

516. Friedrich Auerbach: Ueber ein neues Collidin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. December.)

Ebenso wenig, wie sich die Basengemenge des Steinkohlentheers oder des Dippel'schen Oels durch blosse, noch so oft wiederholte Fractionirung vollständig entwirren lassen, ebenso wenig stellen die durch die verschiedenen synthetischen Reactionen gewonnenen Pyridinbasen nach der Destillation chemische Individuen dar; meistens bilden sich mehrere Isomere neben einander, deren Siedepunkte so nahe liegen, dass man zur Trennung auf die verschiedene Löslichkeit der beiderseitigen Salze angewiesen ist. Besonders die Quecksilbersalze haben in dieser Beziehung, zur Isolirung einzelner Picoline und Lutidine, vorzügliche Dienste geleistet. Für das sogenannte Aldehydcollidin hat man bisher diesen Weg noch nicht eingeschlagen. Zwar haben Ador und Baeyer ¹⁾, die Entdecker dieser Base, zur Feststellung ihrer Eigenschaften die Reinigung mittels des Platinsalzes ausgeführt, die späteren Autoren jedoch begnügten sich mit der Fractionirung, da sie den so erhaltenen Körper für einheitlich ansahen, obwohl sein Siedepunkt nicht constant ist und die verschiedenen Angaben über denselben zwischen 174 und 182° schwanken. Die Base, welche man jetzt nach dem Verfahren von Dürkopf ²⁾ und Plath ³⁾ aus Aldehydammoniak und Paraldehyd sehr bequem in grossen Mengen gewinnen kann, galt auf eine Notiz von Wischnegradsky ⁴⁾ hin lange Zeit für ein Trimethylpyridin, bis Dürkopf und Schlaugk ⁵⁾ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat seine Constitution als die eines α -Methyl- β' -Aethylpyridins bestimmten. Als ich grössere Mengen Aldehydcollidin (174—178°) genau nach dem Verfahren von Dürkopf und Schlaugk mit zweiprocentiger Chamäleonlösung in der Kälte oxydirte, erhielt ich ausser der einbasischen α' -Methylnicotinsäure und der zweibasischen Isocinchomeronsäure noch andere Oxydationsproducte, deren Zusammensetzung sich mit der angenommenen Constitutionsformel des Collidins nicht in Einklang bringen liess.

Vor allem trat in nicht unbeträchtlichen Mengen eine Säure vom Schmelzpunkt 158° auf, welche, in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten in schönen weissen Nadeln ausfiel, von der Zusammensetzung einer Methylpyridindicarbonsäure:



¹⁾ Ann. d. Chem. 155, 294.

²⁾ Diese Berichte XX, 444.

³⁾ Inaug.-Dissert., Kiel 1889.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 1506.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 920 u. 3432; XX, 1660; XXI, 294.

Von dem Krystallwasser wird die Hälfte bei 100°, das zweite Molekül erst bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger theilweiser Zersetzung entbunden.

| Ber. für $C_8H_7NO_4, 2H_2O$ | | Gefunden | | | | | |
|------------------------------|-------|----------|------|-------|-------|-----|--------|
| 1 H_2O | 8.29 | 8.30 | 8.25 | — | — | — | — pCt. |
| C | 44.24 | — | — | 44.42 | 44.67 | — | — » |
| H | 5.06 | — | — | 5.04 | 5.03 | — | — » |
| N | 6.45 | — | — | — | — | 6.5 | 6.9 » |

Daneben hatte sich noch mindestens eine, mit der letztgenannten isomere Säure (Schmp. 178°) gebildet, die aber wegen ihrer Leichtlöslichkeit und ihres wechselnden Krystallwassergehaltes bis jetzt keine einwandfreien Analysen geliefert hat.

Diese Verbindungen konnten nur aus einem, dem Methyläthylpyridin beigemengten, dreifach substituirtten Pyridin entstanden sein, und ich nahm daher Veranlassung, die Base auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen.

Mit Hilfe von Quecksilberchlorid gelang nicht nur der Nachweis, dass ein Gemenge zweier Körper vorlag, sondern auch die Reindarstellung beider. Nach den bisherigen Angaben — mit Ausnahme derjenigen von Ador und Baeyer, welche ein nur unter ganz bestimmten Bedingungen ausfallendes, in Nadeln krystallisirendes Quecksilbersalz erwähnen — soll salzsaures Collidin mit Sublimatlösung nur eine ölige Fällung geben. Wendet man jedoch einen grossen »Ueberschuss« von Quecksilberchlorid an, so fällt ein nach wenigen Augenblicken krystallinisch werdender Niederschlag, der, in kaltem Wasser schwer löslich, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prachtvollen, anscheinend rhombischen Tafeln anschießt. Dieselben haben den Schmelzpunkt 168° und die Zusammensetzung

| Berechnet | | Gefunden | |
|---------------------------------------|-------|----------|--------|
| 6 $HgCl_2 \cdot C_8H_{11}N \cdot HCl$ | | | |
| Hg | 67.35 | 67.37 | — pCt. |
| C | 5.38 | — | 5.45 » |
| H | 0.67 | — | 0.86 » |

In Salzsäure ist das Doppelsalz sehr leicht löslich, was bei seiner Darstellung zu beachten ist: verhältnissmässig geringe Mengen freier Salzsäure genügen, um eine Fällung vollständig zu verhindern.

Das Oel stellt offenbar ein Salz mit geringerem Quecksilbergehalt dar; ein solches konnte aber auch krystallinisch erhalten werden, einmal aus Lösungen, die nicht genügend Sublimat zur Bildung des ersten Salzes enthielten, andererseits aber auch durch Auswittern von Quecksilberchlorid aus dem ersten Salze, als dieses längere Zeit in feuchtem Zustande an einem warmen Orte stand. Dieses zweite

Salz bildet schneeweiße, seidenglänzende, asbestartige, weiche Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 64° und die Zusammensetzung $5 \text{ HgCl}_2 \cdot 2 (\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})$ zeigen:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|--------------|
| Hg | 59.95 | 59.89 — pCt. |
| C | 11.49 | — 11.73 » |
| H | 1.44 | — 1.71 » |

Während diese beiden Salze ein und derselben Base angehören, was durch ihre gegenseitige Umwandlung in einander bewiesen wurde, krystallisiren beim Concentriren der Mutterlauge daneben noch schöne, zu Drusen verwachsene Prismen aus, welche, wie die weitere Untersuchung lehrte, das Quecksilbersalz einer neuen, isomeren Base darstellen. Sie haben in reinem Zustande den Schmelzpunkt 116° und die Zusammensetzung $7 \text{ HgCl}_2 \cdot 2 (\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})$;

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|--------------|
| Hg | 63.35 | 63.13 — pCt. |
| C | 8.67 | — 8.72 » |
| H | 1.09 | — 1.20 » |

Auch dieses Salz ist in Chlorwasserstoffsäure sehr leicht löslich; von heissem und kaltem Wasser wird es ungefähr in demselben Verhältniss, wie das erste Salz aufgenommen, so dass zur Trennung Alkohol angewandt wurde, in welchem das Salz der neuen Base in der Kälte schwer löslich ist. Doch ist auch so häufiges Umkrystallisiren nothwendig, bis der Schmelzpunkt, der dabei allmählich herunterrückt, scharf bei 116° liegt.

Die aus dem ersten Quecksilbersalze wieder abgeschiedene Base muss als reines Aldehydcollidin angesehen werden; sie siedet constant zwischen 173 und 174° (uncorr.), hat bei 0° das specifische Gewicht 0.9369, bei 23° 0.9184 ($d_0 = 0.9389$ nach Dürkopf¹⁾) und die richtige Zusammensetzung:

| | Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ | Gefunden |
|---|--|--------------|
| C | 79.29 | 79.17 — pCt. |
| H | 9.11 | 9.12 — » |
| N | 11.60 | — 11.41 » |

Ihre Salze schmelzen etwas höher als bisher angegeben wurde. Das Platinsalz bildet orangerothe Prismen, deren Identität mit dem Ador-Baeyerschen Collidinplatin Herr Dr. Milch feststellte, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Er theilt mir darüber Folgendes mit:

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 920.

»An den von Auerbach dargestellten asymmetrischen Krystallen zeigen folgende, in zwei Zonen gelegene Winkel eine Uebereinstimmung mit dem von Ador und Baeyer dargestellten, von Groth gemessenen Collidinplatinchlorid (Ann. d. Chem. 155, S. 302):

| Ador u. Baeyer (Groth) | Auerbach (Milch) |
|---|------------------------|
| $b : p = (010) : (110) = 51^{\circ} 45'$ | $51^{\circ} 40'$ |
| $b : p' = (010) : (\bar{1}10) = 65^{\circ} 17'$ | $64^{\circ} 30'$ appr. |
| $b : x = (010) : (032) = 45^{\circ} 28'$ | $45^{\circ} 32'$ |
| $p' : x = (\bar{1}10) : (032) = 77^{\circ} 45'$ | $77^{\circ} 38'$ |

Da a (100) an den mir vorliegenden Krystallen nur sehr schmal entwickelt ist, konnte der letzte von Groth gemessene Winkel $a : b = (100) : (010) = 80^{\circ} 34'$ an den Krystallen Auerbach's nicht gemessen werden. Zwillingsbildung nach b (010), die Groth an dem Baeyer'schen Präparat auffand, fehlt den mir vorliegenden Krystallen.

Die Krystalle verwittern keineswegs, wie Hesekiel¹⁾ angiebt, sondern bleiben, da sie kein Krystallwasser enthalten, auch bei 100° glänzend und schmelzen bei 182° ohne Zersetzung.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich; je nach Temperatur und Concentration fällt es ölig, in goldgelben glänzenden Nadeln oder durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 87° aus (Herzig²⁾ giebt 69—71°, Hesekiel¹⁾ 72° an).

Das Pikrat ist schwer löslich; aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende, oft federförmige Blättchen vom Schmelzpunkt 164° (157° nach Hesekiel¹⁾).

Aus dem bei 116° schmelzenden Quecksilbersalze wurde dagegen eine andere, neue Base abgeschieden; über festem Kali getrocknet sott sie bei 177° (uncorr.)³⁾. Ihr Geruch ist von dem des anderen Collidins charakteristisch verschieden und nähert sich mehr den niederen Homologen. Ihre Isomerie mit dem Collidin wurde durch eine Analyse erwiesen:

| | Ber. für C ₈ H ₁₁ N | Gefunden | |
|---|---|----------|---------|
| C | 79.29 | 79.45 | — pCt. |
| H | 9.11 | 8.88 | — » |
| N | 11.60 | — | 11.52 » |

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3095.

²⁾ W. Monatsh. 1881, 401.

³⁾ Die genauere Bestimmung des Siedepunktes, ebenso wie die des spec. Gewichtes behalte ich mir vor, bis ich grössere Mengen der Destillation unterwerfen kann.

Von Wasser wird sie etwas gelöst, die Lösung trübt sich beim Erwärmen mit der Hand und scheidet auf Zusatz von festem Kali die Base wieder ab.

Das Chlorhydrat bildet zerfliessliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser und besonders in Salzsäure leicht löslich und krystallisirt in hell orangerothern rechtwinkligen Tafeln; fein zerrieben bilden dieselben ein gelbes Pulver, welches sich beim Erhitzen ohne Krystallwasserverlust dunkelroth färbt, um in der Kälte die helle Farbe wieder anzunehmen. Es schmilzt bei 183° unter lebhafter Gasentwicklung.

| Ber. für $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|---------|
| Pt | 29.89 | 29.81 | — pCt. |
| C | 29.46 | — | 29.59 „ |
| H | 3.69 | — | 3.93 „ |

Mit Wasser mehrere Stunden lang gekocht giebt es keine Salzsäure ab; beim Concentriren krystallisirt dann nur unverändertes Salz aus.

Das Goldsalz fällt aus concentrirten Lösungen ölig, aus verdünnten in Krystallfittern, die beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser glänzende, federförmige Blätter bilden. (Schmp. 115° .)

| Ber. für $\text{AuCl}_4\text{H} \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| Au | 42.77 | 42.80 pCt. |

Das Quecksilbersalz ist schon oben beschrieben worden.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge kalt gesättigter Pikrinsäurelösung und concentrirt auf etwa das halbe Volumen, so fällt beim Erkalten das Pikrat in zarten, äusserst leichten und weichen Nadeln aus, welche, aus Wasser umkrystallisirt bei 123° ohne Zersetzung schmelzen.

| Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| N | 16.04 | 16.07 pCt. |

Was das Mengenverhältniss beider Basen in dem nach oft wiederholter fractionirter Destillation von 170 — 180° übergehenden Antheile betrifft, so scheint darin die Quantität der neuen Base nur 5—10 pCt. zu betragen. Durch einmalige Fällung mit einer ausreichenden Menge Quecksilberchlorid und einmaliges Umkrystallisiren lässt sich die erste Base in vorzüglicher Reinheit und ohne erheblichen Verlust gewinnen, während zur Isolirung der zweiten aus den Mutterlaugen eine mühsams und zeitraubende fractionirte Krystallisation erforderlich ist.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Eigenschaften der beiden Basen, verglichen mit den bisher für das Gemenge angegebenen.

| | I. | II. | Gemenge |
|-----------------|--|--|-----------------------------|
| Base | Sdp. 173 ⁰ (uncorr.) | Sdp. 177 ⁰ (uncorr.) | Schmp. 174—178 ⁰ |
| Platinsalz | Trikline Prismen Schmp. 182 ⁰ , ohne Zersetzung | Rechtwinklige Tafeln Schmp. 183 ⁰ , unter lebhafter Zersetzung | Schmp. 180 ⁰ |
| Goldsalz | Schmp. 87 ⁰ | Schmp. 115 ⁰ | Schmp. 69—72 ⁰ |
| Quecksilbersalz | {Tafeln, Schmp. 168 ⁰ Nadeln, » 64 ⁰ | Prismen Schmp. 116 ⁰ | ölig |
| Pikrat | Schwer lösliche Blättchen Schmp. 164 ⁰ | Leicht lösliche Nadeln Schmp. 123 ⁰ | Schmp. 157 ⁰ |

Ich werde nunmehr die beiden Basen einzeln der Oxydation unterwerfen, um zu prüfen, ob die oben beschriebenen, unerwartet entstandenen Säuren aus der neuen Base stammen. Ist dies der Fall, so muss dieselbe ein Trimethylpyridin, und zwar, da das symmetrische schon bekannt ist, ein unsymmetrisches Trimethylpyridin sein. Die Stellung der drei Methylgruppen muss sich aus der näheren Untersuchung jener Oxydationsproducte ergeben, über die ich demnächst berichten werde.

516. Friedrich Auerbach: Ueber eine Pipecolincarbonsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Dezember.)

Nachdem es Ladenburg gelungen war, die Anwendung seiner Reductionsmethode auf die Carbonsäuren des Pyridins auszudehnen, und von ihm¹⁾, Wendler²⁾ und Karau³⁾ die 3 Piperidinmonocarbonsäuren dargestellt worden waren, unternahm ich es, auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg, die beiden aus dem Aldehydcollidin durch Oxydation erhältlichen Säuren, die α' -Methylnicotinsäure und die Isocinchomeronsäure in ihre Hexahydroderivate überzuführen.

α' -Methylnicotinsäure wurde aus Aldehydcollidin nach der von Dürkopf⁴⁾ angegebenen Methode durch langsame Oxydation in der

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 640.

²⁾ Diese Berichte XXV, 2768.

³⁾ Diese Berichte XXV, 2772.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 920: 3432.