> betont und vor ihm Claus<sup>2)</sup>. Dass aber auch die Base aus Strychnin, desgleichen die aus Brucin mit Wasser mischbar, in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist, habe ich bereits an anderer Stelle als charakteristische Eigenschaft des  $\beta$ -Picolins angeführt<sup>3)</sup>. Bei Zusatz der ersten Tropfen Wasser zur Base tritt schwache Erwärmung ein, genau wie beim Pyridin und wie ich dies auch beim  $\alpha$ -Picolin beobachtet habe. Zunächst bildet sich also wohl ein Hydrat. Nie aber tritt eine Trübung oder gar Abscheidung der Base ein, wie dies Ladenburg als Vorlesungsversuch gezeigt hat. Die Base löst sich in jedem Verhältniss in der Kälte, wie in der Siedehitze in Wasser, zeigt also auch hierin keinerlei Unterschied von der synthetischen Base.

Zur Uebersichtlichkeit mögen die beobachteten Thatfachen, welche die Identität der beiden Methylpyridine völlig ausser Frage stellen, in folgender tabellarischen Zusammenstellung wiederholt werden. Soweit die Angaben nicht von mir selbst herrühren, ist der Autor beigelegt.

	Synthetisches $\beta$ -Picolin	$\beta$ -Picolin aus Strychnin, resp. Brucin
Siedepunkt . . . . .	141.5—142° (Ladenburg)	142—143°
Specifisches Gewicht . . . .	0.9771 g (Zanoni)	0.9756 g
Löslichkeit in Wasser . . . .	löslich in jedem Verhältniss (Ladenburg)	löslich in jedem Verhältniss, auch in der Siedehitze
Schmelzpunkt des Quecksilber- salzes . . . . .	145—146° (Ladenburg)	145—146°
Schmelzpunkt des normalen Platinsalzes . . . . .	191° (Ladenburg) 197—198, resp. 194—195° (Ladenburg und Sieber)	201—202°
	Krystallform identisch	
Schmelzpunkt des Platinosalzes	257°	257—257.5°

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 284.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. II, 134.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chemie, Band 42, 410.

Zur Zeit giebt es also keine einzige Thatsache, welche zur Annahme eines zweiten, isomeren  $\beta$ -Picolins nöthigen könnte. Alle  $\beta$ -Methylpyridine jedwelcher Herkunft erscheinen als völlig identische Körper. Damit ist wohl auch zugleich die Vermuthung Ladenburg's erledigt bezüglich einer isomeren Nicotinsäure.

Aber es sollen auch zwei isomere  $\alpha$ -Picoline existiren, wofür es nach Ladenburg nicht an bestätigenden Thatsachen fehlen soll. Auch diese Base habe ich bereits vor längerer Zeit eingehend untersucht, veranlasst namentlich durch die irrthümliche Angabe über den Schmelzpunkt ihres Platinsalzes, wie solche von O. Lange<sup>1)</sup> und von Ladenburg<sup>2)</sup> selbst gemacht, von Dürkopf und Schlaugk<sup>3)</sup> merkwürdigerweise bestätigt wurde. Ich fand den Schmelzpunkt des normalen  $\alpha$ -Picolinplatinsalzes nicht bei 178<sup>o</sup>; das Salz schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 195<sup>o</sup>, zeigt also annähernd gleichen Schmelzpunkt wie das Salz des  $\beta$ -Picolins. Den Siedepunkt der Base selbst fand ich bei 128<sup>o</sup> (uncorr.). 300 g einer durch fractionirte Destillation und mit Hülfe des Quecksilbersalzes aus Theerölpicolin isolirten Base destillirten vollständig bei dieser Temperatur. Die ersten Antheile gingen bei 127.5<sup>o</sup>, die letzten Tropfen bei 128.5<sup>o</sup> über.

Bezüglich des Platinsalzes, welches von Ladenburg zu seinen Betrachtungen herangezogen wird, sind nun ausser dem eben berichtigten Schmelzpunkt noch eine ganze Reihe unrichtiger Thatsachen in der Literatur verbreitet, wie ich an anderer Stelle bereits ausführlich mitgetheilt habe<sup>4)</sup>. So beruhen die Angaben Weidel's<sup>5)</sup> über den Krystallwassergehalt, die Krystallform und die Löslichkeit dieses Platinsalzes in Wasser auf Irrthum. Das Salz der reinen Base krystallisirt stets wasserfrei und nach den Messungen von Haushofer in ganz anderen Formen als in jenen, die Ditscheiner an Weidel's Präparat gefunden hat. Auch ist es in Wasser nicht schwerer, sondern leichter löslich als  $\beta$ -Picolinplatinchlorid.

Mit Aufklärung dieser Irrthümer soll natürlich nicht bewiesen sein, dass ein zweites  $\alpha$ -Picolin nicht existirt; eine Thatsache aber, welche zu dieser Annahme berechtigen könnte, liegt meines Erachtens nirgend vor. Ebensowenig giebt es einen ausreichenden Grund zur Annahme zweier Picolinsäuren.

1) Diese Berichte XVIII, 3438.

2) Ann. Chem. Pharm. 247, 7.

3) Diese Berichte XXI, 298.

4) Journal für prakt. Chemie, Band 42, 420.

5) Diese Berichte XII, 1989.

Damit erledigen sich wohl die Prognosen Ladenburg's über die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe; alle diese Körper von neuem und ab ovo zu untersuchen, wird nicht nöthig sein. Hat dies erst Ladenburg mit den Destillationsproducten seiner 2.5 kg Strychnin ausgeführt, so wird er wohl meine heutigen Angaben bestätigt finden. Sollte aber auch wirklich einmal ein viertes oder gar fünftes isomeres Monoderivat einer Pyridinbase aufgefunden werden, was gerade nicht sehr viel Wahrscheinlichkeit hat, so dürfte das übrigens noch nicht anzusehen sein als ein endgiltiger Beweis für die Prismenformel des Benzols.

Schliesslich sehe ich mich noch genöthigt zu bemerken, dass meine Arbeiten in keiner anderen Beziehung zu Ladenburg stehen, als dass sie in dessen früherem Institut ausgeführt wurden.

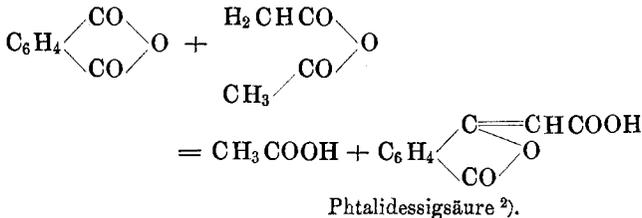
Kiel, September 1890.

#### 519. E. Heilmann: Ueber *m*-Xylalptalid und seine Derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCC.]

Ueber die Condensationsproducte, welche bei der Einwirkung von Fettsäuren und phenylirten Fettsäuren auf Phtalsäureanhydrid erhalten werden, sind eine Reihe von Untersuchungen von S. Gabriel und A. Michael in den Berichten veröffentlicht worden<sup>1)</sup>.

Essigsäure und Propionsäure ergaben mit Phtalsäureanhydrid unter Austritt von Wasser ungesättigte Lactonsäuren, deren Bildung sich analog der Perkin'schen Synthese vollzieht.



Phenylessigsäure, Bernsteinsäure, Isobuttersäure, Phenoxacetsäure und Kresoxacetsäure lieferten mit Phtalsäureanhydrid ungesättigte

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich in meiner Inauguraldissertation: das Xylalptalid und seine Derivate. Berlin 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 391 u. ff.