

**320. O. Seide: Über das 2-Amino-3-methyl-pyridin.
(Erwiderung an Hrn. O. Räth.)**

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Moskau.]
(Eingegangen am 29. Juli 1925.)

Im Februar-Heft dieser „Berichte“ erschien eine Abhandlung von C. Räth¹⁾, in der genannter Autor Prioritäts-Ansprüche in bezug auf einige von mir beschriebene Verbindungen macht und zugleich die Richtigkeit der von mir für das 2-Amino-3-methyl-pyridin²⁾ angegebenen Konstanten anzweifelt.

Hr. Räth behauptet, daß er den Schmelzpunkt des 2-Amino-3-methyl-pyridins im Gegensatz zu meinen Angaben mit 104° wesentlich höher bestimmt habe. Der von mir angegebene Schmp. von 24° für die reine Base scheint Räth deshalb unwahrscheinlich zu sein, weil das α -Amino-pyridin bei 58° schmilzt und „ein höheres Homologes normalerweise auch einen höheren Schmelzpunkt zeigen müßte“. Dies ist nicht zutreffend, wie ein Vergleich der Schmelzpunkte von Benzol und Toluol, Naphthalin und der Methyl-naphthaline, Anilin und *o*-Toluidin, Phenol und *o*-Kresol, sowie vieler anderer Verbindungen beweist. Die Behauptung Rätths, daß meine Angaben den von ihm gefundenen Siedepunkt der Base bestätigen, ist ebenfalls nicht richtig, da ich den Siedepunkt zu 101–102° unter 12 mm Druck angegeben habe, während Räth denselben bei 113–116° unter 11 mm beobachtete. Da ich jedoch in meiner Abhandlung für die Base vom Schmp. 24° die Konstitution des 2-Amino-3-methyl-pyridins streng bewiesen habe, so muß mithin der Rätthschen Verbindung eine andere Struktur zukommen.

Zum Vergleich habe ich die Versuche mit reinem synthetischen β -Picolin³⁾ unter den von Räth veröffentlichten Bedingungen wiederholt. Ich konnte aber die Versuchsergebnisse Rätths nicht bestätigen, da ich wiederum zu meinen früheren Resultaten kam. Das 2-Amino-3-methyl-pyridin wurde als eine unter 11 mm Druck bei 102–103° (korr.) siedende, ganz farblose Flüssigkeit erhalten, die trotz stundenlangen Stehens nicht erstarrte. Die Base wurde noch über das Pikrat gereinigt und siedete dann konstant unter 11 mm Druck bei 103° (korr.). Sie erstarrte in einer Kältemischung zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die mit eingesenktem Anschütz-Thermometer bei 26–26.4° schmolz. Es gelang nicht, die Base aus Benzol durch Zusatz von Petroläther oder aus Äther durch Zusatz von Pentan bei Zimmertemperatur zur Krystallisation zu bringen.

Das Chlorhydrat der Base bildete, aus Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Äther gewonnen, nadelförmige Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthielten und lufttrocken zwischen 68 und 75° schmolzen.

0.3405 g Subst.: 20.8 ccm n_{10} -AgNO₃ (nach Volhard), 0.0400 g H₂O.

C₆H₇N₂, HCl + H₂O. Ber. Cl 21.81, H₂O 11.08. Gef. Cl 21.66, H₂O 11.74.

Das Pikrat und Chloroplatinat besaßen die von mir früher angegebenen Eigenschaften.

Die Bildung des 6-Amino-3-methyl-pyridins konnte ich auch dieses Mal nicht beobachten.

¹⁾ B. 58, 346 [1925].

³⁾ B. 57, 1802 [1924].

²⁾ nach Stöhr, J. pr. [2] 45, 20 [1982], gewonnen und über das Zinkchlorid-Doppelsalz und Pikrat gereinigt.

Was die Rätzsche Base vom Schmp. 103–104° betrifft, so scheint es das von mir beschriebene α -Amino- γ -methyl-pyridin zu sein, wie ein Vergleich der Eigenschaften der Base mit denen des α -Amino- γ -methyl-pyridins⁴⁾, sowie die Eigenschaften der Salze beweisen.

Leider führt Hr. Rätth in der Abhandlung in den „Berichten“ nicht an, welche Art von β -Picolin er bei seinen Versuchen benutzte; die Dissertation, auf die er hinweist, ist mir aber nicht zugänglich⁵⁾. Ich vermute, daß Hr. Rätth sogenanntes „ β -Picolin gereinigt“ benutzte, das von bekannten Firmen in den Handel gebracht wird. Solches „ β -Picolin gereinigt“ enthält aber nur Spuren von β -Picolin und besteht zum großen Teil aus γ -Picolin⁶⁾. Damit wäre es verständlich, warum Hr. Rätth in Wirklichkeit das 2-Amino-4-methyl-pyridin erhalten hat.

Ich möchte noch hinzufügen, daß meine Arbeit schon vor einigen Jahren beendet war und nur aus äußeren Gründen nicht gedruckt werden konnte. Über die Resultate der Arbeit hat jedoch mein verehrter Lehrer Hr. Prof. A. Tschitschibabin in der Versammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin im November 1922 Bericht erstattet.

321. Richard Anschütz und Karl Riepenkröger †: Ist die Orthoborsäure, BO_2H_3 , mit Wasserdämpfen flüchtig?

(Eingegangen am 22. Juni 1925.)

In den beiden mir stets zur Hand liegenden Lehrbüchern der anorganischen Chemie wird über die Flüchtigkeit der Orthoborsäure mit Wasserdämpfen Folgendes mitgeteilt: V. v. Richter-Klinger, 12. Aufl., S. 368: „Kocht man die Lösung, so verflüchtigt sich Borsäure mit den Wasserdämpfen.“ Karl A. Hofmann, 5. Aufl., S. 369: „Mit den Wasserdämpfen ist diese Säure“ Borsäure — „wie schon beim natürlichen Vorkommen erwähnt, in beträchtlichem Maße flüchtig.“

Ich wollte 1920 diese Eigenschaft in meiner Vorlesung über anorganische Experimentalchemie vorführen und stellte daher, unterstützt von meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Riepenkröger, vorher folgende Versuche an:

1. Destillation einer wäßrigen Lösung von Borsäure unter vermindertem Druck: 20 g Borsäure, in 500 ccm Wasser gelöst, unterwarfen wir unter 16 mm Druck und 35–40° Badtemperatur der Destillation. Das erste Destillat von 200 ccm enthielt keine Spur Borsäure, ebensowenig das zweite Destillat von 150 ccm. Die angewandten 20 g Borsäure blieben nach vorsichtigem Abdunsten des Rückstandes zurück.

2. Destillation einer wäßrigen Lösung von Borsäure unter gewöhnlichem Druck: 12 g Borsäure in 1 l Wasser gelöst und bei 760 mm Druck unter lebhaftem Kochen destilliert, gaben 470 ccm Destillat, das wie

⁴⁾ B. 57, 791 [1924]. Das α -Amino- γ -methyl-pyridin schmilzt bei 100–100,5° (korr.) und siedet unter 11 mm Druck bei 115–117° (korr.).

⁵⁾ Wie mir die Gropiussche Kunst- und Buchhandlung in Berlin am 30. April d. J. mitgeteilt hat, existieren von der Dissertation von G. Prange keine Drucke.

⁶⁾ Felix B. Ahrens, B. 38, 155 [1905]. — Zwei Präparate von „ β -Picolin gereinigt“, die im hiesigen Laboratorium untersucht wurden, enthielten überhaupt kein β -Picolin, dagegen viel γ -Picolin.