

82. M. P. Oparina: Die Untersuchung von Pyridinbasen aus dem Urteer.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Moskauer Techn. Hochschule.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1930.)

In den Arbeiten über Steinkohlenteer-Pyridinbasen wurden bisher hauptsächlich nur die niedrig siedenden, d. h. die Pyridin-, Lutidin- und Kollidin-Fractionen untersucht. Von den Kollidinen wurde zuerst nur das 2.4.6-Trimethyl-pyridin oder *symm.* Kollidin abgeschieden, welches im Kohlenteer sich in besonders großen Mengen findet. Später haben dann Eckert und Loria¹⁾ noch zwei Kollidine aus Steinkohlenteer isoliert, und zwar das 2.3.6-Trimethyl-pyridin und noch ein zweites Kollidin, welches sie für identisch mit dem von Guareschi²⁾ synthetisch dargestellten 2.3.4-Trimethyl-pyridin hielten.

Die Pyridinbasen aus dem Urteer sind von Holmer³⁾ und Schütz⁴⁾ studiert worden. Die von Holmer untersuchten Basen enthielten keine niedrig siedenden Fractionen und begannen erst bei 140° zu siedern. Von diesem Forscher wurde die Gegenwart des Anilins im Urteer nachgewiesen. Von den Pyridinbasen hat er in reinem Zustande nur das 2.4.6-Trimethyl-pyridin abgeschieden. Die gesamte Menge der Pyridinbasen im Urteer beträgt nach Holmer 0.93%; nach Schütz erreicht sie 1%.

Von Schütz wurden sehr viele Pyridinbasen im Urteer nachgewiesen, doch nur das Pyridin und das *symm.* Kollidin wurden in Form reiner Pikrate von ihm abgeschieden. Die Gegenwart von anderen Pyridinbasen beweist Schütz lediglich durch Abscheidung der entsprechenden Pyridin-carbonsäuren aus ihren Oxydationsprodukten. So wurde z. B. durch die Bildung der Picolinsäure, der 2-Methyl-pyridin-4-carbonsäure und der Cinchomeronsäure die Gegenwart von α -Picolin, sowie von 2.4- und 3.4-Lutidin nachgewiesen. In höheren Fractionen der Basen wurden von Schütz Chinolin und Chinaldin aufgefunden. Die Gegenwart von Anilin wurde durch Überführung in das Tribrom-phenol erwiesen.

Die von mir untersuchten Pyridinbasen wurden unserem Laboratorium von dem inzwischen verstorbenen Hrn. Prof. Weißgerber in der Menge von 1430 g überlassen. Sie enthielten keine Pyridin- und Lutidin-Fractionen. Die Fraction 130–160° wog nur 50 g und bestand mehr als zur Hälfte aus neutralen Produkten. Von Picolinen wurde aus ihr nur das γ -Picolin in kleiner Menge abgeschieden. Von Lutidinen wurden das 2.6-, 3.5-, 2.4- und 2.5-Dimethyl-pyridin durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure in Form der Pikrate isoliert.

Aus den Kollidin-Fractionen wurden von mir außer dem *symm.* Trimethyl-pyridin noch drei weitere Kollidine in reinem Zustande abgeschieden: 1) vom Sdp. 173–174°; Schmp. des Pikrats: 146°, 2) vom Sdp. 183–185°; Schmp. des Pikrats: 183°, 3) vom Sdp. 188–190°; Schmp. des Pikrats: 159–160°.

Die Siedepunkte der beiden ersten Basen und die Schmelzpunkte ihrer Pikrate entsprechen denen der von Eckert und Loria aus gewöhnlichem

¹⁾ Monatsh. Chem. 38, 284.

²⁾ Atti R. Accad. Torino 34, 32 [1894]; C. 1909, I 1161.

³⁾ Brennstoff-Chem. 4, 1, 19 [1923].

⁴⁾ B. 56, 1972 [1923].

Kohlenteer abgeschiedenen Kollidine; die Schmelzpunkte der Chloroplatinate und der Chloraurate unserer Basen unterscheiden sich jedoch wesentlich von den von Eckert und Loria für ihre Basen gefundenen Zahlen.

Die Untersuchung der Oxydationsprodukte der obigen drei Kollidine zeigte, daß das erste Kollidin die Struktur des 2.3.6-Trimethyl-pyridins hat, wie dies auch Eckert und Loria für das eine der beiden von ihnen abgeschiedenen Kollidine gefunden haben. Als dessen End-Oxydationsprodukt bildet sich die Pyridin-2.3.6-tricarbonsäure, die mit Eisenvitriol eine rote Färbung gibt. Als Zwischenprodukt entsteht bei dieser Oxydation die 2-Methyl-pyridin-3.6-dicarbonsäure, die bei trockner Destillation α -Picolin liefert und mit Eisenvitriol eine gelbliche Färbung gibt.

Dem zweiten Kollidin, dessen Pikrat bei 183° (nach Eckert und Loria bei 179°) schmilzt, sprachen genannte Autoren die Struktur des vicinalen 2.3.4-Trimethyl-pyridins zu. Dieses Pikrat gab keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Pikrat der Base, die von uns nach der Ladenburgschen Methode durch Einwirkung von Methyljodid auf das 3.5-Dimethyl-pyridin erhalten wurde. Keine Schmelzpunkts-Depression gab das Salz auch mit dem Pikrat des Kollidins, welches durch Kondensation von 2 Mol. Propionaldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd mit Ammoniak erhalten wurde, dessen Konstitution als 2.3.5-Trimethyl-pyridin durch seine Oxydation zur Pyridin-2.3.5-tricarbonsäure bewiesen wurde. Für den Vergleich wurde außerdem das 2.3.4-Trimethyl-pyridin nach Guareschi⁵⁾ dargestellt. Das Pikrat dieser Base schmolz bei 163–164° und gab eine Schmelzpunkts-Depression mit dem obigen Pikrat vom Schmp. 183°. Auch die Eigenschaften der Chloroplatinate und der Chloraurate der beiden Basen sind verschieden.

Die dritte, aus dem Pikrat vom Schmp. 159–160° ausgeschiedene Base vom Sdp. 188–190° gab bei der Oxydation eine Tricarbonsäure, die sich mit Eisenvitriol färbte und nach dem Aussehen ihrer Krystalle, nach dem Wasser-Gehalt und der Zersetzung-Temperatur 242° die Berberonsäure, d. i. die Pyridin-2.4.5-tricarbonsäure, darstellt. Als Zwischenprodukt wurde bei der Oxydation die 4-Methyl-pyridin-2.5-dicarbonsäure erhalten, die sich mit FeSO₄ färbt und beim Destillieren mit Kalk γ -Picolin ergibt. Demzufolge kann dem Kollidin aus dem Pikrat vom Schmp. 159–160° die Struktur des 2.4.5-Trimethyl-pyridins zugeschrieben werden. Dieses Trimethyl-pyridin wurde von Ahrens⁶⁾ aus Steinkohlenteer-Basen abgeschieden; seine Angaben über den Siedepunkt und die Eigenschaften dieser Base unterscheiden sich jedoch stark von denen, die von mir an der Base aus dem Pikrat vom Schmp. 159–160° beobachtet wurden.

Als die vorliegende Arbeit bereits beendet war, lernten wir aus dem Referat im „Chemischen Zentralblatt“ die Mitteilung von Tagashi Eguchi⁷⁾ über eine Anzahl von Basen kennen, die von ihm aus dem Schiefer-teer ausgeschieden worden sind. Unter diesen Basen befinden sich auch die oben beschriebenen Trimethyl-pyridine.

⁵⁾ Atti R. Accad. Torino 34, 32 [1899]; C. 1900, I 1161.

⁶⁾ B. 29, 2998 [1896].

⁷⁾ C. 1929, I 330.

Beschreibung der Versuche.

Die Basen im Gewicht von 1430 g, welche noch eine kleine Menge neutraler Produkte enthielten, gaben nach 5-maligem Fraktionieren mit Hilfe eines Dephlegmators folgende Fraktionen:

I. 130—150 ^o ... 50 g,	VI. 190—202 ^o ... 150 g,
II. 150—160 ^o ... 175 g,	VII. 202—220 ^o ... 75 g,
III. 160—170 ^o ... 120 g,	VIII. 220—230 ^o } ... 200 g,
IV. 170—184 ^o ... 266 g,	IX. 230—245 ^o }
V. 184—190 ^o ... 100 g,	X. 245—260 ^o ... 160 g.

Die Trennung wurde durch fraktionierte Fällung der mit Äther versetzten Basen mit alkohol. Lösungen von Pikrinsäure ausgeführt.

I und II: Aus den beiden ersten Fraktionen wurden in Form reiner Pikrate folgende Basen abgeschieden: 1. γ -Picolin, Schmp. des Pikrates 164^o; 2. 2.6-Dimethyl-pyridin, Schmp. des Pikrats 166^o, 12 g des reinen Pikrats; 3. 2.4-Dimethyl-pyridin, 15 g des reinen Pikrats vom Schmp. 181^o. Alle diese Pikrate wurden durch Vergleichung ihrer Eigenschaften und durch die Schmelzpunkte der Mischproben mit Pikraten der entsprechenden Basen identifiziert.

Außer den obigen Pikraten wurden noch ungefähr 3 g eines Pikrates abgeschieden, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 165—166^o schmolz. Die Analyse zeigte, daß es ebenfalls das Pikrat eines Lutidins ist.

12.305 mg Subst.: 21.525 mg CO₂, 4.135 mg H₂O. — 13.495 mg Subst.: 23.240 mg CO₂, 3.94 mg H₂O. — 6.665 mg Subst.: 0.995 ccm N (21^o, 742 mm).

C₈H₈N, C₈H₈N₃O₇. Ber. C 46.43, H 3.56, N 16.60.
Gef. „ 46.72, 46.33, „ 3.70, 3.24, „ 16.90.

Das nach Errera⁸⁾ dargestellte Pikrat des 2.5-Dimethyl-pyridins schmolz nach einigen Umkrystallisationen ebenfalls bei 165—166^o und gab keine Schmelzpunkts-Depression in der Mischprobe mit unserem Pikrat. Das Chloroplatinat unserer Base schmolz bei langsamem Erwärmen bei 192—193^o unt. Zers. Bei schnellem Erhitzen werden höhere Zersetzungstemperaturen beobachtet. Dieselben Erscheinungen zeigte auch das Chloroplatinat der nach Errera dargestellten Base. Für das von Ahrens und Gorkow aus dem gewöhnlichen Steinkohlenteer ausgeschiedene 2.5-Dimethyl-pyridin geben diese Autoren als Schmp. des Pikrats 157—158^o und als Schmp. des Chloroplatinats 192—193^o an. Tagashi Eguchi⁹⁾ fand: Schmp. des Pikrats 167^o, Schmp. des Platinats 214^o.

III. Aus der Fraktion 160—170^o fällte Pikrinsäure hauptsächlich das 2.4.6-Trimethyl-pyridin-Pikrat aus, welches sich in einer gewissen Menge auch aus der vorigen Fraktion abscheiden ließ.

IV. Aus der Fraktion 170—184^o gab die erste Fällung mit $\frac{1}{3}$ der theoret. Menge Pikrinsäure ein Salz, welches nach dem Umkrystallisieren aus Essigester das reine Pikrat des 2.4.6-Trimethyl-pyridins (50 g) darstellte. Beim Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte schied sich ein krystallinisches Pulver ab, das sich beim Umlösen aus Essigester in große Prismen vom Schmp. 196^o verwandelte (15 g).

Nach dem Zusatz des zweiten Drittels Pikrinsäure zur Mutterlauge fiel nur bei einige Tage dauerndem Stehen ein Pikrat aus, welches nach mehr-

⁸⁾ B. 34, 3698 [1901].

⁹⁾ C. 1929, I 330.

maligem Umkrystallisieren bei 238^o schmolz, also das Pikrat des 2,5-Dimethyl-pyridins darstellte. Der Zusatz des dritten Teils der Pikrinsäure gab ein nicht krystallisierendes Pikrat.

V. Versetzen der Fraktion 184–190^o mit $\frac{1}{3}$ der notwendigen Pikrinsäure ergab nur 2 g eines Pikrates, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Essigester bei 159–160^o schmolz. Mischproben mit dem Pikrat des *symm.* Kollidins und mit dem obigen Pikrat vom Schmp. 146^o zeigten Schmelzpunkts-Depressionen.

Das Filtrat wurde mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und 1 Tag stehen gelassen, wobei ein Gemisch von Prismen und einem krystallinischen Pulver ausfiel. Beim Umkrystallisieren dieses Gemisches aus heißem Essigester fielen zunächst Nadeln vom Schmp. 178–179^o (ca. 3 g) aus. Nach dem Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte schieden sich zuerst dieselben Nadeln, wie oben, und bei weiterem Einengen Prismen aus. Die letzteren schmolzen nach dem Umlösen aus Essigester bei 159–160^o (ungefähr 5 g). Mit den bei der ersten Fällung ausgeschiedenen Kryställchen vom gleichen Schmp. zeigten sie keine Schmelzpunkts-Depression.

Die eingengte Mutterlauge wurde dann nochmals mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, wonach noch 20 g des krystallinischen Pulvers sich abschieden. Durch Umkrystallisieren aus Essigester konnte auch dieses Pikrat in die oben beschriebenen beiden Pikrate vom Schmp. 179–180^o und 159–160^o zerlegt werden.

Beim Zusatz des zweiten Drittels Pikrinsäure zur Mutterlauge schied sich ein dickes Öl ab, das im Verlauf von einigen Tagen zum Teil krystallisierte. Die vom Öl abgetrennten Krystalle lieferten beim Umkrystallisieren ebenfalls die beiden obigen Pikrate vom Schmp. 179–180^o und 159–160^o. Der Zusatz des dritten Teils Pikrinsäure gab keinen krystallinischen Niederschlag.

VI. Aus der Fraktion 190–202^o fällt das erste Drittel Pikrinsäure keinen Niederschlag. Auch Versetzen mit dem gleichen Volumen Äther führte nicht zum Ausfallen eines krystallinischen Pikrats. Nach Zusatz des zweiten Volumens Äther und 1-tägigem Stehen schieden sich jedoch ca. 20 g Pikrate ab, die bei mehrmaligem Umlösen aus Essigester dieselben Pikrate vom Schmp. 179–180^o bzw. 159–160^o wie oben ergaben. Durch nochmaliges Versetzen der Mutterlauge mit Äther usw. ließ sich noch eine gewisse Menge dieser beiden Pikrate gewinnen. Der Zusatz des zweiten Drittels Pikrinsäure mit anschließender Behandlung der Lösung wie oben gab noch kleine Mengen der beiden Pikrate. Der Zusatz des letzten Drittels Pikrinsäure usw. lieferte dann kein krystallisierendes Pikrat mehr.

Die Base aus dem Pikrat vom Schmp. 179–180^o.

Ein gewisser Teil des Pikrates wurde noch 2-mal umkrystallisiert, wonach das Salz bei 183^o schmolz. Bei weiteren Krystallisationen blieb dieser Schmelzpunkt unverändert. Zum Abscheiden der Base wurde das praktisch schon genügend reine Pikrat vom Schmp. 179–180^o verwendet. Die aus dem Pikrat durch Ätznatron abgeschiedene, mit Äther extrahierte und in ätherischer Lösung mit Pottasche und Bariumoxyd getrocknete Base siedete nach Abdestillieren des Äthers bei 183–185^o. Ihr spezif. Gewicht war $d_4^{20} = 0.9485$, $d_4^{15} = 0.9377$.

Das Chloroplatinat der Base ist in heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser leicht löslich und fällt beim Erkalten solcher Lösungen in kleinen Nadeln vom Schmp. 227—228° aus. Das Chloraurat, kleine, orangefarbene Prismen, schmilzt bei 146—147°.

Bei der Oxydation dieser Base mit Chamäleon unter den Bedingungen, die für die Oxydation des 2.3.5-Trimethyl-pyridins beschrieben worden sind¹⁰⁾, wurde die Pyridin-2.3.5-tricarbonensäure vom Schmp. 307—308° erhalten, die in Form ihres Kupfersalzes abgeschieden und durch Überführung in das Silbersalz gereinigt wurde.

Das Pikrat vom Schmp. 183° gibt keine Schmelzpunkts-Depression mit dem 2.3.5-Trimethyl-pyridin-Pikrat vom gleichen Schmelzpunkt, welches von mir¹¹⁾ auf zweierlei Weise erhalten wurde: 1. Durch Kondensation von 2 Mol. Propionaldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd mit Ammoniak und 2. durch Einwirkung von Methyljodid auf 3.5-Dimethyl-pyridin nach der Ladenburgschen Methode. Dieses synthetische 2.3.5-Trimethyl-pyridin hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 182—182.5°, Schmp. des Chloroplatinats 227—228°, Schmp. des Chloraurats 146—147°. Dieses Kollidin wurde vor kurzer Zeit von Takashi Eguchi (l. c.) aus Schieferteer abgeschieden, der für das 2.3.5-Trimethyl-pyridin folgende Eigenschaften angibt: Sdp. der Base 186.75°, $d_4^{25} = 0.9310$; Schmp. des Chloroplatinats 219°.

Die Base aus dem Pikrat vom Schmp. 146°.

Der Schmelzpunkt dieses Pikrats blieb bei weiteren Krystallisationen aus Aceton oder aus Essigester unverändert. Die Base siedete bei 173—174° und hatte das spezif. Gew. $d_4^{25} = 0.9418$ und $d_4^{15} = 0.9299$. Das Chloroplatinat krystallisierte aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 228°. Eckert und Loria (l. c.) geben für das zweite, von ihnen aus Steinkohlenteer abgeschiedene Kollidin folgende Eigenschaften an: Sdp. der Base 173—174°, Schmp. des Pikrates 143—144°, des Chloroplatinats 250—252°. Das Chloroplatinat wurde deshalb nochmals durch fraktionierte Fällung der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid-Lösung dargestellt. Doch alle einzelnen Fällungen gaben dasselbe Chloroplatinat, welches bei 228° schmolz. Das Chloraurat meiner Base bildet orangefarbene Prismen, die bei 146—147° schmelzen, während Eckert und Loria für ihr Chloraurat als Schmp. 106° angeben. Tagashi Eguchi führt für die aus Schieferteer abgeschiedene Base als Siedepunkt 172.88—172.9°, als $d_4^{25} = 0.9220$, als Schmp. des Chloraurats 139° und als Schmp. des Chloroplatinats 220° an.

0.1586 g Pikrat: 23.1 ccm N (22°, 743 mm).

$C_8H_{11}N$, $C_8H_8N_3O_7$. Ber. N 16.00. Gef. N 16.09.

0.1212 g Chloroplatinat (bei 120° getrocknet): 0.0362 g Pt.

$(C_8H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.88. Gef. Pt 29.85.

Oxydation der Base: Für die Oxydation wurden 1.2 g der Base und die theoretische Menge 3-proz. Chamäleon-Lösung 6 Stdn. auf einem Wasserbade erwärmt; dann wurde die Lösung vom Mangandioxyd abfiltriert und bis auf 3—4 ccm eingedampft. Bei vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure fiel zuerst ein Niederschlag (I) aus, der abgesaugt wurde. Die Mutterlauge schied beim Stehen einen zweiten Niederschlag (II) in prismatischen

¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 2001 [1929].

¹¹⁾ vergl. die auf S. 569 folgende Abhandlung.

Krystallen ab. Der Niederschlag I wurde aus salzsäure-haltigem Wasser umkrystallisiert. Nach 2-maligem Umlösen enthielt die Säure keine Asche mehr und schmolz bei 247° unt. Zers. Beim Destillieren mit Kalk lieferte sie α -Picolin; mit FeSO_4 gab sie eine hellgelbe Färbung und mit Kupferacetat keinen Niederschlag.

Die Wasser-Bestimmung in der luft-trocknen Säure zeigte, daß diese 1 Mol. Krystallwasser enthielt.

0.1242 g Sbst.: 0.0108 g Gewichtsverlust bei 125°.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 9.04. Gef. H_2O 8.69.

Titrieren der wasser-freien Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilösung ergab als Äquivalent 90.3; für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$ ber. Äquiv. 90.5.

7.795 mg wasser-freie Säure: 0.52 ccm N (18°, 757 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.79.

Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure fällte Silbernitrat das Silbersalz der Säure, das abfiltriert, ausgewaschen und bei 120° getrocknet wurde.

5.905 mg Sbst.: 3.35 mg Ag. — 0.1504 g Sbst.: 0.1080 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 54.69. Gef. Ag 54.02, 54.32.

Da diese Säure das Methyl in α -Stellung enthält, so kann sie entweder die 2-Methyl-pyridin-5,6-dicarbonsäure oder die 2-Methyl-pyridin-3,6-dicarbonsäure sein. Die letztere Struktur ist die wahrscheinlichere, da O. Mumm¹²⁾ durch Oxydation von 2,6-Dimethyl-pyridin-3,4-dicarbonsäure und nach Abspalten einer Carboxylgruppe aus der so erhaltenen Methyl-pyridin-tricarbonsäure die 2-Methyl-pyridin-3,4-dicarbonsäure gewonnen hat.

Das zweite Oxydationsprodukt (Niederschlag II) schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 245° unt. Zers. Beim Destillieren dieser Säure mit Kalk bildete sich Pyridin. Mit Eisennitriol gibt sie eine rote Färbung.

Bei 125° verlor die Säure nur 1.5%. Beim Titrieren der getrockneten Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilösung wurde als Äquivalent 74.2 gefunden, während die Theorie für eine wasser-freie Pyridin-tricarbonsäure das Äquivalent 70.3 erfordert. Das zu hohe Äquivalent kann entweder durch Aschengehalt oder durch den Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erklärt werden, das bei 125° noch nicht entweicht.

Auch die durch Oxydation der Chinaldinsäure mit Chamäleon erhaltene Pyridin-2,3,6-tricarbonsäure schmolz bei 247°, gab eine rote Färbung mit Eisenvitriol und nach dem Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht das Äquivalent 73.1.

Die Base aus dem Pikrat vom Schmp. 159–160°.

Dieses Pikrat krystallisierte zum Teil in Prismen, zum Teil in flachen Nadeln. Die beiden Arten von Krystallen hatten für sich, wie auch in Mischproben denselben Schmelzpunkt. Wie es scheint, sind die Prismen weniger rein, da die aus einem Gemisch von Krystallen ausgeschiedene Base in etwas weiteren Grenzen siedete (186–190°), als die Base aus den einheitlichen Nadeln, die bei 188–190° überdestillierte.

0.1920 g Pikrat: 26.3 ccm N (13°, 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. N 16.00. Gef. N 15.92.

0.0956 g Base: 9.7 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.75.

¹²⁾ B. 50, 1568 [1917].

Das Chloroplatinat und das Chloraurat der Base aus den Nadeln und aus dem Gemisch von Prismen und Nadeln hatten dieselben Schmelzpunkte und die gleiche äußere Form.

Das Chloroplatinat enthält $2\text{H}_2\text{O}$ und schmilzt bei $191-192^\circ$ unt. Zers.

0.1262 g Sbst.: 0.0062 g Verlust bei $120-130^\circ$.

$(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 5.25. Gef. H_2O 5.26.

0.1196 g des getrockneten Platinats: 0.0360 g Pt.

$(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 29.88. Gef. Pt 30.10.

Das Chloraurat, glänzende Nadeln aus salzsäure-haltigem Wasser, schmilzt beim Erwärmen zunächst im Krystallwasser bei 85° ; dann erstarrt es wieder und schmilzt nunmehr bei $107-108^\circ$. Das zuerst bei 50° und dann bei 85° bis zum konstanten Gewicht getrocknete wasser-freie Aurat schmolz ebenfalls bei $107-108^\circ$.

0.1248 g Sbst.: 0.0532 g Au.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$. Ber. Au 42.77. Gef. Au 42.63.

Tagashi Eguchi gibt für das 2.4.5-Trimethyl-pyridin aus Schieferterer als Sdp. $190.04-190.05^\circ$, als $d_4^{25} = 0.9330$ und als Schnmp. des Chloroplatinats 192° an.

Oxydation der Base: Für die Oxydation wurden 1.1 g Base und die theoret. Menge Chamäleon in 3-proz. Lösung angewendet. Nach 6-stdg. Erwärmen auf einem Wasserbade entfärbte sich die Lösung fast völlig. Die vom Mangandioxyd abfiltrierte Lösung wurde auf 3-4 ccm eingedampft und mit Salpetersäure vorsichtig angesäuert. Es fiel ein krystallinischer Niederschlag mit einem schwach rötlichen Stich aus, der mit Eisenvitriol eine rote Färbung gab. Beim Destillieren mit Kalk entstand γ -Picolin. Aus der Mutterlauge schied sich über Nacht ein Gemisch von kleinen Prismen und einem rötlichen Pulver ab. Die Prismen sind in heißem Wasser leicht löslich, während das Pulver schwer löslich ist. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser fallen die Prismen wieder in Prismen-Form aus; sie schmelzen bei 242° und enthalten 2 Mol. Krystallwasser.

0.2318 g Sbst.: 0.0342 g Verlust bei 125° .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 14.57. Gef. H_2O 14.70.

Als Äquivalent wurde für die wasser-freie Säure 72.1 gefunden, während das theoret. Äquivalent für die Formel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_6$ 70.3 ist.

Das Silbersalz der Säure, ein amorphes, hygroskopisches Pulver, wurde bei 125° getrocknet.

6.82 mg Sbst.: 4.10 mg Ag.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_6\text{Ag}_3$. Ber. Ag 60.78. Gef. Ag 60.10.

Das rötliche Pulver wurde mehrmals aus salzsäure-haltigem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umgelöst. Dabei wurde die Säure in kleinen, gelblichen Prismen erhalten, die bei 237° schmolzen.

Als Äquivalent wurde 93.9 gefunden, während das theoretische Äquivalent für eine Dicarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$ 90.5 ist.

Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure wurde durch Silbernitrat das neutrale Silbersalz als unlösliches Pulver gefällt.

7.820 mg Sbst.: 4.27 mg Ag.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 54.68. Gef. Ag 54.60.

Aus der mit Ammoniak neutralisierten Mutterlauge nach dem Ausscheiden der Säuren konnte durch Fällen mit Silbernitrat ein Silbersalz erhalten werden, aus welchem sich durch Schwefelwasserstoff noch eine

gewisse Menge von Säuren abscheiden ließ. Diese stellten ein Gemisch von den beiden, oben beschriebenen Säuren dar.

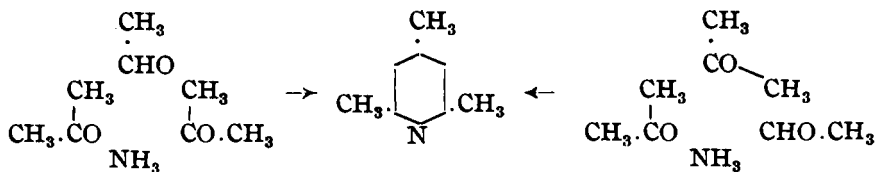
Demzufolge bilden sich bei der Oxydation der Base aus dem Pikrat vom Schmp. 159–160° zwei Säuren. Die in heißem Wasser schwer lösliche Säure vom Schmp. 237° ist die 4-Methyl-pyridin-dicarbonssäure, die zweite vom Schmp. 242°, die Pyridin-tricarbonssäure. Die Eigenschaften der letzteren Säure fallen mit denen der Berberonsäure oder Pyridin-2.4.5-tricarbonssäure zusammen. Für Berberonsäure gibt Weidel¹³⁾ folgende Eigenschaften an: Trikline Prismen die bei 242° schmelzen; enthält 2 Mol. Krystallwasser, in heißem Wasser leicht löslich, gibt mit Eisenvitriol eine hellrote Färbung. Demnach hat die Säure vom Schmp. 237° die Struktur der 4-Methyl-pyridin-2.5-dicarbonssäure, und die Base ist das 2.4.5-Trimethyl-pyridin.

83. M. P. Oparina: Kondensation der Gemische von Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Kontaksubstanz.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Moskauer Techn. Hochschule.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1930.)

Durch Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Kontaksubstanz wurden in unserem Laboratorium bereits viele Pyridin-Homologe¹⁾ und auch das Pyridin²⁾ selbst synthetisiert. Die Ausbeuten an Pyridin bei diesem Verfahren sind die besten im Verhältnis zu anderen synthetischen Darstellungsmethoden dieser Base. Viele, auf diese Weise dargestellte Pyridinbasen wurden auch aus Gemischen von Steinkohlenteer-Basen abgeschieden (vergl. die voranstehende Abhandlung). Es war deshalb interessant, auf analoge Weise auch solche Lutidine zu synthetisieren, wie das 2.4- und das 2.6-Dimethyl-pyridin, welche als Hauptbestandteile der Lutidin-Fractionen aus dem Steinkohlenteer erscheinen, sich aber bei Kondensations-Reaktionen von Aldehyden mit Ammoniak nicht bilden.

Von Tschitschibabin und Panjutin³⁾ wurde schon vor längerer Zeit die Kondensation von Gemischen des Acetons und des Acetaldehyds mit Ammoniak unter dem Einfluß von Aluminiumoxyd geprüft, doch wurden diese Versuche nur mit einem großen Überschuß an Aceton ausgeführt, und dabei wurde nur das 2.4.6-Trimethyl-pyridin abgeschieden, das sich gemäß den folgenden Reaktionen bilden kann:



¹³⁾ B. 12, 410 [1879].

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 54, 402, 411, 413, 428 [1923]; Journ. prakt. Chem. [2] 107, 129, 132 [1924]; Tschitschibabin u. Oparina, Journ. prakt. Chem. [2] 107, 145.

²⁾ Tschitschibabin u. M. Oparina, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 54, 61 [1923]; Journ. prakt. Chem. [2] 107, 154. ³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 703 [1915].