

25. Karl Löffler: Derivate des α -Picolyll-
und α -Picolylmethyl-Alkins.

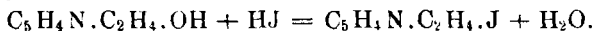
(Aus dem chemischen Institute der Universität Breslau)

[I. Theil.]

(Eingegangen am 11. November 1903.)

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure
auf α -Picolyllalkin.

Das α -Picolyllalkin, C_7H_9NO , wurde nach den Angaben A. Ladenburg's ¹⁾ aus α -Picolin und Paraformaldehyd dargestellt. Durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Picolyllalkin lässt sich die Hydroxylgruppe leicht durch Jod nach folgender Gleichung ersetzen:



Man verfährt folgendermaassen: α -Picolyllalkin wird mit der fünf-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im geschlossenen Rohr 8–10 Stunden auf $120-130^\circ$ erhitzt. Der schwach gefärbte Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und dadurch vom unangegriffenen Phosphor getrennt. Die klare Lösung wird mit concentrirter Pottaschelösung unter steter Kühlung versetzt, worauf sich nach eingetretener Neutralisation das Jodid als specifisch schweres, schwach gelbliches Oel am Boden abscheidet. Die Base wird mit Aether extrahirt und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Verdunstet man den Aether im Vacuum, so hinterbleibt die Base als leicht flüssiges, gelbliches Oel, das in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist und einen unangenehmen Geruch hat. Sie wirkt stark reizend auf die Augen und Nasenschleimhäute. Die freie Jodbase kann nicht destillirt werden, da sie sowohl bei gewöhnlichem Druck, als auch im Vacuum durch Erwärmung eine Umwandlung in einen schön krystallisirenden, festen Körper erleidet, mit dem sie isomer ist. Die Zusammensetzung wurde durch Analyse der Salze bestimmt. Das chlor- und jodwasserstoffsaure Salz sind in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und eignen sich wenig zur Analyse, da sie schwer zu reinigen sind.

Das Pikrat, $C_7H_8NJ, C_6H_2(NO_2)_3.OH$, erhält man aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung als schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag. Aus heissem Benzol umkrystallisirt, bildet die Substanz stark lichtbrechende,

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 124.

kurze Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 111—112°.

0.2005 g Sbst.: 21 ccm N (14°, 754 mm).

Ber. N 12.12. Gef. N 12.22.

Das Platinsalz, $(C_7H_8NJ.HCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung als dunkelrother, fein krystallisirter Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren zersetzt es sich. Das direct ausgefallene, mit Alkohol und Aether gewaschene Salz war analysenrein. Es bräunt sich bei 148° und schmilzt unter Zersetzung bei 149—150°.

Ber. Pt 22.25. Gef. Pt. 22.18.

Das Jodid wurde bereits von Wilhelm Koenigs und Gustav Hoppe¹⁾ dargestellt, indem sie ein Gemisch von α -Picolyllalkin, rothem Phosphor und constant siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler kochten. Nähere Angaben über die Eigenschaften der isolirten Base, sowie ihrer Salze liegen nicht vor.

Umwandelung der flüssigen, jodhaltigen Base in ein festes Pyridoniumjodid.

Im vorhergehenden Theile wurde bereits auf die ephemere Natur der freien Jodbase hingewiesen. Erwärmt man die ölige Base eine Zeit lang auf dem Wasserbade, so bemerkt man, wie dieselbe zusehends zähflüssiger wird; es entsteht ein Syrup, der getrübt ist. Beim Rühren wird die Masse immer dicker und endlich teigartig. Setzt man nun Alkohol zu, so geht der flüssige, noch unveränderte Theil in Lösung, während ein anderer Theil sich flockenartig abscheidet. Letzterer krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, schwach gelblichen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Diese Umwandlung erfolgt auch, wenn man die Base einige Tage an der Luft stehen lässt. Sie wird mit der Zeit eine völlig feste, amorphe Masse, die, aus Wasser umkrystallisirt, die oben beschriebenen Krystalle bildet. Nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde der Körper analysirt, und die gefundenen Zahlen stimmten auf die Formel des flüssigen Jodids, C_7H_8NJ . Schmp. 211—213°.

0.1824 g Sbst.: 0.1826 g AgJ. — 0.1750 g Sbst.: 0.2310 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 8.3 ccm N (15.5°, 741 mm).

C_7H_8NJ . Ber. C 36.05, H 3.43, N 6.01, J 54.4.

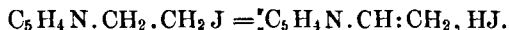
Gef. » 36.00, » 3.73, » 6.31, » 54.1.

Der entstandene feste Körper ist daher mit der flüssigen Base isomer, verhält sich aber vollständig verschieden von jener. So ist

¹⁾ Diese Berichte 35, 1343 [1902].

derselbe in Wasser leicht löslich und unlöslich in Aetner, während dies bei dem flüssigen Jodid gerade umgekehrt der Fall ist.

Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Silbernitrat eine directe Fällung von AgJ , wie durch eine vergleichende Jodbestimmung nach Carius gefunden wurde. Aus dem ganzen Verhalten dieses Salzes musste man zunächst auf ein jodwasserstoffsäures Salz schliessen, das durch intramolekulare Umlagerung aus der flüssigen Base entstanden war, ein Vorgang, wie er ganz analog von Hofmann¹⁾ beim Jodconiïn beobachtet wurde, das sich beim Erhitzen in ein jodwasserstoffsäures Salz nach der Gleichung: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{JN} = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N.HJ}$ umlagert. Hier ergaben sich bei einer ähnlich zusammengesetzten Base analoge Erscheinungen, sodass man zur Annahme einer Umwandlung in ein jodwasserstoffsäures Salz gedrängt wurde. In diesem Falle musste sich ein jodwasserstoffsäures Vinylpyridin nach folgendem Schema bilden:



Der durch Umwandlung entstandene Körper sollte daher beim Uebersättigen mit Alkali farbloses Vinylpyridin abscheiden. Dies war nun nicht der Fall, sondern die wässrige Lösung färbte sich auf Zusatz von Alkali roth, und bei stärkerer Concentration schieden sich braunrothe Flocken eines Farbstoffes aus. Eine Abscheidung von Vinylpyridin war nicht zu sehen. Die Umlagerung musste daher in einem anderen Sinne verlaufen sein. Gerade das Auftreten des Farbstoffes beim Uebersättigen mit Kali gab Anlass, auf die Bildung von Pyridoniumverbindungen zu schliessen. Es ist bekannt, dass die Jodalkylate des Pyridins und Chinolins durch Erwärmen mit Kali oder feuchtem Silberoxyd Farbstoffe bilden und nicht die freien Pyridoniumhydrate. Derartige Beobachtungen wurden gemacht von Oechsner de Coninck²⁾, Hoogewerff u. van Dorp³⁾, Decker⁴⁾, M. Scholtz⁵⁾ u. A. Nun hatten besonders die Arbeiten von Merling⁶⁾ »Ueber das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff«, ferner die Synthesen des Pyrrolidins aus δ -Chlorbutylamin und des Piperidins aus ϵ -Chloramylamin von Gabriel⁷⁾ und die Arbeiten von Willstätter⁸⁾ »Ueber die Umwandlung halogenhaltiger monocyclischer Tropinbasen in bicyclische Tropanmethylammoniumsalze« gezeigt, wie leicht in solchen halogenhaltigen Basen der drei-

1) Diese Berichte 18, 5 und 109 [1885].

2) Compt. rend. 102, 1479. 3) Rec. trav. chim. 3, 337!

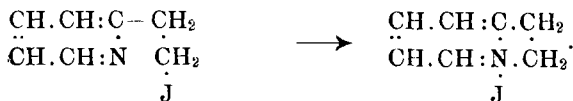
4) Diese Berichte 25, 3326 [1892]. 5) Diese Berichte 31, 414 [1898].

6) Ann. d. Chem. 264, 415.

7) Diese Berichte 24, 3231 [1891]; 25, 415 [1892].

8) Ann. d. Chem. 317, 307.

werthige Stickstoff durch Anlagerung des Halogenalkyls unter Ringschluss in den fünfwerthigen Stickstoff durch Bildung von Ammoniumverbindungen übergeht. Es war daher naheliegend, eine derartige Reaction, welche R. Willstätter »intramolekulare Alkylierung« nennt, auch hier anzunehmen, da dieselbe sowohl bei der freien jod- als auch brom-haltigen Base, wie später gezeigt werden wird, verhältnissmässig leicht und ohne Erwärmung eintritt. Der Vorgang ist daher so zu formuliren:



Es lagert sich ebenso wie Aethyljodid u. a. Alkyljodide die halogenhaltige Seitenkette unter Ringschluss an den dreiwertigen Stickstoff unter Bildung eines Pyridoniumjodides, das alle den Jodalkylaten des Pyridins und Chinolins eigenthümlichen Eigenschaften zeigt; so das typische Verhalten gegenüber Alkalien. Man muss daher die Reaction in diesem Sinne auffassen.

Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Picolylalkin.

Bromwasserstoffsäure wirkt in analoger Weise auf das Alkin ein. Zur Darstellung wird Picolylalkin mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und wenig rothem Phosphor im geschlossenen Rohr 8—10 Stunden bei 125° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der verdünnte Inhalt wird filtrirt und unter guter Kühlung mit Pottaschelösung übersättigt. Die Lösung trübt sich und scheidet ein schweres, gelbbraunes Oel am Boden ab. Man schüttelt drei Mal mit Aether aus und trocknet mit geschmolzenem Kaliumcarbonat. Verdunstet man den Aether an der Luft oder besser im Vacuum, so hinterbleibt die bromhaltige Base als gelbbraunes, leichtflüssiges Oel von stechendem, die Schleimbäute stark reizendem Geruch. Die Base lässt sich nicht durch fractionirte Destillation reinigen, da sie sich ebenso wie die jodhaltige Base beim Erwärmen unlagert. Man erhält sie jedoch ziemlich rein, wenn man sie, in Wasser vertheilt, mit Wasserdampf destillirt, mit dem sie sehr leicht ohne wesentliche Zersetzung flüchtig ist. Doch darf die Menge der angewandten Base nicht zu gross sein, da sich sonst ein Theil derselben unter grosser Wärmeentwicklung explosionsartig in den isomeren Körper unlagert. Das Bromid ist sehr leicht flüchtig, und die Destillation dadurch bald beendet. Es schwimmt als wasserklares Oel am Boden des Destillates und lässt sich leicht durch Aether extrahiren. Beim Verdunsten der getrockneten Lösung hinterbleibt die

Base als farbloses, leicht flüssiges Oel, das in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Ausbeute: Aus 15 g Alkin 22 g Bromid.

Eine Analyse des durch Wasserdampf gereinigten und mit Kaliumcarbonat getrockneten Bromids ergab folgende Werthe:

0.3666 g Sbst.: 0.3671 g AgBr (Carius). — 0.1894 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 762.8 mm).

C_7H_8NBr . Ber. Br 43.00, N 7.53.

Gef. » 42.31, » 7.95.

So unbeständig die freie Base ist, lässt sie sich doch in Form ihrer Salze lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren. Das salzsaure und bromwasserstoffsaurer Salz sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zerfließlich, eignen sich daher nicht zum Analysiren.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_8BrN.HCl)_2PtCl_4$, erhält man aus der wässrigen, salzsauren Lösung durch Zusatz von Platinchlorid als fleischfarbigen, amorphen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Er erwies sich nach genügendem Waschen und Trocknen als analysenrein. Schmp. 171—172°.

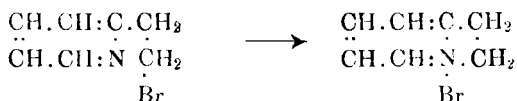
0.2105 g Sbst.: 0.0529 g Pt.

Ber. Pt 24.9. Gef. Pt 25.10.

Das Pikrat, $C_5H_4N.C_2H_4Br.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, erhält man durch Zugabe einer ätherischen Pikrinsäurelösung zu einer solchen der Base als gelbe Trübung, die sich bald unter Abscheidung von Krystallen an den Wänden klärt. Man krystallisirt vortheilhaft aus Benzol um, da das Salz in kaltem Benzol kaum, in heissem leicht löslich ist. Beim langsamen Erkalten scheidet es sich in prächtigen, rosettenförmig angeordneten, langen, gelben Spiessen aus. Schmp. 95—96°.

Ber. Br 19.25. Gef. Br 18.88.

Umwandelung des flüssigen Bromides in das isomere Pyridoniumbromid.



Lässt man die freie, bromhaltige Base 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so wird die anfangs leicht flüssige Substanz zusehends consistenter. Die Base trübt sich unter Ausscheidung eines festen Körpers und wird endlich zäh und dick, ohne den Geruch des flüssigen Bromides vollständig zu verlieren. Rührt man mit absolutem Alkohol an, so scheidet sich der feste Körper in Form weisser Flocken ab, während ein Theil, das unveränderte Bromid, in Lösung geht. Man

saugt ab, wäscht mit Alkohol und Aether nach und erhält so ein schneeweisses Pulver. Löst man dieses in wenig kaltem Wasser, setzt so lange Alkohol zu, bis Ausscheidung von kleinen Nadeln erfolgt, und löst diese wieder durch Erwärmen auf, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, farblose Spiesse aus, die theilweise federartige Structur zeigen. Dieselbe Umwandlung erleidet das Bromid in concentrirter, alkoholischer und ätherischer Lösung, nur verhältnissmässig langsamer. Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° leicht weggeht. Schmelzpunkt des getrockneten Salzes 226—227°.

0.3958 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0351 g H₂O. — 0.4175 g Sbst.: 0.3908 g AgBr.

C₇H₈NBr + H₂O. Ber. H₂O 8.83, Br 39.21.
Gef. » 8.86, » 39.80.

0.1320 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1315 g AgBr.

C₇H₈NBr. Ber. Br 43.00. Gef. Br 42.50.

Das Pyridoniumbromid ist in kaltem Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether unlöslich. Es verhält sich ganz so wie das entsprechende Jodid. Alkalien färben die Lösung roth; bei stärkerer Concentration scheiden sich rothbraune Flocken eines Farbstoffes aus, der in Säuren mit gelber Farbe löslich ist. Mit feuchtem Silberoxyd findet Umsetzung zu Bromsilber statt, das Filtrat reagirt basisch und ist tief roth gefärbt. Auch hier tritt das typische Verhalten der Jodalkylate des Pyridins hervor, und man kann wohl mit Recht auf die Bildung wahrer Pyridoniumkörper schliessen.

Bildung des Pyridoniumjodids aus dem Bromid.

Setzt man zu der wässrigen Lösung des Pyridoniumbromids Jodkaliumlösung, so fällt bei längerem Stehen das Pyridoniumjodid krystallinisch aus. Wenn man aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man gelbliche, büschelförmig verwachsene Spiesse. Die Umwandlung erfolgt fast vollständig, da das Jodid in kaltem Wasser schwer löslich ist. Man kann also auch so zu dem Pyridoniumjodid gelangen.

0.1660 g Sbst.: 0.1673 g AgJ (Carius). — 0.2321 g Sbst.: 0.3054 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₇H₈NJ. Ber. J 54.50, H 3.44, C 36.05.
Gef. » 54.45, » 3.68, » 35.84.

Das Pyridoniumchlorid erhält man aus einer wässrigen Lösung des Bromids durch Umsatz mittels feuchtem, frisch gefälltem Silberchlorid bei längerem Stehen in der Wärme. Man saugt vom Halogensilber ab und dampft die farblose Lösung ein. Aus absolutem Alkohol erhält man es in gut ausgebildeten, verwachsenen Prismen, die

in ihrer Form dem Jodid ähnlich sind. Im kalten Wasser äusserst leicht löslich, nicht so leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Es enthält ein Molekül Krystallwasser. Schmelzpunkt des getrockneten Salzes 175°.

0.0993 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0110 g H₂O. — 0.2701 g Sbst.: 0.2411 g AgCl.

$C_7H_8NCl + H_2O$. Ber. H₂O 11.28, Cl 22.24.

Gef. » 11.08, » 22.08.

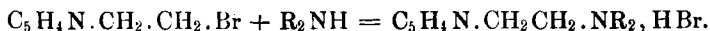
Der Chlorgehalt wurde durch directe Fällung der salpetersauren Lösung bestimmt.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_8NCl)_2PtCl_4$, erhält man als ein feines, amorphes Pulver durch Zusammenfügen der wässrigen Lösungen beider Salze. Es ist in Wasser fast unlöslich und geht leicht durch's Filter. Es konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Verkohlt allmählich, ohne zu schmelzen.

Ber. Pt 31.32. Gef. Pt 30.93.

Einwirkung von Alkylaminen auf die flüssige, bromhaltige Base.

In der Seitenkette amidirte Pyridine wurden bereits von P. Knudsen¹⁾ durch Einwirkung von Aminen auf Bromcollidin gewonnen. Bei folgenden Versuchen wurde derselbe Weg eingeschlagen. Das aus Picolyalkin durch Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltene, flüssige Bromid wurde mit den entsprechenden Aminen auf 100—125° erhitzt, wobei glatt ein Austausch des Broms gegen den entsprechenden Alkylaminrest stattfindet:



Die Reaction wurde zuerst am Diäthylamin studirt, da hier nur ein einziges Reactionsproduct entstehen konnte, während sich bei primären Aminen leicht Gemische von secundären und tertiären Basen bilden.

α -Diäthylaminoäthyl-pyridin, $C_5H_4N.C_2H_4.N(C_2H_5)_2$.

Das flüssige Bromid, aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten des Aethers im Vacuum gewonnen, wird mit etwas mehr als der molekularen Menge Diäthylamin in der fünffachen Menge absoluten Alkohol gelöst; es findet keine Erwärmung statt. Man erhitzt im geschlossenen Rohr durch 10—12 Stunden bei 100°. Nach dem Erkalten ist die Röhre von einer Menge farbloser, glänzender Blättchen erfüllt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Man filtrirt von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Diäthylaminsalz ab und destillirt

¹⁾ Diese Berichte 25, 2986 [1892].

den Alkohol ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und so lange mit Weinsäure versetzt, bis die Lösung schwach sauer reagirt. Die Diäthylaminbase ist vollständig in Lösung gegangen, während die schwach basischen, bromhaltigen Nebenproducte ungelöst bleiben und durch Ausschütteln mit Aether entfernt werden können. Das weinsaure Salz wird mit Alkali zerlegt, wodurch sich die freie Base als rothbraune Schicht abscheidet. Die Base wird mit Aether oder Chloroform extrahirt, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und nachher fractionirt.

Die Hauptmenge sott bei $229-232^{\circ}$ uncorr. Die Base war schwach gelb, leicht flüssig und von starkem, durchdringendem Geruch, der beim Stehen im Vacuum verschwand und in einen nicotinatigen überging. Da vermuthet wurde, dass bei der hohen Temperatur eine Abspaltung von Diäthylamin eintritt, wurde die Base im Vacuum destillirt und so als farblose, bei $115-116^{\circ}$ unter 13 mm Druck siedende Base erhalten, welche den Geruch des Nicotins zeigte. Die in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether leicht lösliche Verbindung ist eine zweiseitige, ditertiäre Base und liefert zwei Reihen von Salzen.

Ausbeute: 15 g Bromid, 8-9 g Base.

0.1478 g Sbst.: 0.4006 g CO_2 , 0.3163 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 74.16, H 10.11.

Gef. » 73.90, » 10.24.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich und konnte weder aus Wasser noch Alkohol schön krystallisirt erhalten werden. Aus absolut-alkoholischer Lösung erhält man es durch Zusatz von trockenem Aether als nicht ganz rein weisses Pulver. Es ist sehr zerfließlich, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde. Schmp. $172-173^{\circ}$.

Das Platinchloriddoppelsalz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, erhält man aus der salzsauren Lösung durch Fälln mit Platinchlorid als pulverigen, orange gefärbten Niederschlag, der sich beim Kochen klar löst und beim Erkalten in schönen, wie Goldschaum flimmernden Blättchen auskrystallisirt. Schmp. 226° unter Zersetzung.

Ber. Pt 33.14. Gef. Pt 33.05.

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung als flockiger, eigelber Niederschlag aus, der sich beim Kochen klar löst und sich beim Erkalten in kleinen, nicht charakteristischen Krystallen ausscheidet. Schmp. 184° .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{AuCl}_3$. Ber. Au 45.95. Gef. Au 46.10.

Das neutrale Pikrat erhält man aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zufügen von alkoholischer Pikrinsäurelösung in Form

feiner, flimmernder Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmp. 163—164°.

0.7973 g Sbst.: 30 ccm N (13°, 743 mm).

$C_{11}H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Ber. N 17.91. Gef. N 17.61.

Das basische Pikrat wird erhalten durch Zusammenbringen der einem Molekül Base entsprechenden Menge von einem Molekül Pikrinsäure in alkoholischer Lösung und zwar Pikrinsäure zur Base. Das monopikrinsäure Salz scheidet sich in schimmernden Blättchen aus, die bedeutend leichter löslich sind als die des neutralen Salzes. Setzt man zu dieser Lösung noch Pikrinsäure, so scheidet sich sofort das viel schwerer lösliche, neutrale Salz in Blättchen aus. Der Schmelzpunkt ist 96—97°, also bedeutend niedriger.

0.2104 g Sbst.: 30.8 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{11}H_{18}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.18.

Das Quecksilbersalz erhält man aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von viel Quecksilberchlorid als Trübung, die sich bald unter Bildung schöner Nadeln klärt. Schmp. 103—104°.

α -Monomethylaminoäthyl-pyridin, $C_5H_4N \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CH_3$.

Theoretische Mengen von dem flüssigen Bromid und alkoholischer Methylaminlösung wurden im geschlossenen Rohr 14 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde eingedampft, in Wasser gelöst, mit Weinsäure schwach sauer gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, um die bromhaltigen Producte zu entfernen; dann wurde mit Kali die Base abgeschieden und die oben aufschwimmende Oelschicht mit Aether extrahirt. Die mit geschmolzenem Kali getrocknete Base siedet bei 113—114° und 30 mm Druck. Sie ist farblos und riecht wie die Diäthylaminbase; sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Die salzsaure Lösung giebt mit Natriumnitrit ein öliges Nitrosoprodukt, wodurch der secundäre Charakter nachgewiesen ist.

0.1914 g Sbst.: 0.4952 g CO_2 , 0.1560 g H_2O .

$C_8H_{12}N_2$. Ber. C 70.59, H 8.83.

Gef. » 70.56, » 9.05.

Das Platinchloriddoppelsalz erhält man aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit Platinchlorid in Form eines orangeröthen Niederschlages, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in prachtvollen, 1—2 cm langen, gruppenweise verwachsenen Spiessen auskrystallisirt. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 110° leicht weggehen.

0.4339 g Sbst. bei 110°: 0.0263 g H_2O . — 0.2672 g trocknes Salz: 0.0955 g Pt.

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2 aq$. Ber. H_2O 6.18, Pt 33.45.

Gef. » 6.06, » 33.57.

Das Golddoppelsalz wird aus der salzsauren Lösung durch Zugabe von Goldchlorid als flockiger, eigelber Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen klar löst und beim Erkalten in kleinen, verwachsenen Nadeln auskrystallisirt. Schmp. 205° unter Zersetzung.

0.2229 g Subst.: 0.1071 g Au.

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Ber. Au 48.30. Gef. Au 48.04.

Das neutrale Pikrat erhält man auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende Nadeln, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 193—194°.

0.1943 g Subst.: 31 ccm N (11°, 758 mm).

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Ber. N 18.85. Gef. N 18.97.

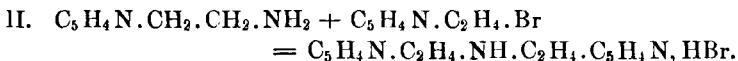
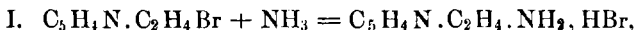
Das basische Pikrat erhält man durch Zusammenbringen molekularer Mengen Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung in Form kleiner, tetragonaler Prismen. Schmp. 137—138°.

0.2222 g Subst.: 36.4 ccm N (16°, 758 mm).

$C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.05.

α -Aminoäthyl-pyridin, $C_5H_4\overset{\cdot}{N} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Weitaus am schwierigsten lässt sich das Brom durch die primäre Aminogruppe ersetzen. Einmal muss die Temperatur von 100° auf 125° gesteigert werden, und andererseits bildet sich neben der primären Base in erheblicher Menge durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Bromid auf die primäre Base die secundäre Base, die bedeutend höher siedet, also leicht zu trennen ist. Die Reaction verläuft folgendermaassen:



Die Bildung einer tertiären Base in grösserer Menge wurde nicht beobachtet. Nach vielen Versuchen, u. a. auch mit verflüssigtem Ammoniak, lässt sich folgendermaassen am besten arbeiten. Das flüssige Bromid wird mit der 10-fachen Menge gesättigter, alkoholischer Ammoniaklösung 12 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten sind in den Röhren reichliche Mengen von Ammoniumbromid abgeschieden. Von denselben getrennt und eingedampft, hinterbleibt ein dunkelbrauner Syrup, der in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether versetzt wird, wobei neben Ammoniumbromid, das sich in geringer Menge noch abscheidet, eine graue, lehmartige Substanz ausfällt. Dieselbe bildet, nach dem Trocknen zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, schimmernde, fast farblose Blättchen vom Schmp. 129°.

Es ist das monobromwasserstoffsäure Salz der primären Base, das sich bei der Reaction bildet. Um die Basen zu erhalten, löst man den durch Abdunsten erhaltenen Syrup in Wasser, setzt bis zur schwach sauren Reaction Weinsäure zu und entfernt die bromhaltigen Producte durch Ausschütteln mit Aether. Die mit Alkali abgeschiedenen Basen wurden mit geschmolzenem Kali getrocknet und im Vacuum fractionirt destillirt. Das Quecksilber stieg sogleich auf 90—91° bei 12 mm Druck. Die übergehende Flüssigkeit war wasserklar und leichtflüssig. Nachdem ca. die Hälfte abdestillirt war, stieg das Quecksilber rasch auf 190—194°, und es hinterblieb nur ein geringer Rest. Die übergehende Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt und dickflüssig.

Die bei 91° siedende Base ist die primäre, die bei 190—194° übergehende die secundäre Base.

Die primäre Base wurde nochmals im Vacuum destillirt und zeigte dann den Sdp. 92—93° bei 12 mm Druck. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Chloroform; schwerer in Aether. Sie färbt Lakmus stark blau und bildet mit Salzsäure Nebel. Sie ist zweisäurig und giebt 2 Reihen von Salzen.

0.1965 g Sbst.: 0.4956 g CO₂, 0.1512 g H₂O.

C₇H₁₀N₂. Ber. C 68.85, H 8.20.

Gef. » 68.89, » 8.62.

Die Entstehung des monobromwasserstoffsäuren Salzes wurde bereits erwähnt als Reactionsproduct bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromid. Es ist hygroskopisch und leicht löslich in Alkohol. Aus absolutem Alkohol erhält man es in schimmernden Blättchen. Schmp. 129°.

0.2247 g Sbst.: 0.2074 g AgBr.

C₇H₁₀N₂.HBr. Ber. Br 39.25. Gef. Br 39.40.

Das Platinsalz fällt in nicht zu verdünnter, salzsaurer Lösung der Base durch Zusatz von Platinchlorid in kleinen Nadeln aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in prachtvollen, gruppenweise verwachsenen Spiessen oder in langen, parallel verwachsenen Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 232—233° und enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 110° leicht weggehen.

0.3477 g Sbst.: 0.0186 g H₂O. — 0.3477 g Sbst.: 0.1184 g Pt.

C₇H₁₀N₂.2HCl.PtCl₄ + 2aq. Ber. H₂O 5.63, Pt 34.30.

Gef. » 5.35, » 34.06.

0.2308 g getrocknetes Salz: 0.0840 g Pt.

C₇H₁₀N₂.2HCl.PtCl₄. Ber. Pt 36.7. Gef. Pt 36.4.

Das Pikrat erhält man aus der ätherischen Lösung durch Zusatz ätherischer Pikrinsäurelösung in Form dicker Ballen, die in

kochendem Alkohol leicht löslich sind. Aus letzterem Solvens scheiden sich centimeterlange, gelbe, dünne Nadeln ab, die bei 215—216° schmelzen.

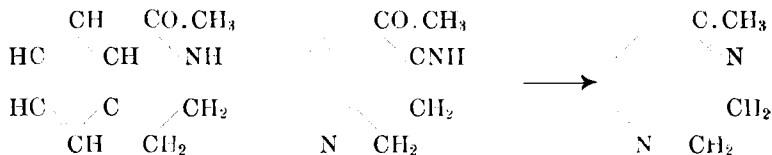
0.2103 g Subst.: 35.0 ccm N (14°, 761 mm).

$C_7H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 19.62. Gef. N 19.58.

Das Acetylderivat erhält man durch Mischen entsprechender Mengen von Base und Essigsäureanhydrid, wobei starke Erwärmung eintritt. Das Reactionsproduct wurde unter vermindertem Druck destillirt und gab neben überschüssigem Anhydrid und Essigsäure eine bei 175° constant siedende Flüssigkeit. Aus 10 g wurden 13 g gewonnen. Es ist ein dickes Oel, das in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Es reagirt nur ganz schwach basisch.

$C_7H_9N_2 \cdot COCH_3$. Ber. N 17.04. Gef. N 17.35.

Die Acetoaminobase erweckte insofern Interesse, als es möglich erschien, durch Condensation unter Wasseraustritt zu einem bicyclischen System zu gelangen, in welchem in beiden Ringen Stickstoff am Ringschluss betheilig war. Eine solche Condensation wurde von Bischler und Nopierolski¹⁾ bei einem ähnlich zusammengesetzten Körper, dem Phenyläthylacetamid, $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$, ausgeführt. Sie erhielten dabei ein Derivat des Isochinolins. Die Acetoaminobase ist bis auf den Pyridinring an Stelle des Benzolringes analog constituirte.



Man konnte daher bei der Aehnlichkeit der Constitution beider Ringssysteme auch ein analoges Verhalten vermuthen. Die Versuche, welche mit P_2O_5 , $ZnCl_2$ und rauchender Salzsäure als Wasser abspaltende Mittel durchgeführt wurden, ergaben jedoch kein entsprechendes Resultat. Mit Salzsäure wird glatt die Acetylgruppe abgespalten und die primäre Base regenerirt. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei Anwendung grösserer Mengen und anderer Bedingungen die Condensation gelingt.

Secundäre Base, $C_5H_4N \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot C_5H_4N$.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Bromid in fast gleicher Menge neben der

¹⁾ Diese Berichte 26, 1905 [1893].

primären die secundäre Base, welche viel höher siedet, also leicht zu trennen ist. Der Siedepunkt liegt unter 8 mm Druck bei 192°.

Das secundäre Amin ist schwach gelblich, dickflüssig, stark basisch und bildet mit Salzsäure Nebel. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether. Die Base ist dreisäurig. Der secundäre Charakter wurde durch Bildung eines Nitrosoderivates bewiesen. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; aus absolutem Alkohol krystallisirt es in kleinen Nadeln.

Das Platinchloriddoppelsalz erhält man aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid als orange gefärbten Niederschlag, der sich in kochendem Wasser leicht löst und beim Erkalten in kleinen Nadeln auskrystallisirt. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

0.2776 g Sbst. (bei 110°): 0.0520 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 0.0544 g Pt.
 (C₁₄H₁₇N₃.3HCl)₂.3PtCl₄ + 2aq. Ber. H₂O 2.09, Pt 33.99.
 Gef. » 1.88, » 33.91.

Das Pikrat gewinnt man in alkoholischer Lösung als einen dichten, gelben Niederschlag, der sich in viel wässrigem Alkohol beim Kochen löst und beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt. Schmp. 182—183°.

0.1704 g Sbst.: 27.3 ccm N (16.5°, 747.5 mm).

C₁₄H₁₇N₃.3C₆H₂(OH)(NO₂)₃. Ber. N 18.46. Gef. N 18.20.

Die salzsaure Lösung giebt, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, eine milchige Trübung eines Quecksilbersalzes, welches bald krystallinisch erstarrt. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in glänzenden, glimmerartigen Blättchen. Schmp. 121—122°.

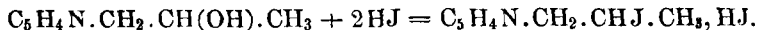
Die Nitrosoverbindung, C₅H₄N.C₂H₄.N(NO).C₂H₄.C₅H₄N, erhält man durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung. Dasselbe scheidet sich aber erst auf Zusatz von Alkali als röthlich gefärbtes Oel am Boden ab. Wird mit Aether extrahirt, getrocknet und nachher der Aether verdunstet, so hinterbleibt ein schwach röthliches Oel von nicht mehr basischem Geruch. Die Nitrosoverbindung liefert mit Säuren Salze, da sie noch zwei unveränderte Pyridinstickstoffatome enthält. Die Nitrosobase wurde nicht analysirt, da die Menge zu einer Destillation nicht ausreichte.

Das Platinsalz, C₅H₄N.C₂H₄.N(NO).C₂H₄.C₅H₄N.HCl.PtCl₄, erhält man durch Zufügen von Platinchlorid zur salzsauren Lösung als orange gefärbten Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in orangerothen, verwachsenen Nadeln krystallisirt.

0.2355 g Sbst.: 0.069 g Pt.

Ber. Pt 29.34. Gef. Pt 29.27.

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Picolyl-
methylalkin,



Das nach Ladenburg¹⁾ dargestellte Alkin wurde mit der 5-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 125° 14 Stunden erhitzt. Der farblose Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom Phosphor filtrirt, die Lösung mit concentrirter Pottaschelösung neutralisirt, wobei Trübung und gleichzeitig der typische Geruch dieser Halogenbasen auftritt, und die kühl gehaltene Lösung mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Jodbase leicht in Lösung geht. Die mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknete Lösung wird filtrirt und der Aether im Vacuum verdunstet. Die Jodbase bleibt als leicht flüssiges Oel von intensivem Geruch zurück. Sie ist schwerer als Wasser und darin schwer löslich. Die freie Base zersetzt sich ebenso leicht wie die Halogenbasen des Picolylalkins, weshalb eine Analyse unmöglich wurde.

Mit Salzsäure giebt die Base ein sehr leicht lösliches Salz, das sich nicht gut zur Analyse eignet. Mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung einen fleischfarbigen, flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen ohne Zersetzung leicht löst und beim Erkalten in kleinen, gruppenweise verwachsenen Nadeln krystallisirt. Farbe: schmutzig rothbraun. Schmelzpunkt unter vorheriger Bräunung bei 152—153° unter Zersetzung.

0.1400 g Sbst.: 0.0302 g Pt.

$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{JN} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 21.57. Gef. Pt 21.55.

Goldsalz und Pikrat sind Oele. Auch diese Base verwandelt sich nach längerem Stehen in einen festen, krystallisirten Körper, der nicht näher untersucht wurde, aber jedenfalls auch ein Pyridoniumjodid ist, was man an der auftretenden Rothfärbung beim Versetzen mit Kali erkennt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 124.