

das Conhydrin, wie der Eine von uns schon früher glaubte aussprechen zu dürfen, Piperidyläthylalkin $C_5H_9 \cdot (CHOH \cdot CH_2CH_3)NH$ sei, das Pseudoconhydrin sich aber von einem Isopropylpiperidin ableitet. Doch könnte auch, was uns allerdings weniger wahrscheinlich erscheint, das Lupetidylalkin der Isoreihe angehören und folgende Formel besitzen $C_6H_9CH \cdot (CH_2OH) \cdot CH_3NH$. Dann müsste es allerdings als β -Methylpiperocolylalkin bezeichnet werden.

270. Paul Schwarz: Ueber reines β -Picolin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Will.)

Nachdem es Herrn Prof. Ladenburg und mir gelungen war, Zanoni's Methode der Darstellung von β -Picolin wesentlich zu verbessern ¹⁾, hat ersterer mich beauftragt, grössere Mengen dieser Base darzustellen, um ihr Verhalten gegen Aldehyde zu studiren.

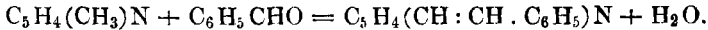
Zur Darstellung werden 200 g Phosphorsäureanhydrid in einem, mehrere Liter fassenden Kolben mit 100 g scharf getrocknetem Ammoniumphosphat gleichmässig überschichtet und darauf 250 g entwässertes Glycerin zugegeben, und das Ganze im Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Wenn die Masse sich sehr stark aufbläht, entfernt man die Flamme, lässt das Gemisch zusammenfallen und erhitzt dann weiter. Nach 50 Stunden etwa wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, unter starker Kühlung nach und nach mit Natronlauge übersättigt, und der Destillation unterworfen, bis das Destillat nur noch schwach alkalisch reagirt. Da dieses die Base in starker Verdünnung enthält, so empfiehlt es sich, dasselbe mit festem Natron zu versetzen und nochmals zu destilliren, wodurch man das β -Picolin schon in den ersten Antheilen fast vollständig erhält. Aus diesem wird die Base durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Man gewinnt so etwa 20 g Rohproduct. Die Ausbeuten aus mehreren solchen Darstellungen werden vereinigt und dann einer zweimaligen Destillation unterworfen. Man erhält etwa 80 pCt. der Robbase vom Siedepunkt $140.5 - 143^\circ$ und davon das meiste zwischen 141 und 142° siedend. Vor- und Nachlauf sind so gering, dass sie vernachlässigt werden konnten.

β -Picolin wurde nun in verschiedener Weise der Einwirkung von Benzaldehyd ausgesetzt. Am zweckmässigsten erwies es sich, äqui-

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XXIII, 2688.

moleculare Mengen der Base und des Benzaldehyds mit kleinen Mengen von Chlorzink zu versetzen und längere Zeit auf 230° zu erhitzen. Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten zu einer braunen, krystallinischen Masse erstarrt. Derselbe wurde angesäuert und durch Destillation der unangegriffene Aldehyd entfernt, dann wurde in alkalischer Lösung destillirt und das β -Picolin übergetrieben. Sobald sich das Destillat zu trüben beginnt, wird die Vorlage gewechselt und die Destillation mit überhitztem Wasserdampf fortgesetzt. Es geht nun eine meist schon im Kühlrohr krystallisierende, schwerflüchtige Base über, die einen angenehmen, süßlichen Geruch besitzt. Nach 6—8 Stunden ist die Destillation beendet, man lässt dann längere Zeit stehen und filtrirt.

Von dieser krystallinischen Base bildet sich allerdings sehr wenig, nur etwa 5 pCt. des angewandten Picolins. Zur Reinigung ward die Rohbase in heissem Alkohol gelöst und dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Man erhält so harte Krystallmassen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 91—92° schmelzen. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_{13}H_{11}N$ des Stilbazols von Baurath ¹⁾:



	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N$
C	86.00	86.19 pCt.
H	6.17	6.08 »
N	7.91	7.73 »

Die erhaltene Base hat aber nicht nur die Zusammensetzung des α -Stilbazols, sondern auch seine Eigenschaften. Schon der Schmelzpunkt 91—92° liegt dem von Baurath angegebenen 90.5—91° so nahe, dass die Identität beider Körper in Betracht gezogen werden musste, und diese hat sich in der Folge durch Untersuchung der Salze durchaus bestätigt. Diese haben dasselbe Aussehen und nahezu dieselben Schmelzpunkte. Das Chlorhydrat schmolz bei 175—176° während Baurath 177° angiebt, das Quecksilberdoppelsalz schmolz bei 184—185°, nach Baurath 181—183°, das Perjodid schmolz bei 160—162°, nach Baurath bei 159°. Das Platindoppelsalz zersetzte sich unter Aufschäumen bei 178°, nach Baurath beginnt es bei 181° zu schmelzen. Das Golddoppelsalz schmolz unter Aufschäumen bei 179°, während Baurath den Schmelzpunkt 185° angiebt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass das aus Glycerin dargestellte β -Picolin kleine Mengen von α -Picolin enthält, und dass das erstere sich mit Benzaldehyd nicht zu condensiren vermag. Diese Schlüsse habe ich dadurch controlirt und erweitert, dass ich das bei

¹⁾ Diese Berichte XX, 2719 und XXI, 818.

der Einwirkung von Benzaldehyd wiedergewonnene β -Picolin von Neuem mit Benzaldehyd und Chlorzink erhitzte, wodurch nur noch Spuren von Stilbazol entstanden, und dass ich es auch mit Chloral erhitzte, wobei gar kein dem α -Pyridylmilchsäuretrichlorid entsprechender Körper erhalten wurde.

Danach darf man wohl annehmen, dass β -Picolin mit Aldehyden nicht in Reaction tritt.

Damit war aber auch ein Weg gegeben, β -Picolin vollständig von α -Picolin zu trennen. Das aus dem Glycerin nach der oben beschriebenen Methode dargestellte β -Picolin wurde in das Quecksilbersalz verwandelt, und dieses nach dem Umkrystallisiren zerlegt. Das so gewonnene, bei 141.5—142° siedende β -Picolin wurde mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 225—230° erhitzt. Es war wieder Stilbazol entstanden, wenn auch nur in sehr geringer Menge. Die dabei unangegriffene Base ward regenerirt und in das Quecksilberdoppelsalz verwandelt. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 147—149°, also wesentlich höher als früher angegeben worden war. Die daraus dargestellte Base, die wohl als chemisch rein angesehen werden darf, sott constant bei 141.5° (uncorr.) corrigirt bei 143.5°. Das spec. Gewicht auf Wasser von 4° bezogen ward bei 0° zu 0.97256 gefunden. Der Schmelzpunkt des Platinsalzes liegt bei 201—202° der des Goldsalzes bei 186°, während das Pikrat bei 149—150° schmilzt.

271. Max Passon: Ueber Alkytirungen secundärer und primärer Basen mit alkylschwefelsaurem Kalium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Ern. W. Will.)

Neuerdings hat Hr. Geheimrath Ladenburg gefunden, dass in secundären und primären Basen der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff sich leicht durch Alkyle ersetzen lässt, wenn man auf sie alkylschwefelsaures Kalium einwirken lässt. Auf seine Veranlassung nun habe ich mehrere Basen auf diese Weise alkylirt und bringe in Folgendem die Resultate der Arbeit.

n-Methylconiin.

9 g Coniin vom Siedepunkt 166—167° wurden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und mit einer ziemlich concentrirten Lösung von 25 g methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade