

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 Landwirtschaftl. 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].

10 ccm Jodwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1.9, und 0.5 g rothen Phosphors wurden im Einschmelzrohr bei 190° zwei Stunden erwärmt. Nach dem Erwärmen ist der Phosphor verschwunden, und in der Flüssigkeit findet man eine dunkle, dicke Masse und krystallinische Schüppchen abgesetzt. Das Product wurde mit Alkalilösung und Aether bis zu völligem Auflösen der dunklen Masse versetzt. Die Aetherschicht wurde von der wässrigen abgetrennt, mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure bearbeitet. Die salzsaure Lösung wurde mit Alkali zerlegt, die ausgeschiedene Base in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der Aetherlösung mit entwässertem Kaliumcarbonat und Abdestilliren des Aethers der Destillation unterworfen. Dabei ging unter 740 mm Druck alles bei 286–287° über. Nach dem Erkalten erstarrte die Base zu grossen, nadelförmigen Krystallen.

0.1606 g Sbst.: 0.5015 g CO₂, 0.0923 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 0.5379 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 15.1 ccm N (16°, 737.7 mm).

C₁₂H₁₁N. Ber. C 85.21, H 6.51, N 8.28.
Gef. » 85.16, 85.89, » 6.38, 6.79, » 8.41.

Die Ausbeute an Benzylpyridin liegt der theoretischen nahe. Die Zugehörigkeit dieses Benzylpyridins zur β Reihe ist durch die Structur des Ausgangsketons festgesetzt.

Das β-Benzylpyridin krystallisirt in Nadeln, die bei 34° schmelzen. Es ist ausserordentlich löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Verdünnte Mineralsäuren lösen die Base sehr leicht. Die salzsaure Lösung giebt einen Niederschlag mit Kaliumferrocyanidlösung.

Das Chloroplatinat des β-Benzylpyridins ist am geeignetsten durch Fällung der heissen Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Platinchloridlösung darzustellen. Beim langsamen Erkalten erscheint es in orangerothen Nadeln oder Blättchen, welche bei 200–202° unter Zersetzung schmelzen.

0.1601 g Sbst.: 0.0418 g Pt.

(C₁₂H₁₁N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 26.07. Gef. Pt 26.11.

Das Pikrat des β-Benzylpyridins wird durch Mischen von äquivalenten Mengen der Base und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhalten. Beim raschen Erkalten scheidet es sich zuweilen als Oel ab, welches bald in feinen, glänzenden Schüppchen krystallisirt. Bei langsamer Krystallisation aus heissem Alkohol bildet es grosse, glänzende, gelbe Nadeln oder Prismen, die bei 126–127° schmelzen. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich.

0.1378 g Sbst.: 16.95 ccm N (16°, 737.7 mm).

C₁₂H₁₁N.C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. N 14.07. Gef. N 13.92.

i- β -Benzylpiperidin. Durch Reduction von β -Benzylpyridin mit 2—2½ Th. Natrium in absolut-alkoholischer Lösung nach Wyschnegradsky-Ladenburg wird das β -Benzylpiperidin erhalten. Es wurde durch Ueberführen in das Platinchloriddoppelsalz, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde, gereinigt. Aus dem Salz wurde das Platin mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, wonach man die Base durch Alkali ausschied, mit Baryumoxyd trocknete und destillirte.

Das β -Benzylpiperidin stellt eine dicke Flüssigkeit dar, welche schwach nach Piperidin riecht, bei 278—279° siedet und bei —15° noch nicht erstarrt.

0.1343 g Sbst.: 0.4061 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.29, H 9.71.

Gef. » 82.48, » 9.79.

β -Benzylpiperidin ist in Wasser unlöslich, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Es stellt eine starke Base dar, die an der Luft Kohlensäure anzieht und sich leicht in verdünnten Säuren löst. Seine Salze krystallisiren schwer. Das Pikrat erscheint als ölige Masse, die zu krystallisiren mir noch nicht gelang.

Das Chloroplatinat. Nach dem Hinzufügen der Platinchloridlösung zur heissen Lösung des rohen β -Benzylpiperidins fällt das Platinchloriddoppelsalz aus, das beim Stehen krystallinisch wird. Bei abermaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet es sich als ein körniges Pulver aus, das bei weiteren Krystallisationen seinen Schmp. 191—192° (unter Zersetzung) beibehält.

0.2174 g Sbst.: 0.0554 g Pt.

(C₁₂H₁₇N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 25.63. Gef. Pt 25.52.

Jalta, 12. Juli.

466. Felix B. Ahrens und Waldemar Blümel: Ueber einige Nebenproducte bei der Anilinfabrication.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Von einer uns befreundeten Anilinfabrik erhielten wir ein neutrales Oel, welches aus dem mit Salzsäure behandelten Vorlauf von der sogenannten Trockendestillation des Anilins gewonnen war. Dasselbe stellte ein gelbliches Oel dar, welches, zumal wenn man den Stopfen der Flasche nach einigem Stehen öffnete, einen eigenartigen Blumenduft zeigte, der theils an Pfefferminz-, theils an Rosen-Oel erinnerte. Liess man das Oel in offener Schale an der Luft stehen, so