

lisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man es in feinen Nadeln, die nach vorhergegangenem Sintern bei 138—140° schmelzen.

Analyse: Ber. für 2 (C₁₅H₁₇NO HCl . Au Cl₃) + H₂O.

Procente: Au 34.17, H₂O 1.56.

Gef. » » 34.16, 34.16, » 1.55.

Die Elementaranalyse wurde mit dem krystallwasserfreien Salz ausgeführt.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₇NOHClAuCl₃.

Procente: C 31.77, H 3.18.

Gef. » » 32.07, » 3.47.

Das Pikrat, C₅H₂N(CH₃)₂.CH(OH)C₆H₅.C₆H₂(NO₂)₃OH, entsteht auf Zusatz von Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung des Alkins und wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in Form feiner Nadelchen erhalten, die bei 124—125° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₇NO C₆H₂(NO₂)₃OH.

Procente: N 12.28.

Gef. » » 11.93.

20. Paul Schubert: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Aldehycollidin¹⁾.

[Aus dem chem. Institut der Univ. Breslau.]

(Eingegangen am 6. Januar.)

Vor mehreren Jahren haben Einhorn und Liebrecht²⁾ gezeigt, dass α -Picolin und Chloral sich vereinigen können nach der Gleichung:



und dass aus dem so gewonnenen, unter Kohlenstoffbindung erzeugten Additionsproduct die Pyridylmilchsäure und Pyridylacrylsäure hergestellt werden können. Es schien interessant, diese Reaction auf andere Pyridinbasen auszudehnen, und ich habe sie bei dem Aldehycollidin studirt.

Diese Base habe ich nach der Methode von Dürkopf³⁾ durch Erhitzen von Paraldehyd mit Aldehydammoniak dargestellt, doch habe ich statt der Einschmelzröhren nach dem Vorgang von Plath⁴⁾ einen Autoclaven benutzt.

¹⁾ Diese Untersuchung ist im Jahre 1892 in Breslau ausgeführt und war längst abgeschlossen und als Dissertation erschienen (März 1893), als die Arbeit von Einhorn und Gilbody: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen (diese Berichte Juni 1893) erschien.

²⁾ Diese Berichte 20, 1592. Ann. d. Chem. 265, 208.

³⁾ Diese Berichte 20, 444.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 3086.

So wurden je aus 76 g Aldehydammoniak und 170 g Paraldehyd 40 g bei 174—176° siedendes Collidin gewonnen. In den meisten Fällen wurde dieses Material direct benutzt. Da aber während dieser Arbeit Auerbach fand¹⁾, dass dieses Collidin kein einheitlicher Körper sei, so wurde nach seinen Angaben dasselbe durch das Quecksilbersalz gereinigt, dieses bis zum constanten Schmelzpunkt 168° gereinigt und daraus die Base wieder abgeschieden, die dann von 173.5—174.5° sott. Da aber das aus dieser Base und Chloral erhaltene Product dieselben Eigenschaften zeigte, wie das aus direct erhaltenem Collidin, so wurde, wie schon bemerkt, im Allgemeinen dies letztere benutzt.

Zur Ausführung der Reaction wurden äquimoleculare Mengen dieses Collidins und Chloral unter Zusatz von Amylacetat 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und die wässrige Lösung vom Amylacetat getrennt. Nach dem Entfärben der ersteren durch Thierkohle, ward die Lösung zur Krystallisation eingedampft und die Krystalle abgesaugt. Aus der Mutterlauge wurde durch ähnliche Behandlung noch mehr von dem krystallisirten Chlorhydrat gewonnen. Zur Reinigung desselben wurde es aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt und so wasserhelle Prismen erhalten, welche unter Zersetzung bei 175—176° schmolzen. Die Analysen bestätigten die erwartete Formel:



Analyse: Ber. Procente: C 39.34 H 4.26.
 Gef. » » 39.27, 39.63, » 4.72, 4.67.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrat erhält man durch Natriumcarbonat einen weissen krystallinischen Niederschlag, der durch Abpressen und Krystallisation aus Aether-Alkohol gereinigt wurde. Er stellt die Base, das β -Aethylpyridyl- α -trichloroxypropan, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CHOH} \cdot \text{CCl}_3$, dar. Am schönsten erhält man dieselbe, wenn man zu der alkoholischen Lösung tropfenweise Wasser hinzufügt. Sie bildet in Wasser unlösliche schneeweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 86°.

Analyse: Ber. Procente: C 44.69, H 4.46, N 5.21.
 Gef. » » 44.72, » 4.81, » 4.80.

Das Bromhydrat bildet gelb gefärbte Prismen, die sich bei 185° dunkler färben und bei 188° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NOCl}_3\text{Br}$.
 Procente: Br 22.80.
 Gef. » » 22.45.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3485.

Das Jodhydrat scheidet sich in breiten compacten Prismen aus, die sich an der Luft durch Ausscheidung von Jod färben. Beim Erhitzen schmilzt das Salz bei 174°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NOCl_3J$.

Procente: J 32.03.

Gef. » » 31.61.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats in hellgelben, in Wasser schwer löslichen Blättchen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure schmilzt es bei 208°. Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

Ber. für $(C_{10}H_{13}NOCl_4)_2PtCl_4$.

Procente: C 25.36, H 2.74, Pt 20.53.

Gef. » » 25.44, 25.60 » 3.55, 3.52, » 20.39.

Das Pikrat wird durch Zusatz von Pikrinsäure zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 150°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NOCl_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: N 11.25.

Gef. » » 11.43.

Das Bichromat wird aus dem Chlorhydrat durch Fällung mit Kaliumbichromat erhalten und stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bronzefarbene, in kaltem Wasser schwerlösliche Blättchen dar. Es verpufft bei 118° unter lebhafter Feuererscheinung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NOCl_3, H_2Cr_2O_7$.

Procente: Cr 13.88.

Gef. » » 13.94.

Gold- und Quecksilbersalz konnten nur ölig erhalten werden.

Durch vorsichtige Behandlung des β' -Aethylpyridyl- α -trichloroxypropans mit einer heissen Lösung von Kaliumcarbonat geht dasselbe in β' -Aethylpyridyl- α -milchsäure über nach der Gleichung:



Das pyridyläthylmilchsäure Kalium wird von dem Chlorkalium durch absoluten Alkohol getrennt und dann durch Kupferacetat in ein grünes, schwerlösliches Kupfersalz verwandelt, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist. Nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wird die Mutterlauge abgedampft, wobei ein Syrup erhalten wird, der durch Uebergiessen mit wenig Chloroform fest wird. Nach dem Abgiessen wird die Substanz in Chloroform gelöst und durch Ligoïn gefällt, wodurch weisse, perlmutterglänzende Blättchen erhalten werden, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligoïn gereinigt wurden.

Die Säure schmilzt bei 66°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether und Ligroin. Die Analyse gab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3$.

Procente: C 61.53, H 6.66, N 7.18.

Gef. » » 61.15, » 6.92, » 7.01.

In verdünnter Salzsäure löst sich die Pyridyläthylmilchsäure leicht, doch bleibt beim Abdampfen das Chlorhydrat als zäher, sehr hygroskopischer Syrup zurück, der nicht krystallinisch wurde. Dagegen fällt durch Goldchlorid aus der Lösung des Chlorhydrats ein Oel, das sehr bald zu Krystallnadeln erstarrt. Diese lassen sich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren und schmelzen dann bei 83—84°. Bei 105° verlieren sie ein Molekül Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3, H_2O$.

Procente: H_2O 3.25, C 21.70, H 2.89, Au 35.58.

Gef. » » 3.16, » 21.80, » 3.19, » 35.94, 35.56.

Die Pyridyläthylmilchsäure besitzt einen ausgeprägten Säurecharakter, der namentlich in der Fähigkeit, Metallsalze zu bilden, hervortritt.

Das Calciumsalz wird beim Kochen der Säure mit Calciumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung erhalten. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man weisse, rosettenartig angeordnete Krystalle, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in zarten, durchsichtigen Blättchen erhalten werden. Dieselben sintern bei 100° und schmelzen bei 105°. Bei dieser Temperatur geben sie das gesammte Krystallwasser ab.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{12}NO_3)_2Ca, 4\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 15.91, C 47.16, H 6.48, Ca 7.85.

Gef. » » 15.81, » 47.32, » 6.9, » 7.76.

Das Strontiumsalz wird ähnlich wie das Calciumsalz erhalten, bildet derbere Krystalle, die bei 143—144° schmelzen.

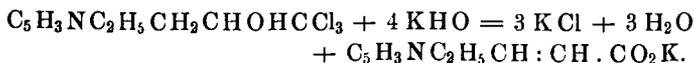
Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{12}NO_3)_2Sr$.

Procente: Sr 16.52.

Gef. » » 16.57, 16.61.

Das Baryum- und Zinksalz wurden nur als gelatinöse Massen erhalten.

Wird das oben beschriebene Pyridyläthyltrichloroxypropan mit alkoholischem Kali zersetzt, so entsteht die Pyridyläthylacrylsäure nach der Gleichung:



Zur Darstellung trägt man das Pyridyläthyltrichloroxypropan in siedendes alkoholisches Kali ein und kocht dann noch einige Stunden.

Nach dem Erkalten saugt man von dem gebildeten Chlorkalium ab, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand extrahirt man mit absolutem Alkohol, kocht einige Zeit mit Thierkohle und dampft das Filtrat ein, wodurch man einen hygroscopischen Syrup erhält, der nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Derselbe wurde mit kohlensaurem Natron zerlegt und das entstandene Oel mit Aether aufgenommen, wobei eine Schmiere zurückbleibt.

Der nach Verdunstung des Aethers bleibende Rückstand ward in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Quecksilberchlorid gefällt, wobei ein bald krystallinisch erstarrendes Salz erhalten wurde. Dieses wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 142° erhalten. Durch Zerlegung des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff wird das Chlorhydrat gewonnen.

Nach dem Eindampfen hinterbleibt dasselbe in derben, breiten Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, sich beim Erhitzen bei 170° schwärzen und bei $195 - 197^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

Die Krystallwasserbestimmung geschah bei 85° , da bei höheren Temperaturen schon Salzsäure abgegeben wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2HCl, H_2O$.

Procente: H_2O 7.77, C 51.83, H 6.04, Cl 15.33.

Gef. » » 7.77, » 51.23, » 6.38, » 15.21.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt durch Natriumcarbonat die Pyridyläthylacrylsäure als bald krystallinisch erstarrendes Oel aus. Zur Reinigung wurde sie aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sie in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhalten wird. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und kohlensaurem Natron leicht löslich.

Aus der salzsauren Lösung derselben wird durch Goldchlorid ein öliges Doppelsalz gefällt, das alsbald zu feinen Nadelchen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wird das Doppelsalz in sehr schön ausgebildeten Prismen erhalten, die bei 98° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{10}H_{11}NO_2HClAuCl_3$.

Ber. Procente: C 23.22, H 2.32.

Gef. » » 23.25, » 2.85.