

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
in Prag

Über einige Basen $C_{10}H_{13}N$ aus Paraldehyd und Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumacetat¹⁾

Von Roderich Graf und Wilhelm Langer

(Eingegangen am 15. Januar 1938)

Nach den Angaben des DRP. 349 184²⁾ entsteht Aldehydkollidin beim Erhitzen von Paraldehyd und Ammoniak im Autoklaven bei niedrigerer Temperatur, wenn gleichzeitig Ammoniumsalze zugegen sind. Von diesen erwies sich das Acetat als das geeignetste³⁾. Dabei fiel eine beträchtliche Menge höher-siedender Basen an, die eine eingehendere Untersuchung lohnend erscheinen ließ.

Zur Trennung des Basengemisches wurden die durch Fraktionieren i. V. erhaltenen Anteile mit Pikrinsäure gefällt. Aus den zwischen 90—120° (12 mm Hg) siedenden Fraktionen wurden so drei neue isomere Basen $C_{10}H_{13}N$ als Pikrate isoliert und ihre Konstitution sichergestellt.

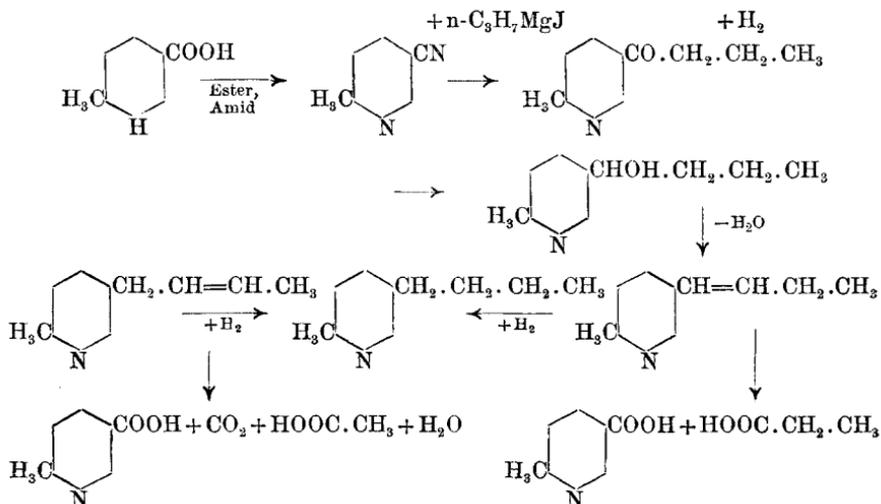
Base I (Fraktion 90—100°) enthält eine Doppelbindung, die sich durch Hydrierung glatt absättigen ließ. Erschöpfende Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zu Isocinchomeronsäure. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder bei gemäßiger Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand 6-Methyl-nicotinsäure. Bei der Oxydation mittels Chromsäure ließen sich daneben leicht Essigsäure und Kohlendioxyd fassen. Da

¹⁾ Über die Produkte der Reaktion von Acetaldehyd und Ammoniak vgl. A. E. Tschitschibabin u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] **107**, 122, 138 (1924). In diesen Arbeiten ist die ältere Literatur vollständig berücksichtigt.

²⁾ Frdl. **14**, 540.

³⁾ R. Graf, J. prakt. Chem. [2] **133**, 19 (1932).

sich die durch Hydrierung erhaltene Base III als identisch mit dem nach folgendem Schema dargestellten 6-Methyl-3-n-butyl-pyridin erwies, ergibt sich rücksichtlich des oxydativen Abbaues die Struktur der Base I als die des 6-Methyl-3-[n-buten(2')-yl(1')]-pyridins:

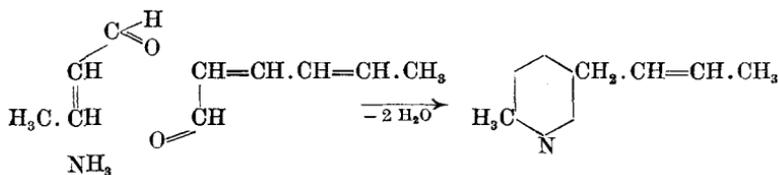


Base II erwies sich als identisch mit dem bei der Synthese von III als Zwischenprodukt erhaltenen 6-Methyl-3-[n-buten(1')-yl(1')]-pyridin. Übereinstimmend damit führte der oxydative Abbau mittels Chromsäure zu 6-Methyl-nicotinsäure und Propionsäure.

Base IV stellte 6-Propenyl-3-äthyl-pyridin dar, das auch direkt aus Aldehydkollidin und Acetaldehyd erhalten werden konnte. Dieser Reaktionsmechanismus ist wohl auch für die Bildung dieser Base maßgebend.

Die Basen II und IV, die in den zwischen 100—120° siedenden Anteilen gefunden wurden, treten mengenmäßig gegenüber der Base I sehr stark zurück.

Die Entstehung der Base I ist so vorzustellen, daß drei Moleküle Acetaldehyd zu Hexatrienal (oder einem aldolartigen Produkt dieser Kondensationsstufe) zusammentreten, das sich mit einem Molekül Crotonaldehyd (oder Acetaldehyd, aus zwei Molekülen Acetaldehyd) und Ammoniak zu der ungesättigten Pyridinbase kondensiert:



Für die intermediäre Bildung längerkettiger Polyenaldehyde scheint die Gegenwart des Ammoniumacetats maßgebend zu sein. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Katalyse ähnlicher Art, wie sie bei den in neuester Zeit viel studierten Kondensationsreaktionen des Crotonaldehyds in Gegenwart von Salzen sekundärer Amine beobachtet wird, die je nach Wahl des Kondensationskatalysators vorzugsweise zu offenkettigen Polyenaldehyden oder aber zu partiell hydrierten aromatischen Verbindungen (o- und p-Toluyaldehyd) führen¹⁾.

Base II verdankt ihre Entstehung offensichtlich der Umlagerung eines Teiles der Base I unter Verschiebung der Doppelbindung, wie sie auch durch längeres Kochen der Base I mit 50%iger Schwefelsäure bewirkt werden konnte.

Herrn Geh. Rat K. v. Auwers danke ich herzlichst für die bereitwillige spektrochemische Untersuchung der Basen I bis IV (vgl. die nachstehende Mitteilung von K. v. Auwers), wodurch die rein chemisch ermittelte Struktur dieser Basen gesichert erscheint.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Kurt Haumeder)

Kondensation von Paraldehyd mit Ammoniak und Ammoniumacetat

540 g Paraldehyd wurden mit 120 ccm konz. Ammoniak und 160 g Ammoniumacetat 8 Stunden lang im Autoklaven auf 180° erhitzt. Das von fünf derartigen Ansätzen gesammelte Reaktionsgemisch wurde zur besseren Trennung in eine wäßrige und eine ölige Schicht mit konz. Kalilauge versetzt.

¹⁾ R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 98 (1936); K. Bernhauer u. K. Irrgang, Liebigs Ann. Chem. **525**, 43 (1936); F. G. Fischer, K. Hultsch u. W. Flaig, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 370 (1937).

Die ölige Schicht wurde zunächst so lange bei gewöhnlichem Druck destilliert, als das Destillat noch zweiphasig überging. Von dem mit Ätzkali gesättigten Destillat wurde die ölige Schicht A abgetrennt. Der nunmehr wasserfreie Destillationsrückstand wurde i. V. der Wasserstrahlpumpe bis zum Sdp. 150° destilliert und lieferte dabei die Fraktion B. Der Rückstand wurde weiter i. V. der Ölpumpe destilliert. Dabei ging ein mit steigender Temperatur viscoser werdendes Öl C über. Die Destillation wurde abgebrochen als sich das Vakuum durch Zersetzung des Destillationsrückstandes zu sehr verschlechterte. In noch heißem Zustande wurde der Rückstand aus dem Destillierkolben ausgegossen, der nach dem Erkalten ein dunkelbraunes, sprödes Harz D bildete.

Die wäßrige Schicht wurde bei gewöhnlichem Druck so lange destilliert als noch Pyridinbasen übergingen. Das mit Ätzkali versetzte Destillat lieferte eine Basenfraktion, die mit A vereinigt wurde.

Die Rohanteile A und B wurden über Ätzkali getrocknet und vorerst das Aldehydkollidin von den tiefer und höher siedenden Basen abgetrennt. Die tiefer siedenden Anteile ließen sich ziemlich glatt in 2-Methyl-pyridin und 4-Methyl-pyridin trennen. Die höher siedenden Anteile wurden durch wiederholtes, sorgfältiges Fraktionieren mittels einer Widmer-Kolonne in Anteile von etwa 10° Siedeunterschied zerlegt¹⁾. Diese Basenanteile waren allerdings noch keineswegs einheitlich und enthielten außerdem noch kleine Mengen nichtbasischer öligere Verbindungen, auf deren Abtrennung indes vorerst verzichtet wurde.

Zur Reindarstellung der Komponenten wurden die Basenanteile mit der 1½-fachen Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung gefällt und die Rohpikrate aus heißem Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Es gelang indessen, auf diese Art nur einen Bruchteil der Basen in Form ihrer reinen Pikrate zu erfassen²⁾.

¹⁾ Auf die Fraktionierung mittels einer Jantzen-Kolonne, die zweifellos zu einer schärferen Trennung der Komponenten geführt hätte, mußte leider verzichtet werden.

²⁾ Etwas günstiger gestaltete sich die Trennung der Basen durch Anwendung der Methode des fraktionierten Verteilens (Jantzen, Dechema-Monographie, Bd. V). Leider mangelte es an Mitteln zum Bau einer Verteilungsbatterie.

Durch nochmaliges Fraktionieren der aus den anfallenden, durch Krystallisation nicht trennbaren Pikratgemischen wieder in Freiheit gesetzten Basen und darauffolgendes Fällen mit Pikrinsäure ließen sich zwar noch weitere kleine Mengen der Basen in Form ihrer reinen Pikrate gewinnen, doch gestaltete sich das Verfahren sehr mühevoll und zeitraubend.

Die Untersuchung des durch Hochvakuumdestillation erhaltenen Anteiles C (167 g) führte bisher zu keinem endgültigen Ergebnis. Die Menge des harzigen Anteiles D betrug etwa 400 g.

Frakt.	Siedegrenze	mm Hg	g	
I	127—135° (132°)	746	32,5	2-Methyl-pyridin
II	136—150° (142°)	746	4,5	4-Methyl-pyridin
III	67—69°	12	671,0	2-Methyl-5-äthyl-pyridin
IV	83—90°	12	4,2	Ergab 1,1 g β -Kollidin-pikrat vom Schmp. 147—149°
V	90—100°	12	41,0	Ergab 32,6 g Pikrat (Base I) vom Schmp. 120—121°
VI	100—110°	12	24,5	Ergab 4,3 g Pikrat (Base II) vom Schmp. 162° und 0,3 g Pikrat (Base IV) vom Schmp. 127°
VII	110—120°	12	11,9	Ergab 1,7 g Pikrat (Base IV) vom Schmp. 129°
VIII	120—130°	12	5,8	} Gab kein krystallisiertes Pikrat
IX	Über 130°	12	11,0	

6-Methyl-3-[n-buten(2')-yl(1')]-pyridin (Base I)

Das aus der Basenfraktion V (Tabelle) erhaltene Pikrat vom Schmp. 120—121° (32,6 g) bildete flache, tiefgelbe Nadeln. Löslich in etwa 10 Teilen heißen Alkohol, leichter löslich in Aceton und Essigester, nahezu unlöslich in Wasser.

Die Zerlegung des Pikrates erfolgte durch Schütteln der feingepulverten Substanz mit überschüssiger 10%iger Salzsäure und Äther. Die salzsaure Lösung wurde nach mehrmaligem Nachäthern mit konz. Lauge versetzt und die Base in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Ätzkali und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Base i. V. destilliert, die bei 12 mm konstant bei 94° übergang. Ausbeute 12 g. Sehr wenig löslich in Wasser. Zeigt nicht unangenehmen, würzigen Geruch. Färbt sich bei längerem Aufbewahren gelblich.

0,0437 g Subst.: 0,1305 g CO₂, 0,0348 g H₂O. — 0,0273 g Subst.:
2,29 ccm N (22°, 743 mm).

C ₁₀ H ₁₃ N	Ber.	C 81,58	H 8,90	N 9,52
	Gef.	„ 81,44	„ 8,91	„ 9,49

Die Base scheidet in verdünnt salzsaurer Lösung beim Versetzen mit Platinchlorwasserstoffsäure ölige Tröpfchen eines Chloroplatinats aus, das auch bei längerem Stehen nicht kristallisierte.

Konstitutionsermittlung

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 0,5 g Base wurden mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser geschüttelt (sofort starke Braunsteinausscheidung) und bis zur Entfärbung unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde durch Fällen mit Salzsäure und Umkristallisieren des Niederschlags aus verd. Salzsäure 0,4 g Isocinchomeronsäure erhalten, die durch den Schmp. 241—242° und durch eine Kontrollanalyse als solche erkannt wurde. Die Identität wurde weiter durch Überführung in den Dimethylester (Schmp. 162—163°) sichergestellt.

Oxydation mit Salpetersäure: 1 g Base wurde in 2 ccm konz. Salpetersäure eingetragen, die Lösung mit 15 ccm rauchender Salpetersäure versetzt und mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Ersatz der verbrauchten Säure durch frische, hochkonzentrierte Säure wurde noch einige Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Die Hauptmenge der Säure wurde nun abdestilliert, der Rest durch Erwärmen i. V. vertrieben, der nunmehr kristalline Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und in der Siedehitze mit Kupferacetatlösung ein schweres, pulveriges, giftgrünes Kupfersalz gefällt. Dieses wurde mit Schwefelwasserstoff entkupfert, die Lösung der Säure eingedampft, der Rückstand getrocknet und mit Salzsäure-Methylalkohol verestert. Der nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Ester wurde mit konz. Ammoniak zum Amid umgesetzt, das nach dem Umkristallisieren aus wenig heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 192—193° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit 6-Methyl-nicotinsäure-amid¹⁾ vom gleichen Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

¹⁾ R. Graf, J. prakt. Chem. [2] 133, 23 (1932).

0,0302 g Subst.: 5,43 ccm N (740 mm, 18°).

$C_7H_9ON_2$ Ber. N 20,59 Gef. N 20,55

Auch die Oxydation der Base mit verd. kalter Permanganatlösung führte zu 6-Methyl-nicotinsäure.

Oxydation mit Chromsäure: Eine Lösung von 0,7 g der Base in 20 ccm 30%-iger Schwefelsäure wurde mit 16 ccm wäßriger Chromsäurelösung (0,14 g CrO_3 /ccm) versetzt und gelinde erwärmt. Die Oxydation setzte alsbald unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein. Nachdem die Lösung rein grün geworden war, wurde die flüchtige Säure bei vermindertem Druck (50 mm Hg) übergetrieben. Das nochmals destillierte Kondensat wurde mit Silberoxyd erwärmt, filtriert und bis zur Krystallisation eingeeengt. Das erhaltene Silbersalz wurde nochmals aus wenig heißem Wasser umgelöst und als Silberacetat identifiziert. Erhalten 0,5 g (ber. 0,8 g).

0,1237 g Subst.: 0,0795 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$ Ber. Ag 64,64 Gef. Ag 64,27

Aus dem chromisulfathaltigem, schwefelsaurem Destillationsrückstand ließ sich nach sinngemäßer Aufarbeitung 6-Methyl-nicotinsäure als Kupfersalz isolieren.

Hydrierung: 5,8 g Base wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,3 g 5%-iger Palladium-Tierkohle in der Schüttelbirne hydriert. Als nach 2-stündigem Schütteln die Wasserstoffaufnahme beendet war (aufgenommen 870 ccm H_2 , ber. 884 ccm H_2 red., trocken), wurde die Lösung der hydrierten Base mit einer heißen Lösung von 11 g Pikrinsäure in 100 ccm Alkohol versetzt. Beim Abkühlen krystallisierten tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 135—136°, der auch nach wiederholtem Umkrystallisieren unverändert blieb. Löslich in etwa 10 Teilen siedenden Alkohols, leichter löslich in Aceton und Essigester. Ausbeute 12 g. Aus der Mutterlauge ließ sich noch eine kleine Menge minder reiner Substanz gewinnen.

Zur Darstellung der freien Base wurde das fein zerriebene Pikrat vom Äther und Salzsäure zerlegt und wie üblich aufgearbeitet. Base III bildet ein farbloses Öl von angenehmem, würzigem Geruch, das auch bei monatelangem Aufbewahren farblos blieb. Sdp_{12} 89°. Sehr wenig löslich in Wasser, misch-

bar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Liefert ein dunkelorangefarbenes Chlorplatinat vom Schmp. 134—135°.

0,0129 g Subst.: 0,0381 g CO₂, 0,0118 g H₂O. — 0,0471 g Subst.: 3,93 ccm N (748 mm, 24°).

C ₁₀ H ₁₅ N	Ber. C 80,47	H 10,14	N 9,39
	Gef. „ 80,24	„ 10,24	„ 9,44

Alle Eigenschaften der Base III, sowie ihres Pikrates und Chloroplatinats bewiesen überzeugend die Identität mit dem weiter unten beschriebenen, synthetisch erhaltenen 6-Methyl-3-n-butyl-pyridin.

Bromierung: Base I addiert in salzsaurer Lösung fast momentan Brom und läßt sich glatt bromometrisch titrieren.

0,0739 g Subst. verbrauchten 10,00 ccm n/10-KBrO₃.

C ₁₀ H ₁₃ N	Ber. f. eine \bar{r} 10,04 ccm n/10-KBrO ₃
-----------------------------------	---

Das Dibromderivat, erhalten aus der Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff durch Zusatz der berechneten Menge Brom gelöst in Schwefelkohlenstoff, bildete einen gelblichen, nicht kristallisierenden Sirup. Beim Erwärmen erfolgte unter Dunkelfärbung rasch Zersetzung. Ein Versuch durch Kochen mit alkoholischer Lauge ein Methyl-pyridyl-butadien zu erhalten, blieb erfolglos. Das erste Mol. Bromwasserstoff wird sehr leicht abgespalten, die Abspaltung des zweiten Mols Bromwasserstoff hingegen erfolgt anscheinend bedeutend schwieriger.

Ozonolyse: Durch eine Lösung von 0,3 g der Base in 5 ccm 5 n-Salzsäure wurden in sehr langsamem Strome 800 ccm ozonisierter Sauerstoff (1,5%₀-ig) geleitet. Sodann wurde nach Zusatz von etwas Wasser ein Teil abdestilliert. Das Destillat gab bei der Fällung mit Dimedon ein bei 137—139° schmelzendes Kondensationsprodukt (Acetaldimethon). Die Lösung wurde sodann bis zur Vertreibung der Salzsäure i. V. eingedampft, der Rückstand in Natriumacetatlösung aufgenommen und mit Phenylhydrazinchlorhydratlösung gefällt. Das gelbe, aus Alkohol mehrmals umkristallisierte Phenylhydrazon schmolz bei 191° bis 193° (Dunkelfärbung). Nach der Analyse (21,69%₀ N) scheint nicht das zu erwartende Phenylhydrazon des 6-Methyl-pyridyl-äthanals vorzuliegen, sondern vielleicht das Osazon des 6-Methyl-pyridyl-glyoxals (ber. f. C₂₀H₁₉N 21,27%₀ N). Diese Vermutung bedarf noch der Nachprüfung.

6-Methyl-3-[n-buten(1')-yl(1')]-pyridin (Base II)

Das aus der Fraktion VI erhaltene Pikrat vom Schmelzpunkt 162° (4,3 g) bildete in heißem Alkohol leicht lösliche, hellgelbe Blättchen und lieferte nach seiner Zerlegung 1,5 g Base vom Sdp.₁₂ $98-99^{\circ}$. Die frisch destilliert farblose Base färbt sich schon bei mehrtägigem Aufbewahren bräunlich. Der Geruch ähnelt dem der isomeren Base I.

Chloroplatinat: Aus schwach salzsaurer Lösung hellbraune Nadelchen vom Schmp. $168-170^{\circ}$.

Die Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte des Pikrates und des Chloroplatinates der Base II mit den entsprechenden Verbindungen des synthetisch erhaltenen 6-Methyl-3-[n-buten(1')-yl(1')]-pyridins bewiesen eindeutig die Identität beider Basen. Dieser Befund wurde weiter durch das Ergebnis des oxydativen Abbaues mittels Chromsäure bewiesen.

Eine Lösung von 0,5 g der Base II in 8 ccm 50%iger Schwefelsäure wurde mit 6,5 ccm Chromsäurelösung (0,14 g CrO_3 /ccm) versetzt, erhitzt und die gebildete flüchtige Säure wie bei der gleichen Oxydation der Base I auf das Silbersalz verarbeitet, das den für Silberpropionat geforderten Analysenwert ergab. Erhalten 0,3 g (ber. 0,6 g).

0,1095 g Subst.: 0,0654 g Ag.

$C_8H_9O_2Ag$ Ber. Ag 59,63 Gef. Ag 59,73

Synthese des 6-Methyl-3-n-butyl-pyridins (Base III)

Das als Ausgangsmaterial benötigte 6-Methyl-3-cyanpyridin ließ sich statt wie bisher durch trockne Destillation des 6-Methyl-nicotinsäure-amids mit Phosphorpentoxyd in besserer Ausbeute nach der Methode von J. v. Braun und W. Rudolph¹⁾ durch Erhitzen des Amids mit Phosphoroxychlorid erhalten. Dabei entsteht als Zwischenprodukt das Chlorhydrat dieses Nitrils.

10 g 6-Methyl-nicotinsäure-amid wurden mit 10 ccm Phosphor-oxychlorid 2 Stunden lang im Paraffinbade auf 130° erhitzt und sodann das überschüssige Phosphoroxychlorid i. V. vertrieben. Der Rückstand ließ sich leicht sublimieren und lieferte dabei farblose, derbe, in Wasser leicht lösliche Kry-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1762 (1934).

stalle des Nitrilchlorhydrats. Die Substanz sublimiert beim Erhitzen in offener Capillare ohne zu schmelzen. Beim Alkalischemachen der wäßrigen Lösung scheidet sich das freie Nitril feinkrystallinisch ab.

0,0207 g Subst.: 3,30 ccm N (19°, 746 mm). — 0,0636 g Subst.: 0,0598 g AgCl.

C₇H₇N₂Cl Ber. N 18,13 Cl 22,95 Gef. N 18,29 Cl 23,26

Zur Verarbeitung auf das Nitril wurde der nach dem Vertreiben des Phosphoroxychlorids erhaltene Rückstand mit überschüssiger Sodalösung verrieben, das abgeschiedene Nitril in Chloroform aufgenommen und das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Nitril durch Vakuumdestillation rein erhalten. Ausbeute aus obigem Ansatz 7,6 g, ber. 8,6 g.

(6-Methyl-pyridyl)-n-propyl-keton: Zu einer gekühlten Lösung von n-Propyl-magnesium-jodid, bereitet aus 9 g n-Propyl-jodid und 1,2 g Magnesium in 40 ccm Äther, wurde unter Rühren eine Lösung von 7 g 6-Methyl-3-cyan-pyridin in 150 ccm Äther zulaufen gelassen und sodann nochmals die gleiche Menge der Grignardverbindung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung mit konz. Salmiaklösung zersetzt, wiederholt ausgeäthert, die ätherischen Auszüge über Pottasche getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. V. fraktioniert. Nach einem kleinen, bald erstarrenden Vorlauf unveränderten Nitrils ging zwischen 120—130° das gesuchte Keton über, das durch nochmaliges Fraktionieren gereinigt wurde. Leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 126°. Ausbeute 3 g.

sek-(6-Methyl-pyridyl)-n-propyl-carbinol: Voriges Keton wurde in 15 ccm Äthylalkohol aufgenommen und nach Zugabe von 0,2 g 15 %-iger Palladium-Tierkohle in der Schüttelbirne unter Erwärmen hydriert. Erst nach etwa 20 Stunden war nahezu die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand i. V. fraktioniert. Das Carbinol destillierte bei 150—155° als farbloses, glycerinähnliches Öl über. Ausbeute 2,5 g.

6-Methyl-3-[n-buten(1')-yl(1')]pyridin: Voriges Carbinol wurde mit etwas Benzol in ein Kölbchen gespült, mit der

3-fachen Menge Phosphorpenoxyd vermengt, das Benzol i. V. vertrieben und der Rückstand 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Das schwach bräunliche Gemisch wurde mit Eis gelöst, die nach dem Übersättigen mit Lauge ausgeschiedene Base in Äther aufgenommen und i. V. destilliert. Zur weiteren Reinigung wurde die Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gefällt und das Pikrat, hellgelbe Blättchen, bis zum konstanten Schmp. $161-162^{\circ}$ aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Das Pikrat wurde in üblicher Weise zerlegt. Die Base bildete nun ein farbloses, leicht bewegliches Öl vom Sdp.₁₂ $98-99^{\circ}$. Bräunt sich beim Aufbewahren innerhalb weniger Tage.

0,0820 g Subst.: 2,69 ccm N (21° , 744 mm).

$C_{10}H_{13}N$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,54

Liefert ein in feinen, bräunlichen Nadelchen krystallisierendes Chloroplatinat vom Schmp. $169-170^{\circ}$ (171° beginnende Bläschenbildung durch Zersetzung).

Die Base, sowie deren Chloroplatinat und Pikrat erwiesen sich in allen Eigenschaften als identisch mit der Base II und deren Verbindungen.

6-Methyl-3-n-butyl-pyridin: 0,5 g der vorigen Base wurde in alkoholischer Lösung mit Palladiumtierkohle hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die hydrierte Base als Pikrat gefällt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 135° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat der durch Hydrierung der Base I erhaltenen Base III zeigte keine Depression. Nach Zerlegung des Pikrates wurde die Base in verdünnt salzsaurer Lösung als Chloroplatinat gefällt, das einen orangefarbenen Krystallgries, beim Abdunsten seiner wäßrigen Lösung derbe, dunkelorangefarbene, schön ausgebildete Krystalle vom Schmp. $134-135^{\circ}$ bildete. Auch diese Verbindung zeigte mit dem Chloroplatinat der Base III keine Depression.

6-Propenyl-3-äthyl-pyridin (Base IV)

Das aus der Fraktion VII erhaltene Pikrat vom Schmp. 129° (1,7 g) lieferte nach der Zerlegung 0,65 g Base IV vom Sdp.₁₂ 103° bis 104° . 0,1 g wurden in das Chloroplatinat übergeführt, das aus heißer, verd., salzsaurer Lösung in sternchenförmig gruppierten Nadelchen vom Schmp. $156-157^{\circ}$ krystallisierte. Das

Pikrat und Chloroplatinat zeigten in allen Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit den entsprechenden Verbindungen des nachfolgend beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen 6-Propenyl-3-äthyl-pyridins.

Einen weiteren Identitätsbeweis lieferte die Hydrierung: 0,55 g der Base IV wurde in 10 ccm Alkohol nach Zusatz von 0,1 g 5⁰/₀-iger Palladium-Tierkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme (95 ccm red.) war bereits nach 20 Minuten beendet. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die hydrierte Base, die sich durch intensiven Fenchelgeruch auszeichnete, als Pikrat gefällt. Das in heißem Alkohol sehr leicht lösliche Pikrat bildete tiefgelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 99—100° und ergab mit dem Pikrat des 6-n-Propyl-3-äthyl-pyridins gemischt keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Oxydation der Base IV führte zu Essigsäure (isoliert als Ag-Salz) und 5-Äthyl-picolinsäure (isoliert als Cu-Salz, blaue, in heißem Wasser recht leicht lösliche Nadelchen).

Kondensation von Aldehydkollidin mit Paraldehyd: 100 g Aldehydkollidin (6-Methyl-3-äthyl-pyridin) und 60 g Paraldehyd wurden 10 Stunden lang im Autoklaven auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst bei gewöhnlichem Druck, dann i. V. in die Rohfraktionen Wasser, Aldehydkollidin und höher siedende Basen getrennt. Die Basenanteile wurden in verd. Salzsäure aufgenommen, durch wiederholtes Ausäthern von nichtbasischen, öligen Beimengungen befreit und nochmals fraktioniert. Es wurden so erhalten: 12 g Wasser, 86 g unverändertes Aldehydkollidin, 8 g nichtbasische Anteile und höher siedende Basen: 1. 90—99° (12 mm), 1,8 g; 2. 99° bis 104°, 5,3 g; 3. 104—130°, 2,2 g. Die Fraktionen 1 und 2 lieferten 13 g Pikrat, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol derbe, verwachsene Nadeln vom Schmp. 128—129° bildete.

Die aus 10 g dieses Pikrates in Freiheit gesetzte Base bildete ein farbloses, in Wasser nahezu unlösliches, mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischbares, blumenartig riechendes Öl vom Sdp.₁₂ 103°, das sich bei längerem Aufbewahren schwach gelblich verfärbte. Die verdünnt wäßrige Lösung des Chlorhydrats schmeckt süß.

0,0135 g Subst.: 0,0401 g CO_2 , 0,0107 g H_2O . — 0,0478 g Subst.:
4,02 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{10}H_{13}N$	Ber. C 81,58	H 8,90	N 9,52
	Gef. „ 81,42	„ 8,87	„ 9,60

Das Chloroplatinat der Base krystallisiert in dunkelorange-farbenen, sternchenartig gruppierten Nadelchen vom Schmp. 156°.

Hydrierung: 0,6 g der Base wurden in 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 0,1 g Palladium-Tierkohle hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge war innerhalb von 20 Minuten beendet. Die hydrierte Base wurde i. V. übergetrieben (Sdp.₁₃ etwa 90°, intensiver Fenchelgeruch) und in das Pikrat übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol derbe, tiefgelbe, schief abgeschnittene Prismen vom Schmp. 99—100° bildete.