

Valenzwechsel durch Alkylierung nicht zu realisiren. Will man schliesslich für die Thatsache, dass eine der drei Valenzen des Thalliums nur durch einen stark positiven oder negativen Rest, aber nicht durch Alkyl ersetzt werden kann, nach Analogien suchen, so erinnert dieses Verhalten am ehesten an die Kakodylverbindungen, wengleich eine so ungewöhnliche Beständigkeit, wie sie dort dem Arsencomplex eigen ist, bei den entsprechenden Thalliumverbindungen nicht erwartet werden kann.

Wissenschaftl. Chem. Laborat. Berlin N.

305. **Felix B. Ahrens und Richard Gorkow: Ueber Steinkohlentheerbasen¹⁾.**

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

(Eingegangen am 16. Mai 1904.)

α, β^1 -Dimethyl-pyridin.

Die Fraction 160 — 165° eines Steinkohlentheerbasengemisches, die nach vielfachen Fractionirungen erhalten war, wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und zu einer wässrigen Sublimatlösung (1:40) fliessen gelassen. Es schied sich alsbald ein pulveriges, schwach gelb gefärbtes Doppelsalz aus, das in reinem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich war; durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wurde die Löslichkeit sehr erhöht. Das Salz schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 162—164°.

0.202 g Sbst.: 0.1572 g HgS.

$C_7H_9N.HCl.6HgCl_2$. Ber. Hg 67.1. Gef. Hg 67.4.

Durch Destillation mit Kalilauge wurde aus dem Quecksilberdoppelsalz die Base gewonnen. Sie stellte nach dem Trocknen über Kali eine bei 159—160° (corr.) siedende, farblose, lutidinartig riechende Flüssigkeit dar.

0.1262 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 13.4 ccm N (28°, 761 mm).

C_7H_9N . Ber. C 78.42, H 8.46, N 13.1.

Gef. » 78.32, » 8.10, » 13.0.

Das Aurochlorat krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Krystallen.

0.0996 g Sbst.: 0.044 g Au.

$C_7H_9N.HAuCl_4$. Ber. Au 44.10. Gef. Au 44.17.

¹⁾ Diese Berichte 28, 795 [1895] und 29, 2996 [1896].

Das Chloroplatinat, $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in ziegelrothen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 192—194°.

0.3265 g Sbst. verlor bei 105°: 0.0095 g H_2O . — 0.1046 g Sbst.: 0.0308 g Pt. — 0.1074 g Sbst.: 0.1002 g CO_2 , 0.0382 g H_2O .

$(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. H_2O 3.34, Pt 29.48, C 25.48, H 3.6.
Gef. » 2.90, » 29.44, » 25.44, » 3.9.

Das Pikrat, $C_7H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln, die bei 156—157° schmelzen.

0.1016 g Sbst.: 0.1747 g CO_2 , 0.0357 g H_2O . — 0.1032 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 772 mm).

$C_7H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 46.39, H 3.59, N 16.69.
Gef. » 46.89, » 3.90, » 16.42.

Die Constitution des Lutidins wurde durch Oxydation mit 2-procentiger Kaliumpermanganatlösung festgestellt; die dabei entstandene Säure wurde in das gallertartige Silbersalz und dieses durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff in die Säure übergeführt, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 244° schmolz und mit Ferrosulfatlösung eine rothe, eine α -COOH-Gruppe verrathende Färbung annahm.

0.4376 g Sbst. verlor bei 105°: 0.0412 g Wasser. — 0.0918 g wasserfreie Sbst.: 0.1675 g CO_2 , 0.0283 g H_2O .

$C_5H_3N(COOH)_2 + H_2O$. Ber. H_2O 9.73. Gef. H_2O 9.41.
 $C_5H_3N(COOH)_2$. Ber. C 50.29, H 2.99.
Gef. » 49.76, » 3.08.

Beim Erhitzen der Säure im Röhrchen im Schwefelsäurebade erfolgte bei ca. 250° starke Kohlendioxydentwickelung. Der Rückstand löste sich in heissem Alkohol leicht und gab nach dem Aufkochen mit wenig Blutkohle und Filtriren weisse, breite Nadeln vom Schmp. 225°. Dieser und die sonstigen Eigenschaften identificirten die Säure als Nicotinsäure. Es war damit die Dicarbonsäure als α, β' -Pyridindicarbonsäure (Isocinchomeronsäure) und dadurch das Lutidin als α, β' -Dimethylpyridin charakterisirt.

α, β' -Dimethyl-piperidin, $C_5H_8(CH_3)_2NH$.

Die Reduction des α, β' -Dimethylpyridins in heisser, alkoholischer Lösung mit Natrium führte zum α, β' -Dimethylpiperidin, dessen Reindarstellung nach üblichen Methoden über das Nitrosamin erfolgte, das ein rothgelbes Oel darstellte. Die Base siedet bei 138—140° (corr.), ist wasserhell und von piperidinähnlichem Geruch.

0.1115 g Sbst.: 0.3033 g CO_2 , 0.1366 g H_2O .

$C_7H_{15}N$. Ber. C 74.23, H 13.35.
Gef. » 74.18, » 13.61.

Das Chlorhydrat, $C_5H_8(CH_3)_2NH.HCl$, bildet aus absolutem Alkohol nach Zusatz von etwas trockenem Aether prächtige Nadeln vom Schmp. 194—195°.

0.1110 g Sbst.: 0.1067 g AgCl.

$C_7H_{16}NCl$. Ber. Cl 23.69. Gef. Cl 23.77.

Das Bromhydrat, $C_5H_8(CH_3)_2NH.HBr$, wird in gleicher Weise in Nadeln vom Schmp. 148—149° erhalten.

0.0877 g Sbst.: 0.0847 g AgBr.

$C_7H_{16}NBr$. Ber. Br 41.19. Gef. Br 41.10.

Das Jodhydrat, $C_5H_8(CH_3)_2NH.HJ$, bildet seideglänzende weisse Nadeln vom Schmp. 167—168°.

0.0910 g Sbst.: 0.0882 g AgJ.

$C_7H_{16}NJ$. Ber. J 52.63. Gef. J 52.37.

Das Chloroplatinat, $[C_5H_8(CH_3)_2NH]_2H_2PtCl_6$, bildet schöne prismatische Krystalle vom Schmp. 210°.

0.1558 g Sbst.: 0.0477 g Pt.

$(C_7H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.63. Gef. Pt 30.61.

Das Chloroaurat, $C_5H_8(CH_3)_2NH.HAuCl_4$, scheidet sich als bald erstarrendes Oel aus, das unscharf um 80° herum schmilzt.

0.1232 g Sbst.: 0.0535 g Au.

$C_7H_{15}N.HAuCl_4$. Ber. Au 43.51. Gef. Au 43.42.

Pikrat und Quecksilberdoppelsalz wurden nicht fest erhalten.

β, β' -Dimethyl-pyridin.

Aus der Fraction 165—170° gelang es durch fractionirte Fällung mit Sublimat und Krystallisation bei verschiedenen Temperaturen ein in prächtigen Nadeln krystallisirendes Salz zu isoliren, das durch seinen hohen Schmp. 172—173° auffiel. Das Salz wurde in üblicher Weise mit Kalilauge zersetzt und mit Wasserdampf eine Base abgetrieben, die nach dem Trocknen glatt bei 171° (corr.) destillirte und durch einen eigenthümlichen, an Pferdeharn erinnernden Geruch ausgezeichnet war.

0.0937 g Sbst.: 0.269 g CO_2 . — 0.0944 g Sbst.: 0.0756 g H_2O . — 0.0911 g Sbst.: 10.4 ccm N (22°, 768 mm).

C_7H_9N . Ber. C 78.42, H 8.46, N 13.10.

Gef. » 78.29, » 8.89, » 13.07.

Das Chloroplatinat, $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus heissem Wasser in schön gezackten Spiessen und quadratischen Tafeln vom Schmp. 254—255°.

0.0794 g Sbst.: 0.0246 g Pt.

$(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.22. Gef. Pt 30.98.

Das Chloraurat, $C_7H_9N.HAuCl_4$, schmilzt bei 146—147°.

0.1284 g Sbst.: 0.0565 g Au.

$C_7H_9N.HAuCl_4$. Ber. Au 44.10. Gef. Au 44.00.

Das Pikrat, $C_7H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, schmilzt bei 228—230°.

0.1026 g Sbst.: 0.1750 g CO_2 , 0.0369 g H_2O .

$C_7H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 46.39, H 3.59.

Gef. » 46.51, » 3.99.

Zur Aufklärung der Constitution wurde die Base mit 3-procentiger Kaliumpermanganatlösung oxydirt; über das Silbersalz wurde eine Säure gewonnen, die bei 314—315° schmolz und mit Ferrosulfat keine Farbenreaction gab.

0.1112 g Sbst.: 0.2047 g CO_2 , 0.0346 g H_2O . — 0.0918 g Sbst.: 0.1692 g CO_2 , 0.0280 g H_2O .

$C_5H_3N(COOH)_2$. Ber. C 50.27, H 3.01.

Gef. » 49.93, 49.93, » 3.45, 3.38.

Die Säure war damit als Pyridindicarbonsäure bestimmt und durch ihre physikalischen Eigenschaften als β, β' -Pyridin-dicarbonsäure identificirt, wodurch sich die Base als β, β' -Dimethyl-pyridin ergab.

Dieses Lutidin ist bereits von Dürkopf und Göttisch durch Abspaltung von Kohlensäure aus Dimethylpyridincarbonsäure erhalten worden¹⁾, und es stimmen die Eigenschaften der Base und Salze des synthetischen mit unserem Steinkohlentheerlutidin völlig überein.

α, γ -Dimethyl-pyridin.

Da wir nebenbei grössere Mengen von α, γ -Dimethylpyridin gewannen, so stellte Hr. Gorkow einige noch nicht beschriebene Salze davon her.

Das Chlorhydrat, $C_5H_3(CH_3)_2N.HCl$, ist hygroskopisch und schmilzt zwischen 195—197°.

0.1306 g Sbst.: 0.1304 g Ag Cl.

$C_7H_{10}NCl$. Ber. Cl 24.69. Gef. Cl 24.68.

Das Bromhydrat, $C_5H_3(CH_3)_2N.HBr$, ist dem vorigen sehr ähnlich; es schmilzt bei 189—190°.

Das Chloraurat krystallisirt aus Alkohol in prächtigen Nadeln vom $\frac{1}{2}$ Schmp. 75°.

Das α, γ -Dimethylpiperidyl-hydrazin, $C_5H_8(CH_3)_2N.NH_2$, wurde aus α, γ -Dimethyl-Nitrosopiperidin durch elektrolytische Reduction in 50-procentiger schwefelsaurer Lösung nach F. B. Ahrens²⁾ dargestellt. Kathode: Blei; Anode: Platin; Temp. 9—10°; Spannung:

¹⁾ Diese Berichte 23, 1113 [1890].

²⁾ Zeitschr. für Elektr. 2, 577.

3—4 V. Das Hydrazin ist eine ungemein scharf riechende Flüssigkeit, die mit Salzsäuredämpfen dicke Nebel erzeugt; sie siedet zwischen 170° und 175°.

0.0862 g Sbst.: 0.2069 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.0915 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 774 mm).

C₇H₁₄N.NH₂. Ber. C 65.52, H 12.57, N 21.89.
Gef. » 65.46, » 12.99, » 21.44.

306. J. W. Brühl: Ueber Alkoholate.

(Eingegangen am 25. April 1904.)

Im Jahre 1891 habe ich mit Heinrich Biltz eine Notiz über Alkoholate veröffentlicht¹⁾, in welcher mitgeteilt wurde, dass man diese Körper, frei von Krystallalkohol, erhalten könne, indem man eine Lösung des betreffenden Alkohols in Toluol oder Xylol mit Natrium kocht. Vor einiger Zeit habe ich nun beobachtet, dass sich die auf diesem Wege dargestellten Alkoholate durch eine merkwürdige Reactionsfähigkeit auszeichnen, welche diejenige der nach dem üblichen Verfahren gewonnenen Alkoholate bei weitem übertrifft. Ich habe mich insbesondere mit derartigem Natriummethylat beschäftigt und dabei bisher ganz unbekannte Reactionen dieses Körpers aufgefunden (s. die folgende Mittheilung).

Nach der a. a. O. angegebenen Vorschrift kann man die Alkoholate und namentlich das Methylat nur unter sehr grossem Zeitaufwande herstellen. Um auf diese Weise etwa 10 g Natrium zu verarbeiten, ist tagelanges Kochen erforderlich. Daher hat denn auch dieses Verfahren keine praktische Anwendung gefunden. Die Ursachen dieser so ausserordentlich langsamen Bildungsweise der Alkoholate sind unschwer erkennbar und loc. cit. auch schon angedeutet. Wenn man die Lösung des Alkohols (1 Mol) in Toluol oder Xylol mit Natrium (1 Atom) kocht, so reagirt das Metall in geschmolzenem Zustande, also mit sehr geringer Oberfläche und daher schon aus diesem Grunde sehr langsam. Unter diesen Versuchsbedingungen befindet sich gegenüber der kleinen Oberfläche des Metallregulus der Alkohol immer in bedeutendem Ueberschuss, es wird also zuerst das Krystallalkoholat²⁾ gebildet, und dies umso mehr, als die Alkohole selbst bekanntlich associirt sind. Da nun die Benzolkohlenwasserstoffe Mol-

¹⁾ J. W. Brühl und H. Biltz, diese Berichte **24**, 649 [1891].

²⁾ Ich wende diesen Ausdruck anstatt der schleppenden Bezeichnung: »Krystallalkohol enthaltendes Alkoholat« an.