

sehr brauchbaren betrachten kann, da man schon mit 0.5 g Substanz das gewünschte Resultat erzielt. Die Reaction mit Benzolsulfochlorid verläuft ja mit fast quantitativer Ausbeute, und man erhält aus einem halben Gramm Ausgangsmaterial meist einige Gramme Substanz, von der zur ersten Orientirung einige Centigramme genügen.

Die Anwendbarkeit dieser Reaction bei tertiären Aminem, das Studium der Oxydationsproducte, der Zwischen- wie der End-Producte ist der Gegenstand weiterer Untersuchungen. Ausserdem sollen in nächster Zeit typische Vertreter von anderen Klassen untersucht werden, insbesondere das Vinylamin, Isoallylamin¹⁾, Pyrrol, Hydro-pyrrole, Indol, hydrirte Pyridine und Chinoline, Azole und Azine, Hydrazone etc., endlich auch die Alkaloide und ihre Zersetzungsproducte.

Bei dieser Untersuchung haben sich betheiligt die Studentinnen Fr. B. Abramowa, S. Woynarowskaja und E. Naumowa.

464. A. E. Tschitschibabin: Ueber Bildung von β -Pyridin-homologen bei der Reaction von Ladenburg.

(Eingegangen am 18. Juli 1903.)

Wie ich schon mitgetheilt habe²⁾, konnte ich aus dem Producte der Einwirkung von Benzylchlorid und Benzyljodid auf Pyridin bei 270°, indem ich die alkoholische Lösung des dabei sich bildenden Basengemisches, Fraction 275—295°, mit alkoholischer Pikrinsäure fractionirt fällte, zwei isomere Benzylpyridine ausscheiden, welche — gemäss der Regel, die Ladenburg schon vor längerer Zeit festgestellt hat — zu der α - und γ -Reihe gehören.

Nachdem die Fällung noch einige Male mit den aus der Mutterlange der Pikrinsalze ausgeschiedenen Basen wiederholt war, habe ich zuletzt ein Basengemisch erhalten, bei dessen Fällung mit Pikrinsäure die Pikrate sich ölförmig ausschieden und nur sehr langsam krystallisirten. Zur Erklärung dieses Verhaltens, welches das künst-

¹⁾ Die Structur des Allylamins und des sogenannten Isoallylamins ist schon experimentell festgestellt. Ueber diese Versuche wird in der nächsten Zeit berichtet werden; der Name des Ersteren entspricht seiner Structur, während Letzteres sich als gesättigtes, cyclisches Methyl-dimethylenimin, $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{NH}$ erwies.

²⁾ Journal der Russisch. phys.-chem. Gesellsch. 33, 249 [1901]; Chem. Centralblatt 1901, II, 127.

liche Gemisch der α - und γ -Pikrate nicht zeigte, habe ich das bezeichnete Basengemisch der Oxydation mittels Chamäleons in schwefelsaurer Lösung unterworfen. Dabei zeigte sich, dass das Oxydationsproduct nur sehr wenig Isonicotinsäure (γ -Pyridincarbonsäure) enthielt. Dagegen konnte ich eine ziemlich bedeutende Menge von Nicotinsäure (β -Pyridincarbonsäure) in reinem Zustande ausscheiden.

5 g des oben bezeichneten Basengemisches (die Menge entspricht etwa 80 g der ursprünglichen Fraction 275—295^o) wurden in 500 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit 30.6 g $KMnO_4$ in 1-procentiger Lösung bei stetigem Umschütteln unter Erwärmen fast bis zur Siedehitze oxydirt. Die Chamäleonlösung wurde allmählich portionenweise zugesetzt. Nachdem die Oxydation beendet war, wurde das Manganoxydul durch Kalilauge, möglichst ohne Alkaliüberschuss, niedergeschlagen und der Niederschlag nach Abfiltriren der Lösung noch einige Male mit heissem Wasser aufgekocht. Die gesammten Filtrate wurden abgedampft. Der trockne Rückstand einige Male mit heissem, absolutem Alkohol extrahirt und filtrirt. Nach dem Abdampfen der alkoholischen Extracte löste man die zurückgebliebenen Salze in einer kleinen Quantität Wasser auf und versetzte dann nach Weidel¹⁾ mit gesättigter Lösung von Kupferacetat bei 60^o. Dabei schied sich das blaue, basische Kupfersalz der Nicotinsäure ab, und nur nach dem Kochen der abfiltrirten Flüssigkeit fiel noch ein grünes Pulver aus, welches, wie es scheint, ein Gemisch der Salze der Nicotinsäure und Isonicotinsäure — das Letzte in vorherrschender Menge — darstellte. Die wässrige Lösung enthielt noch eine beträchtliche Quantität von Picolinsäure-Salz.

Aus dem mit heissem Wasser ausgewaschenen, blauen Salze wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren der durch Eindampfen der Lösung erhaltenen Säure aus heissem Wasser erhielt ich etwa 0.4 g einer festen Säure, die sich ziemlich leicht in Wasser löst: und mit Eisenvitriollösung die für Picolinsäure charakteristische gelbe Färbung nicht gab. Sie hatte nur einen schwachen gelblichen Stich und schmolz, im Capillarrohr erhitzt, bei 225—227^o. Die wässrige Lösung der Säure gab mit Silbernitratlösung einen Niederschlag, wodurch sie sich von Isonicotinsäure unterscheidet. Beim Erwärmen der Säure mit Kalk entwickelte sich ein starker Pyridingeruch. Sie konnte sublimirt werden und bildete nach der Sublimation schneeweisse Kryställchen, die bei 229^o scharf schmolzen. Der Gehalt an Stickstoff entspricht einer Pyridinmonocarbonsäure.

0.1081 g Sbst.: 10.7 ccm N (18^o, 763 mm).

$C_6H_5NO_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.49.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass durch Einwirkung der Halogenalkyle auf Pyridin bei hoher Temperatur (Ladenburg'sche Reaction) neben den von Ladenburg entdeckten Pyridinhomologen, welche zu der α - und γ -Reihe gehören, sich — wenn auch in kleiner

¹⁾ Diese Berichte 12, 1990 [1879].

Quantität (nicht mehr als 1 pCt. der gesammten Benzylpyridine) — Homologe der β -Reihe bilden.

Ein vorläufiger Versuch mit dem Gemisch der Aethylpyridine, welche sich bei Einwirkung von Aethyljodid auf Pyridin bilden, zeigte, dass auch hier, wenn auch in noch kleinerer Quantität, die Bildung von β -Aethylpyridin stattfindet¹⁾.

Jalta, 12. Juli.

465. A. E. Tschitschibabin: β -Benzylpyridin und seine Derivate.

(Eingegangen am 18. Juli 1903.)

Nachdem von mir die beiden isomeren Benzylpyridine, welche zu der α - und γ -Reihe gehören, untersucht waren, blieb noch die Aufgabe, das dritte mögliche Isomere — d. h. das β -Benzylpyridin, welches ich bis dahin noch nicht in reinem Zustande aus dem Producte der Einwirkung von Benzylhalogeniden auf Pyridin hatte ausscheiden können — darzustellen.

Ein Versuch, es nach der Methode von Ciamician²⁾, d. i. durch Einwirkung des Phenyläthylidenbromids auf Pyrrol bei Gegenwart von Natriumäthylat, darzustellen, führte nicht zum gewünschten Ziele, da ich nämlich in dem Producte der Reaction überhaupt kein hochsiedendes, basisches Product nachweisen konnte.

Als geeignet zur Darstellung von β -Benzylpyridin erwies sich die Reduction des von Bernthsen und Mettegang dargestellten β -Benzoylpyridins (Phenyl- β -pyridylketons) mittels Jodwasserstoffsäure.

Zu den Angaben der genannten Forscher³⁾ betreffs der Eigenschaften des β -Benzoylpyridins möchte ich hinzufügen, dass das durch Ueberführung in das Pikrat (aus Alkohol körnige Krystalle, Schmp. 165°) gereinigte Keton nicht flüssig ist, sondern beim Stehen zu einer krystallinischen Masse, welche bei 42° schmilzt, erstarrt und bei 319° (corr.) unter 741 mm Druck siedet (B. und M. geben als Siedepunkt 309° an).

Für die Reduction von β -Benzoylpyridin zu β -Benzylpyridin erwiesen sich folgende Bedingungen als sehr günstig. 2 g des Ketons,

¹⁾ Näheres über diesen Gegenstand siehe Ann. des Landwirthschaftl. Instituts in Moskau, 1902, 314.

²⁾ Ciamician, Dennstedt, diese Berichte 14, 1154 [1881]; Ciamician, Silber, diese Berichte 20, 192 [1887].

³⁾ Diese Berichte 20, 1208 [1887]; siehe auch Zeiteles, Monatsh. für Chem. 17, 517 [1896].