

Was die Giftigkeit des Cholinchlorhydrates bei Mäusen anbelangt, so rufen 20 mg subcutan keine Vergiftungserscheinungen hervor, 40 mg tödten das Thier nach 5 Minuten, während vom salzsauren Neurin schon weniger als 1 mg genügt, um den Tod unter Krämpfen in 1—2 Minuten herbeizuführen.

Ausgeführt wurden diese Versuche im Sommersemester 1900 in der medicinischen Klinik zu Breslau.

494. Wilhelm Koenigs und Gustav Happe:

Ueber α -Piperidylessigsäure und über die Condensation von γ -Picolin und von α , α' -Dimethylpyridin mit Formaldehyd.

[Mithb. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. z. München.]

(Eingegangen am 4. August 1903.)

Zunächst haben wir die früher¹⁾ nur kurz beschriebene α -Piperidylessigsäure, $C_5H_{11}N.CH_2.COOH$, welche durch Oxydation des α -Pipicolylalkins mit 5-procentiger schwefelsaurer Chromsäurelösung entsteht, etwas eingehender untersucht. Die α -Piperidylessigsäure zeigt gegen einen Ueberschuss obigen Oxydationsmittels dieselbe Beständigkeit, wie die Cincholoiponsäure, die *N*-Methylgranatsäure und die Tropinsäure, in welchen ja ebenfalls ein an ein Kohlenstoffatom des Piperidin- resp. Pyrrolidin-Ringes gebundener Essigsäurerest, $CH_2.CO_2H$, angenommen wird.

Das α -Picolin reagirt mit Formaldehyd bei 100° bekanntlich nur sehr träge. Selbst nach zehnstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130—135° bleibt noch ein grosser Theil der Base unangegriffen, während etwa ein Viertel in Monomethylol-Picolin oder das α -Picolylalkin, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.OH$, von Ladenburg übergeht, und sogar bei Anwendung von überschüssigem Formaldehyd nur eine geringe Menge Dimethylolpicolin, $C_5H_4N.CH(CH_2.OH)_2$, gebildet wird.

Dieses Dimethylol- α -Picolin hat auch — unabhängig von uns — freundlicher Privatmittheilung zufolge Hr. Prof. A. Lipp als Nebenproduct bei der Darstellung grösserer Mengen von Picolylalkin erhalten. Da derselbe eine eingehende Untersuchung der Dimethylolverbindung beabsichtigt, so haben wir uns mit diesem Condensationsproduct nicht weiter befasst.

Im Gegensatz zum α -Methylpyridin scheint sich das γ -Methylpyridin ausserordentlich leicht mit mehr als 1 Molekül Formaldehyd

¹⁾ Koenigs und Happe, diese Berichte 35, 1348 [1902].

und zwar mit 3 Molekülen zu einem Trimethylolderivat, $C_5H_4N.C(CH_2.OH)_3$ zu vereinigen. Denn ein als β -Picolin bezeichnetes Pyridinbasengemisch aus Steinkohlentheer, welches wir der Liberalität des Hrn. Generaldirectors Prof. Dr. Krämer in Erkner verdanken, gab nach Abscheidung des darin enthaltenen α, α' -Lutidins bei 2-tägigem Erhitzen mit überschüssiger 35-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr im Wasserbad 15 pCt. eines gut krystallisirten Products von der Zusammensetzung eines Trimethylolpicolins. Da bei der Oxydation dieses Körpers mit Salpetersäure nur γ -Pyridincarbonensäure (Isonicotinsäure) erhalten wurde, so scheint der Schluss wohl gerechtfertigt, dass derselbe seine Entstehung dem Gehalt an γ -Picolin verdankt, welches ja auch schon von anderer¹⁾ Seite in den Pyridinbasen des Steinkohlentheers nachgewiesen wurde.

Das Vorhandensein von drei Hydroxylen im Trimethylolpicolin wurde bewiesen durch die Ueberführung in ein Trijodhydrin, $C_5H_4N.C(CH_2J)_3$, welches gut krystallisirt und welches zu Tertiärbutylpyridin, $C_5H_4N.C(CH_3)_3$, reducirt werden konnte. Das γ -Methylpyridin scheint sich demnach gegen Formaldehyd genau so zu verhalten wie die γ -Methylnicotinsäure, die ja ebenfalls sehr leicht 3 Moleküle Formaldehyd an die reactionsfähige Methylgruppe anlagert unter Bildung des Lactons der Trimethylol- γ -methylnicotinsäure²⁾.

Ist aber im γ -Picolin die benachbarte Stelle durch ein Alkyl besetzt, so lassen sich nicht mehr als 2 Moleküle Formaldehyd an die Methylgruppe anlagern, wie Koenigs³⁾ beim γ -Methyl- β -Aethylpyridin nachgewiesen hat.

Schliesslich haben wir noch aus dem α, α' -Dimethylpyridin ein Condensationsproduct mit 1 Mol. Formaldehyd dargestellt, welches zur α -Methyl- α' -Carbonsäure des Pyridins oxydirt wurde.

α -Piperidylessigsäure, $CO_2H.CH_2.C_5H_4N$.

Das Monomethylol- α -picolin wurde durch Umkrystallisiren des Pikrats und darauf folgende Destillation der freien Base im Vacuum gereinigt und nach der Vorschrift von Ladenburg⁴⁾ mittels Natrium und Alkohol reducirt zu Pipecolylalkin. Nach Abdestilliren des Alkohols und Uebertreiben des gebildeten α -Aethylpiperidins⁵⁾ wurde das Alkin in Aether aufgenommen und aus der eingeengten ätherischen

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 10 [1888]; K. E. Schulze, diese Berichte 20, 413 [1887]; Pinner, diese Berichte 33, 1225 [1900].

²⁾ Koenigs, diese Berichte 34, 4336 [1901].

³⁾ Diese Berichte 35, 1349 [1902].

⁴⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 129 [1898].

⁵⁾ A. Lipp, diese Berichte 33, 3513 [1900].

Lösung durch Einleiten von Kohlensäure in Form einer an die Glaswände sich ansetzenden Gallerte als Carbonat ausgefällt. Das Carbonat wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit überschüssiger fünfprocentiger Chromsäurelösung im Wasserbade erwärmt, und die entstandene α -Piperidylelessigsäure in der schon früher (l. c.) beschriebenen Weise isolirt. Die wässrige Lösung der freien Säure reagirt schwach alkalisch auf Lakmus. Die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte, aschenfreie Säure, welche bei 214° schmolz, gab im Vacuumexsiccator getrocknet bei der Verbrennung einen gegen 0.7 pCt. zu geringen Kohlenstoffgehalt.

0.1667 g Sbst.: 0.3541 g CO_2 , 0.1359 g H_2O . — 0.1530 g Sbst.: 0.3259 g CO_2 , 0.1230 g H_2O . — 0.1210 g Sbst.: 0.2580 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 58.74, H 9.09.

Gef. » 57.93, 58.09, 58.15, » 9.06, 8.93, 8.92.

Zu den Analysen II und III diente Substanz anderer Darstellung als zu Verbrennung I. Bessere Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen ergab die Analyse des salzsauren Salzes und des Hydrochloraurats der Säure. Das Letztere krystallisirt beim langsamen Verdunsten der concentrirten, wässrigen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung der Piperidylelessigsäure nach Zusatz von Goldchlorid in schönen, büschelförmig angeordneten, gelben Nadeln aus, welche nach vorherigem Sintern bei 171 — 172° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem reinen Goldsalz wurde durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff das reine, salzsaure Salz erhalten, welches auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, zunächst syrupförmig zurückblieb. Auf Zusatz von kaltem Alkohol und beim Reiben mit dem Glasstab erstarrte dasselbe zu farblosen Krystallen, welche bei 180 — 182° schmolzen. Dasselbe ist unlöslich in Eisessig und in Chloroform. Zur Analyse wurde das salzsaure Salz im Vacuum, das Hydrochloraurat bei 100° getrocknet.

0.1758 g Sbst.: 0.1383 g AgCl . — 0.1934 g Sbst.: 0.3297 g CO_2 , 0.1428 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 19.76, C 46.80, H 7.80.

Gef. » 19.49, » 46.49, » 8.20.

Das Goldsalz ergab folgende Werthe:

0.1726 g Sbst.: 0.0701 g Au. — 0.1809 g Sbst.: 0.1170 g CO_2 , 0.0504 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$. Ber. Au 40.79, C 17.39, H 2.90.

Gef. » 40.66, » 17.64, » 3.10.

Die Piperidylelessigsäure, aus reinem, salzsaurem Salz dargestellt, erwies sich gegen fünfprocentige, schwefelsaure Chromsäurelösung sehr beständig. Selbst nach 2-stündigem Erhitzen im Wasserbade hatte das Oxydationsgemisch seine Farbe kaum verändert, und fast die

ganze Menge der Piperidylelessigsäure konnte unverändert wiedergewonnen werden. Sie wurde durch den Schmelzpunkt ihres salzsauren Salzes sowie ihres Hydrochlaurats identificirt.

Monomethylol- α, α' -Lutidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Dasselbe wurde zuerst von Ladenburg und Roth¹⁾ aus einem käuflichen β -Picolin des Steinkohlentheers (Sdp. 139—142°) mittels des salzsauren Quecksilberdoppelsalzes isolirt. Wir benutzten als Ausgangsmaterial das oben erwähnte Erkner'sche β -Picolin, welches der Hauptmenge nach zwischen 137—143° bei 715 mm Druck überging. Dasselbe enthielt ausser β -Picolin noch γ -Picolin und α, α' -Lutidin.

Zur Abscheidung des α, α' -Lutidins benutzten wir die Schwerlöslichkeit des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes. 100 g der Erknerschen Base wurden in 200 g concentrirter Salzsäure gelöst und mit einer heissen Lösung von 100 g gelbem Blutlaugensalz in 200 g Wasser versetzt. Der entstandene gelbe, krystallinische Niederschlag wurde auf dem Filter abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, durch concentrirte Natronlauge zerlegt und die ölig ausgeschiedene Base in Aether aufgenommen. In die getrocknete, ätherische Lösung wurde unter Kühlen gasförmige Salzsäure eingeleitet; dann wurden der Aether sowie die überschüssige Salzsäure abdestillirt und das ausgeschiedene salzsaure Salz aus möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe schmilzt bei 230—231° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. In reinem Zustande ist es nicht zerfliesslich. Zur völligen Reinigung kann man es — namentlich dann, wenn es noch hygroskopisch sein sollte — in wenig Wasser lösen, einige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure hinzufügen und durch Zusatz der berechneten Menge gesättigter Sublimatlösung in das sehr schwer lösliche, gut krystallisirte Salz²⁾, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$, überführen, welches nach dem Trocknen bei 186—188° schmilzt. Nach Zusatz von Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf wird die Base aus dem Destillat durch Aetzkali abgeschieden, abgehoben, durch festes Kalihydrat getrocknet und dann fractionirt. Dieselbe ging bei 140—142° über und besass den bekannten, an Pfefferminz erinnernden Geruch. Ihre Salze stimmen in Eigenschaften und Schmelzpunkten nahezu überein mit den Angaben von Ladenburg (l. c.) und von Epstein³⁾. Das Pikrat schmolz bei 159—161°, das Platindoppelsalz bei 208°, das Goldsalz bei 128°. Letzteres wurde analysirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 28 [1888]; vergl. auch Lunge und Rosenberg, diese Berichte 20, 129 [1887].

²⁾ Vergl. Ladenburg und Roth, Ann. d. Chem. 247, 30 [1888].

³⁾ Epstein, Ann. d. Chem. 231, 22 [1885].

0.2058 g Sbst.: 0.0905 g Au.

$C_7H_9N.HAuCl_4$. Ber. Au 44.07. Gef. Au 43.97.

Die Ausbeute an α, α' -Lutidin betrug etwa 15 pCt.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass sich bei 2-tägigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° nur sehr wenig Lutidin mit Formaldehyd vereinigt, wurden 10 g Lutidin und 8 g 35-procentiger Formaldehydlösung im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 135—140° erhitzt. Das erkaltete Rohr zeigte beim Oeffnen keinen Druck. Der wasserhelle Rohrinhalt wurde durch Destillation mit Wasserdampf vom unveränderten Lutidin (etwa 5 g) befreit, dann zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und schliesslich bei vermindertem Druck im Wasserbade möglichst von Alkohol, Wasser und Formaldehyd befreit. Das zurückbleibende Condensationsproduct löst sich klar in Chloroform; diese Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestillirt. Das Monomethylol-lutidin bleibt als nahezu farbloser, klarer, ziemlich dünnflüssiger Syrup zurück. Derselbe löst sich auch in trockenem Aether.

Das Hydrochlorplatinat, ein rothgelbes, krystallinisches Pulver, ist in Wasser mässig leicht löslich und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Es schmilzt unter Zersetzung bei 196—198°. Die folgenden Analysen wurden mit zwei Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt und die Salze bei 100° getrocknet.

0.1458 g Sbst.: 0.0411 g Pt. — 0.1543 g Sbst.: 0.1582 g CO₂, die Wasserstoffbestimmung verunglückte. — 0.1552 g Sbst.: 0.1583 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

$(C_8H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. C 28.07, H 3.51, Pt 23.51.

Gef. » 27.96, 27.82, » 3.69, » 28.19.

Das Hydrochloraurat ist in kaltem Wasser schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser gut umkrystallisiren. Es schmilzt unter vorherigem Sintern bei 153—155° ohne Zersetzung. Zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

0.1738 g Sbst.: 0.0714 g Au.

$C_8H_{11}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 41.30. Gef. Au 41.08.

Das salzsaure Salz, das Quecksilberdoppelsalz und das Pikrat wollten nicht krystallisiren. Durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge wurde eine ölige Verbindung erhalten, welche in essig-ätherischer Lösung ein gut krystallisirendes, gegen 158° schmelzendes Pikrat lieferte.

Zur Oxydation wurden 3 g reines Monomethylollutidin (aus reinem Platinsalz abgeschieden) mit 45 ccm reiner Salpetersäure im Wasserbade 8 Stunden lang erwärmt. Die gebildete α' -Methylpicolin-säure wurde mittels des Kupfersalzes isolirt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol gereinigt. Beim Verdunsten der Benzollösung

schied sich die Säure in farblosen, zu Warzen vereinigten Nadelchen aus. Die im Vacuumexsiccator getrocknete Substanz wurde analysirt.

0.1555 g Sbst.: 0.3489 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₇H₇NO₂. Ber. C 61.31, H 5.11.

Gef. » 61.19, » 5.02.

Die Säure stimmte im allgemeinen überein mit den Angaben, welche Ladenburg sowie Pinner über die durch partielle Oxydation von α, α' -Lutidin gewonnene α' -Methylpicolinsäure gemacht haben. Nur fanden wir den Schmelzpunkt der aus Benzol krystallisirten Säure bei 128—129° liegend, also beträchtlich höher als ihn Pinner und Lewin¹⁾ für die wasserfreie Säure (84°) angeben. Durch Umkrystallisiren unserer Säure aus Alkohol erhielten wir eine Säure vom Schmp. 95°, wie ihn Ladenburg und Scholtze²⁾ für die wasserhaltige Säure gefunden haben.

Trimethylol- γ -picolin, C₅H₄N.C(CH₂.OH)₃.

Da uns kein reines γ -Picolin zur Verfügung stand und die Isolirung desselben aus dem Erkner'schen Basengemisch auf grosse Schwierigkeiten stiess, so verwandten wir zu den Condensationen mit Formaldehyd das sogenannte β -Picolin von Erkner. Die beste Ausbeute an Trimethylolpicolin — etwa 15 pCt. von dem angewandten Basengemisch — erhielten wir, als wir das durch Ferrocyanwasserstoffsäure von dem meisten Lutidin befreite Basengemenge — und zwar die bis 135° siedende Fraction — der Einwirkung der 35-procentigen Formaldehydlösung unterwarfen.

Je 10 g dieses Picolins wurden mit 30 g Formaldehydlösung im Einschmelzrohr 40 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Röhren öffneten sich ohne Druck, der Inhalt war schwach gelblich gefärbt. Das unangegriffene Picolin wurde mit Wasserdampf übergetrieben, der Rückstand unter vermindertem Druck im Wasserbade eingedampft, darauf mit Alkohol versetzt und nochmals im Vacuum eingedampft, um den überschüssigen Formaldehyd möglichst zu verjagen. Schliesslich wird der Rückstand in warmem, absolutem Alkohol aufgenommen, bis eine klare Lösung entsteht. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der erkalteten Lösung das Trimethylolpicolin in Form eines rein weissen Krystallpulvers aus. Durch scharfes Absaugen und nochmaliges Lösen in heissem, absolutem Alkohol erhält man das Trimethylolpicolin in farblosen Nadeln, welche nicht ganz scharf bei 156—157° schmelzen. Zur Analyse wurde diese Substanz bei 100° getrocknet.

0.2032 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.1341 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 14.9 ccm N (20°, 717 mm).

¹⁾ Diese Berichte 33, 1286 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 1081 [1900].

$C_9H_{13}NO_3$. Ber. C 59.02, H 7.10, N 7.65.
Gef. » 59.99, » 7.88, » 7.79.

Das Trimethylolpicolin ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol mässig, in heissem leicht löslich. In Chloroform, Essigester und Aether ist es unlöslich. Letzterer fällt es aus nicht zu verdünnten, alkoholischen Lösungen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt sich das Trimethylolpicolin von etwa 100° an immer stärker rosa und schmilzt dann bei $156\text{--}157^\circ$ zu einer intensiv rosa gefärbten Flüssigkeit, die sich bei etwas höherer Temperatur wieder entfärbt. Beim Abkühlen tritt dann zunächst wieder Rothfärbung ein, die bei niedriger Temperatur immer mehr verblasst, ohne aber bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu verschwinden.

Von den Salzen konnten wir nur das salzsaure Salz krystallisirt erhalten, und zwar durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base. Dasselbe ist nicht hygroskopisch, wird von Wasser sehr leicht, von Alkohol weniger leicht, von Aether und Chloroform fast garnicht gelöst. Die weissen Krystalle schmelzen bei $137\text{--}138^\circ$. Zur Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

0.1760 g Sbst.: 0.1126 g AgCl.

$C_9H_{13}NO_3.HCl$. Ber. Cl 16.17. Gef. Cl 15.83.

Da das Trimethylolpicolin auch nach längerem Stehen und Erwärmen mit Ammoniak unverändert wieder erhalten wurde, da ferner essigsäures Phenylhydrazin beim Erwärmen nicht einwirkte, und da endlich beim Erhitzen mit salzsaurer Phloroglucinlösung zwar Gelbfärbung, aber nicht die geringste Trübung eintrat, so darf man wohl annehmen, dass die 3 Moleküle Formaldehyd chemisch und nicht etwa zum Theil in krystallwasserähnlicher Form gebunden sind.

Einen directen Beweis für die Gegenwart dreier Hydroxyle im Trimethylolpicolin konnten wir erbringen durch die Ueberführung in das Trijodhydrin, $C_5H_4N.C(CH_2J)_3$. Nachdem anhaltendes Kochen mit der 10-fachen Gewichtsmenge constant siedender Jodwasserstoffsäure kein jodhaltiges Product ergeben hatte, wurden je 1 g Trimethylolpicolin mit 1.2 g rothem Phosphor und 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr 8 Stunden auf $150\text{--}160^\circ$ erhitzt. In dem Rohr, welches sich nach dem Erkalten unter starkem Druck öffnete, war ein dunkelgefärbtes, harziges Perjodid abgeschieden. Dasselbe wurde mit Alkohol und schwefliger Säure erwärmt und entfärbt, mit sehr verdünntem, wässrigem Ammoniak versetzt und das entstandene Jodhydrin mit Aether aufgenommen. Beim Einengen der mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung schied sich dasselbe in schönen, weissen Krystallwarzen aus, welche bei 136°

schmolzen. Da der Schmelzpunkt sich auch nach nochmaligem Umkrystallisiren aus reinem, trockenem Aether nicht änderte, so wurde das Jodhydrin zur Analyse nach Carius im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1626 g Sbst.: 0.2207 g AgJ. — 0.1392 g Sbst.: 0.1901 g AgJ.

$C_9H_{10}J_3N$. Ber. J 74.27. Gef. J 73.88, 73.84.

Das Trijodhydrin ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, mässig löslich in Aether. Dasselbe lässt sich nach der Methode von Willstätter¹⁾ durch Reduction mit constant siedender Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub in der Kälte reduciren zu Tertiärbutylpyridin. Geringe Mengen dieser Base hatten sich auch schon als Nebenproduct bei der Darstellung des Jodhydrins gebildet, wie der Geruch der eingedampften, ätherischen Mutterlauge erkennen liess.

Zur Gewinnung des Tertiärbutylpyridins, $C_5H_4N.C(CH_3)_3$, braucht man nicht das reine Trijodhydrin zu isoliren, sondern man kann direct den Inhalt der mit Trimethylpicolin, Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure beschickten und auf 150–160° erhitzten Röhren unter sorgfältiger Kühlung durch Eis mit Zinkstaub versetzen, dann nach mehrtägigem Stehen in der Kälte mit Wasser verdünnen, mit Natronlauge übersättigen und das gebildete Homologe des Pyridins mit Wasserdampf übertreiben. Die so erhaltene Base erwies sich als jodfrei und war in kalter, schwefelsaurer Lösung ziemlich beständig gegen Permanganat. Sie zeigte in ihrem Verhalten und den Schmelzpunkten der Salze völlige Uebereinstimmung mit dem aus reinem Trijodhydrin durch Reduction mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure in der Kälte gewonnenen Product. Das Tertiärbutylpyridin ist in Wasser kaum löslich. Es besitzt einen eigenthümlichen, von dem des Pyridins und der Picoline abweichenden Geruch. Bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen färbt sich die anfangs farblose Base gelb bis braun. Da uns nur sehr wenig Material zur Verfügung stand, so haben wir eine Bestimmung des Siedepunktes nach der Methode von Siwoloboff²⁾ ausgeführt, welche den Siedepunkt 196–197° ergab.

Das Chlorhydrat bleibt beim Eindampfen der salzsauren Lösung krystallisirt zurück, dissociirt aber bei längerem Erhitzen des trocknen Salzes auf dem Wasserbade, wie der Geruch nach freier Base erkennen lässt. Auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure fällt das schwer lösliche Golddoppelsalz als krystallinisches Pulver aus. Beim Eindunsten einer Lösung des Salzes in sehr viel verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur scheidet es sich in feinen Fäden aus. Das trockne Goldsalz schmilzt ohne Zersetzung bei 184°, schmilzt aber unter verdünnter

¹⁾ Diese Berichte 33, 368 [1900].

²⁾ Diese Berichte 19, 795 [1886].

Salzsäure schon beim Kochen und erstarrt dann beim Erkalten wieder krystallinisch. Zur Analyse wurde das Salz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1638 g Sbst.: 0.0683 g Au.

$C_9H_{13}N.HAuCl_4$. Ber. Au 41.47. Gef. Au 41.70.

Erheblich leichter löslich als das Goldsalz ist die Platindoppelverbindung. Aus verdünnten Lösungen scheidet sie sich beim Verdunsten in Nadeln aus, und sie lässt sich auch aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiren. Sie schmilzt bei 212—213° unter Zersetzung. Für die Analyse wurde das Salz ebenfalls im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1788 g Sbst.: 0.0518 g Pt. — 0.1863 g Sbst.: 0.2154 g CO_2 , 0.0737 g H_2O .

$(C_9H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.68, C 31.76, H 4.12.

Gef. » 28.97, » 31.53, » 4.40.

Das Platinsalz sowie das Goldsalz riechen im trocknen Zustande etwas nach der freien Base.

Dass im Trimethylpicolin sich die drei Moleküle Formaldehyd sämtlich an die reactionsfähige γ -Methylgruppe angelagert haben, ergibt sich aus der Oxydation zu γ -Pyridincarbonsäure (Isonicotinsäure). 0.8 g reines Trimethylpicolin wurden mit 18 ccm reiner Salpetersäure 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt und darauf zur Trockne verdampft. Der in Wasser aufgenommene Rückstand gab mit Eisenvitriollösung keine Färbung. Zur Isolirung des Oxydationsproductes wurde die wässrige Lösung desselben mit Natriumacetat und Kupferacetat versetzt, das ausgeschiedene, schwer lösliche Kupfersalz in heissem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Einengen der vom Schwefelkupfer heiss filtrirten Lösung schied sich die gebildete Isonicotinsäure in weissen Krystallblättchen aus. Dieselben waren in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in kochendem Alkohol kaum löslich. Eisenvitriollösung rief in der wässrigen Lösung keine Färbung hervor — ein Zeichen dafür, dass die Säure keine α -Carbonsäure des Pyridins oder seiner Homologen beigemischt enthielt. Im offenen Capillarrohr sublimirte die Säure, ohne zu schmelzen, gegen 315°. Im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen schmolz sie bei 309°. Hierdurch, sowie durch ihre Reactionen gegen Silbernitrat und Kupferacetat ist die Säure als γ -Isonicotinsäure charakterisirt. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.3200 g CO_2 , 0.0594 g H_2O .

$C_8H_5NO_2$. Ber. C 58.54, H 4.07.

Gef. » 58.18, » 4.37.