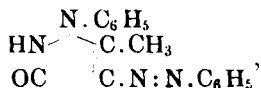
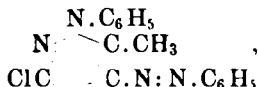


Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die alkalische Lösung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons entsteht ferner leicht eine Azoverbindung,



welche dunkelgelbe, goldglänzende Blättchen bildet und bei 99—100° schmilzt. Während man bekanntlich die Azoverbindung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons auch als Phenylhydrazon auffassen kann, liegt in dieser Verbindung sicher ein Azokörper vor, da in 4-Stellung nur ein Wasserstoffatom vorhanden ist. Durch Phosphoroxychlorid wird dieser Azokörper in ein 3-Chlorpyrazol,



übergeführt, in welchem das Chloratom viel fester als in dem entsprechenden 5-Chlorpyrazol-4-azobenzol gebunden ist. Durch Reduction in saurer Lösung geht diese Verbindung in eine farblose Substanz über, wahrscheinlich in dieselbe Amidoverbindung, wie man sie aus der Nitroverbindung erhält.

Die weitere Untersuchung aller hier beschriebenen und angedeuteten Körper behalte ich mir vor.

23. Felix B. Ahrens: Ueber γ -Methyl-pyridin.

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

(Eingegangen am 21. December 1904.)

Das γ -Methylpyridin war bisher sehr schwer zugänglich und ist deshalb noch wenig untersucht worden. Im Folgenden beschreibe ich ein Verfahren, welches geeignet ist, γ -Picolin in grösseren Mengen zu gewinnen. Als Ausgangsmaterial dient das von der Fabrik für Theerproducte in Erkner in den Handel gebrachte » β -Picolin«; aus demselben werden zunächst mit einem 14-kugeligen Le Bel-Aufsatz alle bis 140° siedenden Antheile langsam abdestillirt; die höher siedenden Basen werden allmählich und unter Umschütteln in die berechnete Menge 30 proc. alkoholischer Salzsäure eintropfen gelassen. Es krystallisirt aus dieser Lösung in weissen Nadeln das Chlorhydrat des α, α' -Dimethyl-pyridins aus; dasselbe wird abgenutzt und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen. Die alkoholische Lösung mit Waschkohol wird so scharf wie möglich auf dem Wasser-

bade abgedampft und zur Krystallisation kalt gestellt; der Krystallbrei wird abgenutscht und zum Schluss in einer Porzellanpresse scharf abgepresst. Der von den Krystallen ablaufende Syrup wird weiter verarbeitet, indem man ihn fractionirt mit Sublimat fällt. Man giebt z. B. das aus 1000 g in vorher beschriebener Weise gewonnene, syrupöse Chlorhydrat in eine Lösung von 1600 g Sublimat in 15 Litern Wasser, das mit 100 ccm 25-proc. Salzsäure angesäuert ist; man erhält einen Krystallbrei, der zwischen 126° und 130° schmilzt (das Quecksilberdoppelsalz des γ -Picolins schmilzt bei 128—129°) und nach einmaligem Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser reines γ -Picolinsalz darstellt. Aus der Mutterlauge von diesem Salz werden durch portionenweisen Zusatz von Sublimat noch weitere Salze gewonnen, aus denen durch mehrfache Krystallisationen die entsprechenden Salze von γ -Picolin, β -Picolin (in geringer Menge), α, γ -Dimethylpyridin und α, β -Dimethylpyridin erhalten werden können. Das in gewöhnlicher Weise durch Destillation mit Kali aus dem Quecksilbersalz abgetrennte γ -Picolin zeigte die bekannten Eigenschaften und ging durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Isonicotinsäure über. Die Ausbeute an γ -Methylpyridin aus dem Erkner'schen Basengemisch ist natürlich schwankend, da sie von der Zusammensetzung des Rohöls abhängt; bestenfalls betrug sie 20 pCt. Die Kenntniss des γ -Picolins und seiner Derivate ist noch lückenhaft; mit der Ausfüllung dieser Lücken ist Hr. stud. Friedländer zur Zeit beschäftigt.

Das γ -Methylpyridin hat sich bei der bisherigen Untersuchung in gleicher Weise reactionsfähig erwiesen wie die entsprechende α -Verbindung. Ueber einige diesbezügliche, von mir und meinen Schülern angestellte Versuche wird in den folgenden drei Abhandlungen berichtet, weitere sind im Gange; ich darf die Herren Fachgenossen daher wohl bitten, mir dieses Gebiet für einige Zeit zum Studium zu überlassen.

γ, γ -Dimethyl-dipyridyl.

Lässt man γ -Picolin mit dem halben Gewicht blanken Natriums im verkorkten Kölbchen stehen, so verdickt sich die Masse, wird blau und allmählich ganz fest. Man zersetzt das Natrium am besten durch vorsichtiges Ueberleiten von feuchter Luft, verdünnt dann die Masse mit Wasser und schüttelt sie mit Aether aus. Es entsteht viel harzige Substanz. Die ätherische Lösung wird getrocknet und aus derselben durch trocknen Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat gefällt; dasselbe wird nach Abgiessen und Abdunsten des Aethers in Wasser gelöst, mit Thierkohle gereinigt und mit Goldchloridlösung fractionirt gefällt. Die hellgelben, nicht umkrystallisirbaren Niederschläge wurden analy-

sirt, und, sobald die Analyse die richtige Zusammensetzung zeigte, die ganze Base als Golddoppelsalz ausgefällt. Dasselbe wurde dann mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, die Lösung des so erhaltenen reinen Chlorhydrats concentrirt, mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geschmolzenem Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel abdestillirt, und es hinterbleibt die neue Verbindung in Form eines farblosen Syrups, der beim Stehen im Exsiccator allmählich zu weissen, gezackten Krystallen erstarrt. Das γ, γ -Dimethyl-dipyridyl, welches vorliegt, löst sich leicht in kaltem Wasser mit alkalischer Reaction und wird ebenso von Alkohol und Aether leicht aufgenommen.

Zur Identificirung dienten folgende Salze:

Das Golddoppelsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4$, fällt aus verdünnter Lösung als goldgelbes Pulver fast vollständig aus; aus concentrirten, stark salzsauren Lösungen setzt es sich in Form mattgelber Warzen ab. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt; beim Erhitzen im Schmelzröhrchen wird es durchscheinend und sintert; in heissem Wasser schmilzt es zum Harz, löst sich aber in heissem, salzsäurehaltigem Wasser.

0.1652 g Sbst.: 0.0748 g Au.

$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Ber. Au 45.64. Gef. Au 45.27.

Das platinchloridchlorwasserstoffsaurer Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, krystallisirt allmählich aus der Lösung der Componenten in kleinen Kryställchen aus, die sich oberhalb 250° langsam zersetzen, aber bei 275° noch nicht geschmolzen sind.

0.1176 g Sbst.: 0.0382 g Pt.

$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 32.78. Gef. Pt 32.5.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$, bildet kleine Krystalle, die bei 185° schmelzen; sie sind in Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter nach Ansäuern mit Salzsäure.

0.1554 g Sbst.: 0.108 g HgS.

$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$. Ber. Hg 59.7. Gef. Hg 59.9.

Das Pikrat bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche, kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 194° unter Zersetzung.

0.1008 g Sbst.: 16 ccm N (26° , 774 mm).

$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3O]$. Ber. N 17.48. Gef. N 18.0.

γ -Allyl-pyridin und γ -Coniin.

Je 5.2 g γ -Picolin und 3 g Paraldehyd wurden in Röhren eingeschmolzen und einen Tag lang auf 250° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in saurer Lösung mit Wasserdampf behandelt, um unveränderten Aldehyd und Kohlenwasserstoffe abzutreiben, darauf alkalisch gemacht und so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch alkalisches Destillat erfolgte. Dasselbe wurde mit Salzsäure übersättigt und stark concen-

trirt, worauf mit Aetzkali die Basen abgeschieden wurden. Nach dem Trocknen derselben über festem Kali wurde fractionirt und die bis 180° siedenden Antheile von neuem mit Paraldehyd eingeschmolzen. Die angesammelten Destillationsrückstände wurden destillirt und die Fraction 190—215° weiter verarbeitet; es blieben bedeutende Mengen dicker Oele noch zurück, die im Vacuum ohne Zersetzung destillirten, aber keinen constanten Siedepunkt zeigten. Die Fraction 190—215° wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Sublimatlösung versetzt; aus stark verdünnter Lösung schied sich in leichten, feinen Nadeln ein Quecksilberdoppelsalz aus, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es leicht löslich war, den constanten Schmp. 150° zeigte.

Das Salz hatte folgende Zusammensetzung:

0.1432 g Sbst.: 0.0725 g CO₂, 0.0227 g H₂O. — 0.1039 g Sbst.: 0.069 g HgS.
 C₈H₉N.HCl.2HgCl₂. Ber. C 13.8, H 1.4, Hg 57.4.
 Gef. » 13.8, » 1.7, » 57.2.

Durch Zerlegen dieses γ -Allyl-pyridin-Quecksilberchlorids mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates vom Schwefelquecksilber wurde das γ -Allyl-pyridin-Chlorhydrat, C₈H₉N.HCl, in grossen, wasserhellen, luftbeständigen Krystallen erhalten, die mit Alkohol nachgewaschen wurden. Sie schmelzen nach vorausgegangener Schwärzung bei 247°.

0.0997 g Sbst.: 0.2261 g CO₂, 0.0606 g H₂O.
 C₈H₉N.HCl. Ber. C 61.77, H 6.43.
 Gef. » 61.87, » 6.76.

Aus diesem Chlorhydrate wurde in gewöhnlicher Weise die Base gewonnen.

Das γ -Allylpyridin, C₈H₉N, destillirt bei 200—202°; es stellt eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit dar.

0.1116 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0812 g H₂O.
 C₈H₉N. Ber. C 80.67, H 7.56.
 Gef. » 80.27, » 8.07.

Das platinchloridchlorwasserstoffsäure γ -Allyl-pyridin, (C₈H₉N)₂.H₂PtCl₆, krystallisirt aus der wässrigen Lösung der Componenten in glänzenden, gezackten Nadeln oder gut ausgebildeten Krystallen, die unter Aufschäumen bei 206° schmelzen.

0.097 g Sbst.: 0.0291 g Pt.
 (C₈H₉N)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 30.06. Gef. Pt 30.00.

Das goldchloridchlorwasserstoffsäure γ -Allyl-pyridin, C₈H₉N.HAuCl₄, krystallisirt aus salzsaurem Wasser in gelben Nadeln, die unter Aufschäumen bei 174° schmelzen.

0.11 g Sbst.: 0.0472 g Au.
 C₈H₉N.HAuCl₄. Ber. Au 42.92. Gef. Au 42.91.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln, die unter Schwärzung bei 169—170° schmelzen.

Das γ -Allylpyridin wurde nunmehr mit Natrium und absolutem Alkohol bei Siedehitze reducirt; das Reductionsproduct wurde mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat mit Salzsäure angesäuert, concentrirt und darauf mit Natriumnitrit behandelt. Es schied sich eine gelbrothe, ölige Nitrosoverbindung aus, die ausgeäthert, nach dem Entfernen des Lösungsmittels in concentrirter Salzsäure aufgenommen und mit Chlorwasserstoff zerlegt wurde. Leider trat dabei starke Verharzung ein, sodass der grösste Theil der kostbaren Substanz zerstört wurde. Aus dem so entstandenen Chlorhydrat wurde nach den gewöhnlichen Methoden die neue Base isolirt. Ihre Menge war freilich nur gross genug, um feststellen zu können, dass das erwartete γ -Coniin, $C_8H_{17}N$, entstanden war.

0.108 g Sbst.: 0.298 g CO_2 , 0.13 g H_2O .

$C_8H_{17}N$. Ber. C 75.6, H 13.39.

Gef. » 75.2, » 13.36.

Das γ -Coniin ist eine farblose, stark nach Coniin riechende Flüssigkeit vom Sdp. 178—180°. Möglicherweise bedarf derselbe einer kleinen Correctur, da die zu seiner Bestimmung angewandte Menge Substanz sehr gering war.

Dargestellt wurde noch ein Platinchloriddoppelsalz, das aus concentrirten Lösungen in hellgelben Krystallen anschoss, die nach dem Trocknen bei 105° die Zusammensetzung $C_8H_{17}N.HCl.PtCl_4$ zeigten. Das Salz verkohlte beim Erhitzen im Schmelzröhrchen.

0.1332 g Sbst.: 0.0520 g Pt.

$C_8H_{17}N.HCl.PtCl_4$. Ber. Pt 38.76. Gef. Pt 39.03.

Das Chlorhydrat bildet weisse, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

24. Conrad Friedländer: Ueber γ -Stilbazol.

(Aus dem landw.-technol. Institut der Univ. Breslau.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. December 1904.)

Molekulare Mengen γ -Picolin und Benzaldehyd wurden mit etwas Zinkchlorid 8 Stunden im Bombenrohr auf 220—230° erhitzt. Das meist dunkel gefärbte und oft mit Krystallen (Chlorzinkdoppelsalz) durchsetzte, dickflüssige Condensationsproduct wurde angesäuert und durch Wasserdampf vom überschüssigen Benzaldehyd befreit, darauf alkalisch gemacht und das unangegriffene γ -Picolin mit Wasserdampf übergetrieben. Das Stilbazol, das sich in etwas röthlichen Flocken abgeschieden hatte, konnte entweder durch Uebertreiben mit