

Einwirkung von Nitrosophenol auf  $\alpha$ -Naphthol. Eine Lösung von 2 g Nitrosonaphthol in 15 g Aceton wurde mit einer Lösung von 1.8 g (1 Mol.)  $\alpha$ -Naphthol in 10 g Aceton und 20 ccm wässrigem Ammoniak unter Eiskühlung versetzt. Es schied sich ein dunkles, harziges Oel aus, aus dem kein krystallinisches Product erhalten werden konnte. Das Filtrat setzte nach ein paar Tagen ein feinkrystallinisches, dunkel braunviolettes Pulver ab. Es wurde aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, umkrystallisirt und schmolz nicht unter  $300^{\circ}$ . Nach der Analyse gab die Substanz nicht das erwartete 1.4-Naphtochinon-*p*-oxanil,  $C_{16}H_{11}NO_2$ , sondern ein Oxydationsproduct desselben und entspricht am besten der Formel  $C_{16}H_{11}NO_3$ .

0.1338 g Sbst.: 0.3236 g  $CO_2$ , 0.0502 g  $H_2O$ . — 0.1019 g Sbst.: 4.1 ccm N ( $12.3^{\circ}$ , 755 mm).

$C_{16}H_{11}NO_3$ . Ber. C 67.3, H 3.9, N 4.9.

Gef. » 66.0, » 4.2, » 4.8.

Jedenfalls darf geschlossen werden, dass Nitrosophenol in derselben Art mit  $\alpha$ -Naphthol reagirt wie Nitrosobenzol. Später soll nochmals versucht werden, das primäre Product zu isoliren.

Stockholms Högskola, 6. März 1906.

### 153. A. Lipp und E. Zirngibl: Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf $\alpha$ -Picolin.

(Eingegangen am 7. März 1906.)

Trimethylol- $\alpha$ -picolin,  $C_5H_4N.C(CH_2.OH)_3$ .

Vor einiger Zeit theilten A. Lipp und J. Richard<sup>1)</sup> mit, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin bei  $130-140^{\circ}$  nicht nur ein, sondern auch zwei Aldehydreste in das Picolinmolekül eintreten, wie dies gleichfalls von Koenigs und Happe<sup>2)</sup> beobachtet wurde, und beschrieben das bei dieser Reaction entstandene Dimethylolderivat genauer.

Am Schlusse ihrer Abhandlung bemerkten sie ferner, dass es E. Zirngibl und dem Einen der Autoren ausserdem gelungen sei, das Trimethylolpicolin krystallisirt zu erhalten, sodass bei obiger Reaction nach einander ein, zwei und drei Wasserstoffatome im Picolin durch die entsprechende Anzahl von  $CH_2.OH$ -Gruppen ersetzt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 737 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1343 [1902] und 36, 2904 [1903].

Im Nachfolgenden sei es uns gestattet, über das Trimethylol-picolin und seine Darstellung kurz zu berichten<sup>1)</sup>.

Wird  $\alpha$ -Picolin mit der zur Bildung vom Dimethylolderivat erforderlichen Menge 40-proc. Formaldehyds 27 Stdn. auf 135—140° erhitzt, so entstehen in annähernd gleicher Menge Monomethylol- und Dimethylol- und in geringer Menge Trimethylol-Picolin.

Aus dem erhaltenen Reactionsproduct wird das unveränderte Picolin vollständig, der nicht in Reaction getretene Formaldehyd möglichst mit Wasserdampf übergetrieben, der Retortenrückstand dann mit Pottasche bis zur Sättigung versetzt und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit ausgeglühter Pottasche wird aus dieser Lösung das Chloroform abdestilliert und der Rest des anhängenden Chloroforms durch Erhitzen auf dem Wasserbade und häufiges Umrühren entfernt. Unter 14 mm Druck destilliert man hierauf zwischen 139° und 158° (Thermometergefäß in der Flüssigkeit) das Monomethylolpicolin ab. Der braune Rückstand, welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, besteht aus Dimethylol- und Trimethylol-Picolin. Zur Isolirung der beiden letzteren Basen wird das Gemisch ihrer Doppelsalze mit Quecksilberchlorid einer wiederholten Krystallisation unterworfen.

Die zuerst ausfallenden Krystalle bestehen aus dem Quecksilbersalz des Dimethylolpicolins vom Schmp. 160—161°; die mittleren Fractionen bestehen aus Gemischen der Quecksilbersalze beider Basen, die durch fortgesetzte Krystallisation getrennt werden. In den folgenden Krystallisationen bekommt man ein Quecksilbersalz vom glatten Schmp. 138°, welches das reine Trimethylolpicolin-Quecksilbersalz darstellt. Die Menge der daraus zu erhaltenden Base ist eine geringe, nämlich etwa 2.5 pCt. des in Reaction getretenen Picolins.

In reichlicherer Ausbeute erhält man das Trimethylolderivat, wenn man von dem Monomethylol- oder Dimethylol-Picolin ausgeht.

Wird Monomethylolbase mit doppelt so viel 40-proc. Formaldehyds, als theoretisch zur Bildung des Trimethylolderivates erforderlich ist, 27 Stdn. lang auf 135—140° erhitzt, hierauf aus dem Reactionsproduct der unveränderte Formaldehyd mit Wasserdampf möglichst abgetrieben und der Retortenrückstand auf dem Wasserbade erwärmt, bis das überschüssige Wasser verdampft ist, so erhält man einen braunen Syrup, der nach kurzem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt.

Mit den Wasserdämpfen ging ausser dem Formaldehyd eine Base über. Nach dem Ansäuern des wässrigen Destillates mit Salzsäure

<sup>1)</sup> Vgl. auch E. Zirngibl, Dissertation, Techn. Hochschule München 1905.

und Abdampfen blieb nämlich ein Syrup zurück, der alsbald im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Auf die Base dieses Salzes werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Die Aufarbeitung der braunen Krystallmasse wurde mittels des Quecksilbersalzes wie bei dem oben beschriebenen Versuche ausgeführt. Quecksilbersalz des Monomethylpicolins konnte daraus nicht isolirt werden, sondern nur die Quecksilbersalze des Dimethylol- und Trimethylol-Picolins. 22 pCt. des angewandten Monomethylolderivates waren in die Trimethylolbase übergeführt worden.

Wird Dimethylolpicolin in entsprechender Weise mit Formaldehyd behandelt, wie eben von der Monomethylolbase angegeben, so werden 30—33 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge an Trimethylolpicolin erhalten. Zur Darstellung dieser Base geht man daher am besten von dem Monomethylol- oder Dimethylol-Picolin aus.

Zur Gewinnung des freien Trimethylol- $\alpha$ -picolins benutzt man das oben erwähnte Quecksilbersalz vom Schmp. 138°, fällt aus seiner heissen, wässrigen Lösung das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat vom Schwefelquecksilber ab. Dadurch erhält man das Chlorhydrat der Base als einen fast farblosen Syrup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet man mit Pottasche die Base ab und nimmt sie durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform auf. Nach dem Trocknen dieser Lösung mit ausgeglühter Pottasche wird ein Theil des Chloroforms abdestillirt. Beim Stehen der Lösung und bei weiterem Verdunsten des Chloroforms im Vacuum scheidet sich dann die Base in weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, die sternförmig verwachsen sind. Zur völligen Reinigung wird sie aus warmem, absolutem Aether umkrystallisirt. Aus letzterem erscheint sie in glasglänzenden, centimeterlangen Nadeln. Aus Chloroform ausgeschieden, hält die Base hartnäckig Lösungsmittel zurück. Sie schmilzt bei 68° und beginnt unter allmählicher Gasentwicklung, sich bei 170° zu zersetzen. An der Luft ist sie beständig. Die Base ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich, die erhaltene Lösung bläut rothes Lackmuspapier, bräunt aber Curcumapapier nicht. Sehr leicht löst sie sich auch in absolutem Alkohol, schwer dagegen in wasser- und alkohol-freiem Aether. Chloroform nimmt festes Trimethylolpicolin ziemlich schwer auf, während die ölige Base, wie sie mittels Pottasche aus wässriger Lösung abgeschieden wird, darin mässig löslich ist. Bei stärkerem Erhitzen der Base tritt der Geruch nach Formaldehyd auf. Mit den Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Ihren basischen Charakter bekundet sie besonders in den nachstehend beschriebenen Salzen.

Das Chlorhydrat konnte, wie schon erwähnt, nicht zur Krystallisation gebracht werden. In Wasser und Alkohol, auch absolutem, ist es sehr leicht löslich.

Quecksilberdoppelsalz,  $C_9H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$ .

Dasselbe dient besonders zur Trennung des Trimethylpicolins von der Dimethylolbase, wie schon oben erwähnt. Es scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in farblosen, glasglänzenden Prismen aus, die meist zu Warzen verwachsen sind und bei  $138^\circ$  schmelzen. In kaltem Wasser ist es mässig, aber leichter als die entsprechende Verbindung des Dimethylpicolins löslich, in heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht. Von kaltem, absolutem Alkohol wird es leichter aufgenommen als von kaltem Wasser.

Chlorplatinat,  $(C_9H_{13}NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Versetzt man die Lösung der salzsauren Base in absolutem Alkohol mit einer eben solchen Lösung von Platinchlorid, so fällt zunächst ein öliges Platinsalz aus, das aber allmählich erstarrt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wird es aus heissem Wasser umkrystallisirt, man erhält es dann in quadratischen Täfelchen oder in warzig verwachsenen Prismen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz zerfällt sich bei  $167-168^\circ$ . In absolutem Alkohol ist es unlöslich, in kaltem Wasser mässig, leicht aber in warmem Wasser löslich.

Das Chloraurat,  $C_9H_{13}NO_3 \cdot HAuCl_4$ , scheidet sich beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base mit wässriger Goldchlorwasserstoffsäure ab. Es bildet gelbe, zu Warzen vereinigte, zugespitzte Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $140^\circ$ . In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem Wasser dagegen und in absolutem Alkohol leicht löslich.

Das Pikrat,  $C_9H_{13}NO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , scheidet sich als gelbes Pulver aus, wenn man die Base, in wenig Alkohol gelöst, zur ätherischen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure hinzusetzt. Aus warmem Alkohol umkrystallisirt, wird es in schönen, gelben, prismatisch ausgebildeten Krystallen erhalten, die meist zu Büscheln verwachsen sind. Der Schmelzpunkt des Pikrats liegt bei  $111.5-112.5^\circ$ . In Wasser ist es in der Kälte mässig, in der Wärme dagegen leicht löslich; ganz ähnlich verhält es sich zu Alkohol; in Aether ist es fast unlöslich; schwer löst es sich in kaltem Essigester, mässig in heissem; aus dieser Lösung scheidet es sich in glasglänzenden, kurzen Prismen aus.

Chlormethylat. Als tertiäre Base verbindet sich das Trimethylpicolin mit Jodmethyl, wenn auch viel schwieriger als das Dimethylpicolin. Wird die Base in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so geht nur etwa  $\frac{1}{4}$  derselben in das Additionsproduct über; auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$  wird nicht alle tertiäre Base in die Ammoniumverbindung übergeführt. Dabei entsteht in grösserer Menge Methyläther. Das erhaltene Reactionsproduct, welches im wesentlichen aus Trimethylol- $\alpha$ -picolinjodmethylat mit wenig Jodhydrat der Trimethylolbase besteht, bildet einen braunen Syrup, der auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Durch Behandeln mit Chlorsilber wurden die Chloride erhalten und nun das Chlormethylat von dem salzsauren Trimethylpicolin getrennt. Die

wässrige Lösung des Gemisches wurde mit Pottasche gesättigt und dann wiederholt mit Chloroform ausgezogen und so die frei gemachte Trimethylolbase entfernt. Die davon befreite Lösung neutralisirten wir mit Salzsäure und dampften zur Trockne ein. Zur Trennung des Chlormethylats von dem Chlorkalium wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, die erhaltene Lösung wieder abgedampft und die Behandlung mit absolutem Alkohol wiederholt.

Das Chlormethylat konnte gleichfalls nur als Syrup erhalten werden, der in Wasser und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich war. Von der angewandten Trimethylolbase waren beim 26-stündigen Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° nur etwa 73 pCt. in das Jodmethylat übergegangen. Die Trägheit, mit welcher das Jodmethyl auf die Trimethylolverbindung einwirkt, ist wohl auf die Anhäufung der Methylolgruppen zurückzuführen.

Ein Theil des Chlormethylats wurde mit Silberoxyd in die entsprechende Base übergeführt. Beim Abdampfen der farblosen Lösung der Base auf dem Wasserbade trat Zersetzung ein, da der Geruch nach Formaldehyd zu bemerken war, weshalb das weitere Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure vorgenommen wurde. Es blieb ein gelblich gefärbter Syrup zurück, der in Wasser gelöst, stark alkalisch reagirte und beim Uebergiessen mit Salzsäure aufbrauste. Seine Lösung gab mit Chlorcalcium einen Niederschlag von Calciumcarbonat. Es war daher die zuerst entstandene Ammoniumbase beim Verdampfen in das Carbonat übergegangen.

Während die freie Base, sowie ihr Carbonat und Chlorid nicht krystallisirt zu erhalten waren, gelang es leicht, von dem Chlormethylat krystallisirte Doppelsalze darzustellen.

Das Quecksilbersalz,  $C_{10}H_{16}NO_3Cl \cdot 6HgCl_2$ , scheidet sich aus der wässrigen Lösung in glänzenden, durchsichtigen, kurzen Prismen aus, die bei 152–153° schmelzen. In Wasser und absolutem Alkohol ist das Salz in der Kälte mässig, leichter in der Wärme löslich.

Chlorplatinat,  $(C_{10}H_{16}NO_3)_2PtCl_6$ . Wenn man zur wässrigen Lösung des Chlormethylats eine ebensolche Lösung der entsprechenden Menge Platinchloridchlorwasserstoffsäure und Alkohol bis zur beginnenden Trübung fügt; so bilden sich beim Stehen über Schwefelsäure warzig bis fächerförmig verwachsene Nadelchen des Platinsalzes. Bei 151° zersetzt es sich unter Aufschäumen, nachdem es schon vorher etwas zusammensinterte. In gewöhnlichem heissem Alkohol ist es fast unlöslich, in heissem Methylalkohol schwer löslich. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich in kaltem Wasser schwer, krystallisirt aber aus der wässrigen Lösung träge und undeutlich.

Das Chloraurat,  $C_{10}H_{16}NO_3 \cdot AuCl_4$ , fällt auf Zusatz von Goldchloridchlorwasserstofflösung zur wässrigen Lösung des Chlormethylats zunächst ölig aus, erstarrt aber dann allmählich und bildet warzige oder kugelförmige Krystallaggregate. Es schmilzt bei 138–140°. In kaltem Wasser ist es mässig, in heissem leicht löslich; ziemlich leicht löst es sich in kaltem, absolutem Alkohol.

Die Alkoholnatur des Trimethylol- $\alpha$  picolins wird durch die Bildung eines Benzoë- und Essigsäure-Esters bewiesen.

Tribenzoyl ester des Trimethylol-picolins,  
 $C_5H_4N.C(CH_2.O.CO C_6H_5)_3$ .

Derselbe wird bei der Behandlung der Base nach Schotten-Baumann erhalten. Hierbei scheidet sich der Ester zunächst als teigige Masse ab, die in Aether aufgenommen wird. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt er dann in schönen, durchsichtigen, sternförmig verwachsenen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol schmilzt er glatt bei 94°. Der krystallisirte Ester ist selbst in warmem Aether ziemlich schwer löslich; in Methylalkohol ist er in der Kälte schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich. Leicht löst er sich ferner in Essigester; unlöslich ist er in Wasser. Wird der Ester 1½ Stunde lang mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10 am Rückflusskühler gekocht, so zerfällt er in Benzoesäure und Trimethylolpicolin.

Chlorplatinat des Esters,  
 $[C_5H_4N.C(CH_2.O.CO C_6H_5)_3]_2.H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ .

Wird der Ester in etwas mehr als der erforderlichen Menge Alkohol aufgelöst und zur warmen Lösung die berechnete Menge Platinchlorwasserstoff, gelöst in absolutem Alkohol, hinzugefügt, so scheidet sich nach kurzem Stehen das Platinsalz in seidenglänzenden, zu Büscheln verwachsenen Nadeln aus. Bei 182° fängt es an, sich zu zersetzen, zwischen 187° und 188° tritt starkes Aufschäumen ein. In der Kälte ist es in gewöhnlichem Alkohol mässig, in absolutem unlöslich. Durch heisses Wasser wird es in seine Componenten zerlegt. Bei 110° giebt es alles Wasser ab.

Acetyl ester des Trimethylol-picolins,  
 $C_5H_4N.C(CH_2.O.CO CH_3)_3$ .

Zu seiner Darstellung wurde das Chlorhydrat der Base mit überschüssigem Acetylchlorid allmählich und unter kräftigem Schütteln vermischt, wobei nur schwache Temperaturerhöhung eintrat.

Hierauf wurde die Mischung 2 Stunden bei aufgesetztem Luftkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Während dieser Zeit entwickelte sich reichlich Salzsäuregas. Nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser wurde mit Pottasche bis zur Sättigung versetzt, wodurch sich der Ester ölig ausschied. Er wurde in absolutem Aether aufgenommen und in dieser Lösung mit ausgeglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers bildet der Triacetyl ester ein fast farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch, das nicht fest erhalten werden konnte. In Wasser ist der Ester sehr schwer löslich; die wässrige Lösung reagirt neutral. Ziemlich leicht löst er sich in Aethylacetat, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether.

Chlorplatinat des Triacetylesters,  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N.C}(\text{CH}_2\text{O.COCH}_3)_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

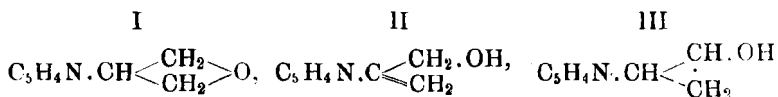
Es scheidet sich aus der Lösung in absolutem Alkohol in Nadelchen ab, die bei  $157^\circ$  schmelzen; aus Wasser krystallisiert, schmilzt es bei  $159^\circ$ . In absolutem Alkohol ist es in der Kälte sehr schwer, leichter in der Wärme löslich. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser darf nicht zu lange erhitzt werden, weil sonst unter Abspaltung von Essigsäure Zersetzung eintritt.

Aus den bisher erwähnten Resultaten geht mit Sicherheit hervor, dass eine Verbindung vorliegt, die aus dem  $\alpha$ -Picolin durch Eintritt von drei Methylgruppen an die Stelle von drei Wasserstoffatomen entstanden ist. Zweifelhaft ist nun noch, ob die dritte  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe das letzte Wasserstoffatom im Methyl oder ein Kernwasserstoffatom ersetzte. Darüber gab die Oxydation mit Kaliumpermanganat Aufschluss. Die wässrige Lösung der Base (5-procentig) wurde mit einer 5-procentigen Permanganatlösung vermischt, wobei anfangs momentane Entfärbung unter schwacher Selbsterwärmung eintrat. Bei jedesmaligem Zusatz des Oxydationsmittels entwich Kohlendioxyd unter Aufschäumen, schliesslich blieb die Färbung stehen und wurde durch Alkohol weggenommen. Aus dem Oxydationsproduct wurde Picolinsäure isoliert, die sowohl für sich als auch durch ihr charakteristisches Kupfersalz identificirt wurde. Es möge noch darauf hingewiesen werden, dass das über Schwefelsäure getrocknete, picolinsäure Kupfer  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthält.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die drei Methylgruppen an die Stelle der drei Wasserstoffatome in der Methylgruppe eingetreten sind.

#### Anhydrid des Dimethylol- $\alpha$ -picolins.

Lipp und Richard<sup>1)</sup> hoben seinerzeit hervor, dass aus dem Dimethylolpicolin durch Wasseraustritt drei verschiedene Anhydride entstehen können, nämlich:



Bei der Destillation des Dimethylolpicolins im Vacuum erhielten sie eines dieser drei Anhydride, das Methenmethylol- $\alpha$ -Picolin, welchem nach seinem chemischen Verhalten die mit II bezeichnete Constitutionsformel zukommen muss.

Wir erhielten gelegentlich der Darstellung des Trimethylolpicolins als Nebenproduct eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Base, welcher nach ihrem Verhalten die Constitution zukommen muss, wie sie durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 742 [1904].

die Formel I ausgedrückt wird, also eine äthylenoxydähnliche Verbindung ist.

Wie schon weiter oben erwähnt, wurde das Einwirkungsproduct von Formaldehyd auf Monomethylolpicolin mit Wasserdampf destillirt und das wässrige Destillat nach dem Versetzen mit Salzsäure eingedampft. Dabei wurde ein Syrup erhalten, der im Exsiccator nach kurzer Zeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte, welche das Chlorhydrat einer neuen Base darstellt. Da in dem der Destillation unterworfenen Reactionsproduct nur Mono-, Di- und Tri-Methylolpicolin enthalten sind, aber keine dieser Basen mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, so konnte hier nur ein Abkömmling einer dieser Basen vorliegen. Zur Feststellung seiner Zusammensetzung diente das Platinsalz. Darnach hatten wir es mit einer anhydridischen Base aus dem Dimethylolpicolin zu thun. Dieselbe musste daraus bei der Wasserdampfdestillation entstanden sein. Wir destillirten daher reines, aus dem Quecksilberdoppelsalz abgeschiedenes Dimethylolpicolin längere Zeit mit Wasserdampf und erhielten aus dem wässrigen Destillat dasselbe salzsaure Salz, wie im vorher erwähnten Versuch; auch die Goldsalze aus den Chlorhydraten von beiden Versuchen stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein.

Die neue Base wurde aus dem salzsauren Salz mit Pottasche abgeschieden, in absolutem Aether aufgenommen und in dieser Lösung mit ausgeglühter Pottasche getrocknet. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene ölige Base war chlorfrei und ging unter 11 mm Druck bei 130—134° über. Die destillirte Base lieferte dasselbe Platinsalz wie die nicht destillirte. Da sie noch nicht ganz wasserfrei war, wurde sie nochmals in absolutem Aether aufgenommen und die erhaltene Lösung wieder mit ausgeglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Aethers wurde der Rest desselben im Vacuum entfernt und so die Base im reinen Zustand erhalten. Sie stellt ein fast farbloses, ziemlich flüchtiges Oel von scharfem, an Tabakssaft erinnerndem Geruch dar. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich; die wässrige Lösung färbt rothes Lackmuspapier schwach blau, wirkt aber nicht auf Curcumpapier. Sie ist hygroskopisch. In Alkohol ist sie leicht, ziemlich leicht in Chloroform, mässig in absolutem Aether löslich. Mit den Wasserdämpfen ist sie flüchtig, wenn auch nicht sehr leicht. In schwefelsaurer Lösung entfärbt sie Kaliumpermanganat sofort.

Ihr Chlorhydrat bleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade zunächst als farbloser Syrup zurück, der dann beim Stehen über Schwefelsäure strahlig-krystallinisch erstarrt. Auch aus der alkoholischen Lösung erhält man es beim Verdunsten strahlig-krystallinisch. Es ist sehr hygroskopisch.



Das Quecksilberdoppelsalz,  $C_8H_9NO.HCl.6HgCl_2$ , scheidet sich aus der wässrigen Lösung zunächst ölig ab, erstarrt aber dann bald krystallinisch. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet es farblose, glasglänzende, zu Büscheln vereinigte Prismen, die bei  $171-172^\circ$  unter schwacher Gasentwicklung schmelzen. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heissem; ebenso verhält es sich zu Alkohol.

Das Chlorplatinat,  $(C_8H_9NO)_2.H_2PtCl_6$ , kommt aus der wässrigen Lösung in lebhaft glänzenden, orangeröthen, prismatischen Krystallen heraus. In der Kälte löste es sich schwer, in der Wärme leicht in Wasser. Kochender gewöhnlicher und absoluter Alkohol nehmen nichts davon auf. Beim Erhitzen im trocknen Zustand beginnt es, bei  $168^\circ$  sich zu zersetzen; bei  $181-182^\circ$  tritt lebhaftes Aufschäumen ein.

Das Chloraurat,  $C_8H_9NO.HAuCl_4$ , wird aus der wässrigen Lösung nach dem Einengen auf dem Wasserbade beim Erkalten in goldgelben Blättchen von rhombischem Querschnitt erhalten. Es schmilzt bei  $112.5-113.5^\circ$ . In Wasser löst es sich schwer in der Kälte, ziemlich leicht in der Wärme. Von kaltem Alkohol wird es mässig, von heissem leicht aufgenommen.

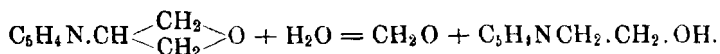
Das Pikrat,  $C_8H_9NO.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ , scheidet sich krystallinisch ab, wenn man die ätherische Lösung der Base zu einer eben solchen Lösung von Pikrinsäure setzt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelbe, zu Büscheln verwachsene, dünne Prismen. Aus Wasser, in welchem es wie in Alkohol in der Kälte mässig, etwas leichter in der Hitze löslich ist, fällt ein Theil zunächst ölig aus, bei längerem Stehen aber krystallisiren radialstrahlig verwachsene Prismen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $109^\circ$ .

Damit ist die Zusammensetzung dieser Base und zugleich auch das ganz verschiedene Verhalten ihrer Salze und jener des Methenmethylolpicolins festgestellt. Ausser der Zusammensetzung spricht namentlich noch ein anderer Umstand für die Entstehung dieser Base aus dem Dimethylolpicolin, nämlich der, dass sie bei der Wasserdampfdestillation in um so grösserer Menge auftritt, je mehr Dimethylolbase in dem der Destillation unterworfenen Product enthalten ist.

Wenn nun in dieser neuen Base ein äthylenoxydähnliches Anhydrid des Dimethylolpicolins vorliegt, so musste man voraussetzen, dass es leicht, z. B. beim Kochen mit Salzsäure, aufgespalten werde und wieder in Dimethylolpicolin übergehe. Unerwarteter Weise entsteht hierbei Monomethylolpicolin unter Abspaltung von Formaldehyd. Die anhydridische Base wurde mit Salzsäure von 1.10 spec. Gewicht 2 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. An das andere Ende des Kühlers waren zwei Kölbchen, das eine mit etwas Wasser beschickt, luftdicht als Vorlage angeschlossen. Hierauf wurde die gekochte Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, um den etwa entstandenen Formaldehyd überzutreiben. Sowohl der Inhalt der Vorlage, als auch das wässrige Destillat reducirten ammoniakalische Silberlösung, gaben mit Phloroglucinlösung und Kalilauge (1:3) leb-

hafte Rothfärbung<sup>1)</sup> und zeigten, wenn auch schwach, den Geruch nach Formaldehyd. Daher war die Abspaltung von Formaldehyd constatirt. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation lieferte ein Goldsalz, welches nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch mit dem Goldsalz des Monomethylolpicolins ist. Es schmilzt bei 104—105°. Die Angabe Ladenburg's<sup>2)</sup>, dass dieses Salz bei 204° schmelze, beruht wohl auf einem Irrthum.

Daher findet beim Erhitzen der anhydridischen Base folgende Reaction statt:



Ein solches Verhalten könnte allerdings auch einer Base zukommen, welche nach der oben erwähnten Formel III constituirte ist, in der also eine Hydroxylgruppe enthalten wäre. Durch Benzoylirung der Base suchten wir diese Gruppe nachzuweisen, jedoch waren die Versuche nach dieser Richtung völlig erfolglos, die Base blieb unverändert. Daher ist wohl die Annahme, dass sie die oben erwähnte Constitution besitzt, berechtigt.

München, den 3. März 1906. Organisch-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

#### 154. Rud. Wegscheider: Ueber Esterbildung.

(Eingegangen am 7. März 1905.)

Die im vorletzten Heft erschienene, gleichbetitelt Abhandlung von H. Goldschmidt und E. Sunde<sup>3)</sup> giebt mir Veranlassung, an dieser Stelle die wichtigsten Ergebnisse einer Untersuchung der Veresterung der Benzoësäure durch alkoholischen Chlorwasserstoff mitzutheilen, die Hr. Dr. A. Kailan in meinem Laboratorium ausgeführt hat und demnächst ausführlicher in den Monatsheften für Chemie veröffentlichten wird.

Im Folgenden bedeuten A die Anfangsconcentration der Benzoësäure, c die Concentration des Chlorwasserstoffs, W die Concentration des Wassers (alles Mole im Liter), a die Anfangsconcentration der Benzoësäure in cem der jeweilig verwendeten Barytlösung für ungefähr 5 cem Lösung, x die zur Zeit t veresterte Benzoësäuremenge in der gleichen Einheit, t die Zeit in Stunden.

$$k \text{ ist } \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

<sup>1)</sup> M. Jorisson, Journ. de Phys. et de Chim. 6, 167 [1897].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 301, 126.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 711 [1906].