

Zur Kenntnis der Basen des Braunkohlenteeres. III¹⁾

Über die Inhaltsstoffe der Leichtölbasen, insbesondere über das Vorkommen von Äthylpyridinen

Von K. NAUMANN²⁾ und E. LEIBNITZ

Mit 24 Abbildungen

Inhaltsübersicht³⁾

Die Auswertung der Fraktionen geschieht nach den klassischen Methoden der organischen Chemie durch fraktionierte Fällungen und Oxydation, um einen Vergleich zu den früheren Arbeiten zu bekommen. Die Auswertung bestätigte die Leistungsfähigkeit der in der II. Mitteilung¹⁾ beschriebenen Gegenstromdestillationsapparatur und ergab das Vorhandensein der drei isomeren Äthyl-derivate des Pyridins, die bisher im Braunkohlenteer noch nicht bekannt waren. Die früheren Ergebnisse in bezug auf Methyl-derivate des Pyridins konnten bestätigt werden.

1. Einleitung

In der II. Mitteilung¹⁾ wurde über die früheren Arbeiten zur Isolierung und Identifizierung von Teerbasen, speziell der Äthyl-derivate, sowie über die Gegenstromdestillation der Leichtölbasen des Braunkohlenteeres berichtet. In dieser Abhandlung soll nun die Auswertung der Destillat-Fraktionen mitgeteilt werden.

2. Die Auswertung der Fraktionen

Die Auswertung der Fraktionen geschah nach den nun schon klassischen organisch-chemischen Methoden, um einen Vergleich zu den früheren Arbeiten zu bekommen. Die Auswertung nach neueren Methoden, besonders mit Hilfe der Papierchromatographie und der fraktionierten Verteilung, ist einer späteren Veröffentlichung vorbehalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Fraktionen F II bis F XXVI (siehe II. Mitteilung, S. 466, Fraktion 2–26) ($Kp_{760} = 114,6-167,0^\circ \text{C}$) untersucht,

¹⁾ II. Mitteilung: K. NAUMANN u. E. LEIBNITZ, Chem. Techn. 8, 458–471 (1956).

²⁾ Auszug aus dem II. Teil der Inaugural-Dissertation, Karl-Marx-Universität Leipzig 1954.

da in diesem Bereich neben den schon bekannten Pyridinabkömmlingen die Monoäthylpyridine vorhanden sein müßten. Zur Identifizierung wurde von jeder Fraktion die fraktionierte Pikratfällung³⁾ und fraktionierte Styphnatfällung durchgeführt. Die benötigte Styphninsäure wurde nach MERZ und BORSCHÉ⁴⁾ hergestellt und hatte aus verdünntem Alkohol den Fp.: 175° C.

Zum Zwecke der weiteren Identifizierung aus den ursprünglichen Basen wurden die Quecksilberchlorid-Doppelsalze dargestellt⁵⁾. Zur Erhärtung der Stellungsisomeren wurden schließlich die Basen mit Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert⁶⁾⁷⁾. Da die Möglichkeit bestehen konnte, daß auch hydrierte Basen vorhanden waren, wurde qualitativ versucht, diese in absolut trockenem Äther an Schwefelwasserstoff zu binden und somit abzuscheiden⁸⁾.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte der erhaltenen Additions- und Oxydations-Verbindungen geschah mit dem Mikro-Heiztisch nach KOFLER⁹⁾, System „BOETIUS M“, so daß alle Schmelzpunkte korrigiert sind. Zum Vergleich wurden die unkorrigierten Schmelzpunkte im Schmelzpunktsapparat nach THIELE bestimmt.

Die Ausführung der Fällungen war bei allen Fraktionen prinzipiell gleich, so daß sie, um Wiederholungen zu vermeiden, vor der Beschreibung der einzelnen Fraktionen in ihren Grundzügen behandelt wird.

2.1. Die Pikrat-Fällung³⁾

Zuerst wurde jeweils das Misch-Pikrat dargestellt, da es durch die Größe seines Schmelzintervalles einen ungefähren Anhaltspunkt über die Einheitlichkeit der Fraktion gibt.

Zur Bestimmung des Misch-Pikrates wurden jeweils 2 g Base benutzt. Die Menge der Pikrinsäure betrug 1,1 Mol auf 1 Mol Base in der 12fachen Menge Alkohol.

Die heiße Pikrinsäure-Lösung wurde in die angegebene Menge Base, die etwa 10 cm³ Alkohol, versetzt mit etwas Äther, enthielt, einlaufen

³⁾ A. E. TSCHITSCHIBABIN, J. prakt. Chem. (2) **107**, 109 (1924).

⁴⁾ A. MERZ u. P. ZETTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 2037 (1879); W. BORSCHÉ u. E. FESKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 692 (1928).

⁵⁾ A. IHLDER, Angew. Chem. **17**, 524 (1904).

⁶⁾ H. WEIDEL u. J. HERZIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1989 (1879); Mh. Chem. **1**, 1 (1880).

⁷⁾ A. PINNER u. J. LEWIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1230 (1900).

⁸⁾ Nach einer Privatmitteilung von Herrn TH. WAAG, Wolfen.

⁹⁾ L. KOFLER u. A. KOFLER, „Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische“. Verlag Chemie 1940.

gelassen. Das sich beim Abkühlen abscheidende Misch-Pikrat wurde filtriert und zweimal aus Alkohol umkristallisiert.

Zur fraktionierten Pikrat-Fällung wurden 5 g Base, gelöst in 10 cm³ Alkohol, der etwas Äther enthielt, benutzt. Die berechnete Menge Pikrinsäure (1,1 Mol auf 1 Mol Base) wurde in 160 cm³ Alkohol gelöst und in 4 Teile zu je 40 cm³ getrennt. Der 1. Teil wurde heiß zur Basenlösung gegeben. Beim Abkühlen schied sich die 1. Pikrat-Fällung ab, die nach einigem Stehen filtriert und mit 5 cm³ kaltem Alkohol gewaschen wurde. In das Filtrat wurde der 2. Teil (40 cm³ Lösung) heiß zugegeben, abkühlen gelassen, filtriert und mit 5 cm³ kaltem Alkohol gewaschen usw., bis alle 4 Pikrat-Fällungen vorlagen. Die erhaltenen 4 Fällungen wurden anschließend so lange aus Alkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb.

2.2. Die Styphnat-Fällung

Auch hier wurde zuerst das Misch-Styphnat dargestellt. Die Ausführung gestaltete sich, einschließlich der fraktionierten Fällungen, genau so wie bei der Pikrat-Fällung angegeben. Zur Umkristallisation wurde Wasser benutzt, da sich Alkohol weniger eignete. Die Bestimmung des Zersetzungspunktes unter dem Mikroskop geschah in der FISCHER-Küvette 0,3 mm, da dann der Zersetzungspunkt noch schärfer ist. Es empfiehlt sich aber, höchstens 1–2 Kriställchen zu benutzen, da sonst bei mehr Substanz leicht eine Zertrümmerung der zugeschmolzenen Küvette eintreten kann.

2.3. Die Fällung als Quecksilberchlorid-Doppelsalze⁵⁾

Je 5 g der einzelnen Fraktionen wurden in einem berechneten Überschuß verdünnter Salzsäure (1:1) gelöst. Die Quecksilberchlorid-Lösung wurde so bemessen, daß auf 1 Mol Base 2 Mol Quecksilberchlorid entfielen, die in einer gesättigten wäßrigen Lösung vorlagen. Die heiße Quecksilberchlorid-Lösung wurde zur salzsauren Basenlösung gegeben und blieb dann über Nacht zur Abkühlung und Kristallisation stehen. Die eventuell abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus Wasser, dem einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt waren, umkristallisiert. Das Filtrat wurde erhitzt und dann so viel Quecksilberoxyd zugegeben, daß $\frac{1}{4}$ des Salzsäure-Überschusses neutralisiert wurde. Die Lösung blieb wieder zur Kristallisation über Nacht stehen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden wiederum bis zur Schmelzpunktsreinheit umkristallisiert. Das Filtrat wurde wie oben erhitzt und das zweite Viertel Salz-

säure-Überschuß mit Quecksilberoxyd neutralisiert usw. Bei der Neutralisation des letzten Viertels Salzsäure-Überschuß empfiehlt es sich, einen Tropfen „Patentblau V neu“ als Indikator zuzugeben, damit der genaue Neutralpunkt nicht überschritten wird.

2.4. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat^{6) 7)}

Je 50 g jeder dafür vorgesehenen Fraktion wurden auf dem Wasserbad unter ständigem Rühren mit einer 4proz. Kaliumpermanganat-Lösung bis zur Entfärbung oxydiert. Der bei der Oxydation gebildete Braunstein wurde mehrmals heiß ausgezogen, damit die an ihm hartnäckig haftenden Kaliumsalze der gebildeten Carbonsäuren möglichst vollständig herausgelöst wurden. Die leicht alkalische Salzlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Verwendung von Bromthymolblau als Tüpfelindikator genau neutralisiert und im Vakuum-Umlaufverdampfer eingengt. Die weitere Aufarbeitung geschah nach^{6) 7)}, d. h. Fällung der Monocarbonsäuren mit Kupferacetat und Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, die Fällung der Dicarbonsäuren mit Silbernitrat.

2.5. Die Fällung der hydrierten Basen mit Schwefelwasserstoff⁸⁾

Je 5 g (völlig wasserfrei) jeder Fraktion wurden in der dreifachen Menge absolut wasserfreiem Äther gelöst und unter Eiskühlung so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine eventuell amorphe oder kristalline Fällung eintrat. Es kann vorausgeschickt werden, daß aus dem gesamten Basen-Gemisch zwar eine geringfügige Fällung eintrat, aber trotz einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht bei den einzelnen Fraktionen. Es trat nur mehr oder weniger starke Gelbfärbung auf, so daß der Gehalt an hydrierten Basen nur unbedeutend sein kann. Manche Fraktionen blieben farblos.

3. Die Identifizierung der einzelnen Fraktionen

Da es unmöglich ist, alle Schmelzpunkte der einzelnen Fällungen (insgesamt 350 Schmelzpunktsbestimmungen, siehe unter²⁾) anzugeben, wird im folgenden nur eine Übersicht über die einzelnen Fraktionen gegeben. Lediglich bei den Fraktionen, die Äthyl-derivate enthalten, werden alle Schmelzpunkte zitiert.

Fraktion F II farblos, Geruch nach Pyridin 50 ml = 0,15% der Gesamt-Menge

$$K_{p.35} = 34,0-34,4^{\circ} \text{C}; K_{p.760} = 114,6-115,5^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,5051-1,5075$$

Diese Fraktion enthält fast nur Pyridin und ist noch etwas wasserhaltig, wie aus dem Siedepunkt erkennbar ist. Die Schmelzpunkte der Pikrate und Styphnate zeigen gering-

füßige Schwankungen, was darauf deutet, daß durch das Vorhandensein von Wasser-
spuren auch Spuren anderer Pyridinabkömmlinge infolge Aceotropbildung mit Wasser



Abb. 1. Pyridin-Pikrat (Vergr. 232)

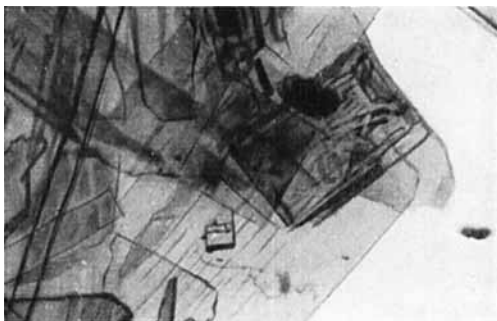


Abb. 2. Pyridin-Styphnat (Vergr. 232)



Abb. 3. Doppelsalz Pyridin-Quecksilberchlorid
(Vergr. 232)

bei der Destillation in dieser Fraktion vorhanden sind. Mit Schwefelwasserstoff trat
starke Gelbfärbung ein.

Fraktion F III farblos, Geruch nach Pyridin 2547 ml = 7,35% der Gesamt-Menge

$$K_{p.35} = 34,5-35,5^{\circ} \text{C}; K_{p.760} = 115,5-115,7^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,5089-1,5093$$

Es liegt eine reine Pyridin-Fraktion vor. Der Siedepunkt und Brechungsindex stimmen ebenfalls mit reinem Pyridin überein. Mit Schwefelwasserstoff entstand eine schwache Gelbfärbung.

	Literatur
Fp.-Pikrat: 164° C	162° ¹⁰⁾ , 167° ¹¹⁾ ; 164° ³⁾
Fp.-Styphnat: 185–186° C (Z)	noch nicht bekannt
Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 177,5–178° C	177–178° ¹⁰⁾

(Über die Kristallform siehe Abb. 1–3)

Fraktion F IV farblos, Geruch dem Pyridin ähnlich 175 ml = 0,5% der Gesamt-Menge

$$K_{p.35} = 35,6-46,0^{\circ} \text{C}; K_{p.760} = 120-128,5^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,5009-1,5087$$

Es liegt eine Übergangsfraction vom Pyridin zum α -Picolin vor, in der das Pyridin mengenmäßig vorherrscht. Mit Schwefelwasserstoff entstand eine starke Gelbfärbung.

Fraktion F V farblos, Geruch nach α -Picolin 5115 ml = 14,76% der Gesamt-Menge

$$K_{p.35} = 46,0-47,0^{\circ} \text{C}; K_{p.760} = 128,8-129,5^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,5006-1,5011$$

Wie aus dem Siedepunkt und dem Brechungsindex nicht anders zu erwarten war, liegt reines α -Picolin vor. Mit Schwefelwasserstoff trat nur sehr schwache Gelbfärbung ein.

	Literatur
Fp.-Pikrat: 165,5–166° C	165–166,2° ¹²⁾ 165° ¹⁰⁾ , 168° ¹³⁾
Fp.-Styphnat: 182–182,5° C (Z)	noch nicht bekannt
Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 154° C	154° ¹⁰⁾
Fp.-Picolinsäure: 137,5–138° C	137° ¹²⁾ 137° ¹⁴⁾ , 134,5–136° ⁶⁾ 137 bis 139° ¹⁵⁾

(Über die Kristallform siehe Abb. 5–8)

Fractionen F VI und F VII farblos, Geruch süßlich, ähnlich α -Picolin

F VI 75 ml = 0,22% der Gesamt-Menge

F VII 50 ml = 0,15% der Gesamt-Menge

$$\text{F VI } K_{p.35} = 49,0^{\circ}-53,0^{\circ} \text{C}; K_{p.760} = 131-138^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,4998-1,5002$$

$$\text{F VII } K_{p.35} = 55,8-56,2^{\circ} \text{C}; K_{p.760} = 138,5-143^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,5022-1,5030$$

¹⁰⁾ A. LADENBURG, Liebigs Ann. Chem. **247**, 1 (1888).

¹¹⁾ M. P. OPARINA, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 562 (1931).

¹²⁾ W. UTERMARK, „Schmelzpunktstabellen organischer Verbindungen“, Akademie-Verlag, Berlin 1951.

¹³⁾ J. HACKMANN, u. J. P. WIBAUT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **62**, 229 (1943).

¹⁴⁾ R. CAMPS, Arch. Pharm. **240**, 345 (1902).

¹⁵⁾ A. LADENBURG, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 640 (1891).

Beide Fraktionen stellen Übergangsfractionen dar. In F VI sind α -Picolin neben etwas β -Picolin und γ -Picolin vorhanden. F VII enthält β - und γ -Picolin neben 2,6-

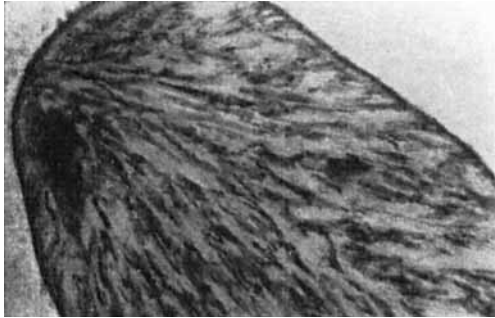


Abb. 4. Beispiel für einen „mosaikartig“ erstarrten Schmelztropfen (2,5 Lutidin-Pikrat Fp.: 156–157°, Vergr. 232)

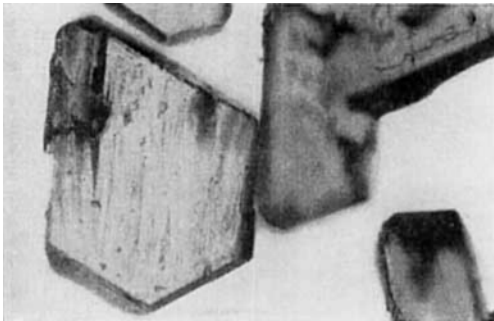


Abb. 5. α -Picolin-Pikrat (Vergr. 232)

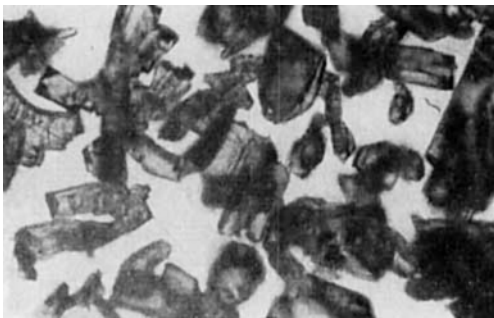


Abb. 6. α -Picolin-Styphnat (Vergr. 232)

Lutidin. Die Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab in F VI schwache und in F VII starke Gelbfärbung.

Fraktion F VIII farblos, Geruch pfefferminzartig 6629 ml = 19,13% der
Gesamt-Menge

$Kp_{35} = 57,0-57,8^\circ C$; $Kp_{760} = 143-143,8^\circ C$; $n_D^{20} = 1,5039-1,5050$

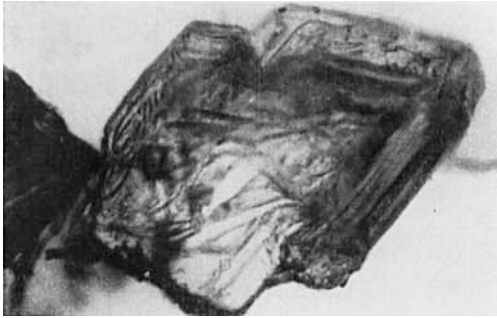


Abb. 7. Doppelsalz α -Picolin-Quecksilberchlorid
(Vergr. 116)

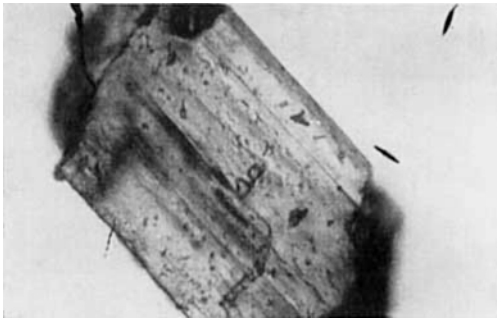


Abb. 8. Picolinsäure (Vergr. 232)



Abb. 9. β -Picolin-Pikrat (Vergr. 194)

Diese Fraktion stellt ein Gemisch aus relativ viel β -Picolin neben fast gleichen
Teilen 2,6-Lutidin und γ -Picolin dar. Mit Schwefelwasserstoff trat starke Gelbfärbung auf.

	Literatur
γ -Picolin: Fp.-Pikrat: 166,5–167° C	166,8–167 ¹⁶⁾ , 167 ¹⁷⁾ 13) 10)
2,6-Lutidin: Fp.-Pikrat: 161–161,5° C	160,5–161 ¹⁶⁾ , 163 ¹³⁾ , 159 ¹⁰⁾
Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 189,5–190° C	186 ¹⁷⁾ 10), 186–188 ¹³⁾
Fp.-Dipicolinsäure: 237,5° C (Z)	226–227 ¹⁷⁾ 10), 237 ¹²⁾
β -Picolin: Fp.-Pikrat: 146,5–147,5° C	146–147,5 ¹⁶⁾ , 153 ¹³⁾ , 149 bis 150 ¹⁷⁾ , 145–146 ¹⁰⁾
Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 146,5–147° C	147–149 ¹⁷⁾ , 143 ¹⁰⁾
Fp.-Nicotinsäure: 237–237,5°	232 ¹⁷⁾ 14), 237 ¹²⁾ , 228 ⁶⁾

(Über die Kristallform siehe Abb. 9–11)

Fraktion F IX farblos, Geruch leicht pfefferminzartig 402 ml = 1,16% der Gesamt-Menge

Kp.₃₅ = 57,6–57,7° C; Kp.₇₆₀ = 143,2–143,5° C; n_D^{20} = 1,5030–1,5034

Diese Fraktion stellt ein Gemisch aus fast gleichen Teilen β - und γ -Picolin dar sowie etwas 2,6-Lutidin. Mit Schwefelwasserstoff entstand eine schwache Gelbfärbung.

	Literatur
γ -Picolin: Fp.-Pikrat: 166,5–167° C	166,8–167 ¹⁶⁾ , 167 ¹⁷⁾ 13) 10)
Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 127,5–128° C	128–129 ¹⁷⁾ 10)
β -Picolin: Fp.-Pikrat: 146,5–147° C	146–147,5 ¹⁶⁾ , 153 ¹³⁾ 149 bis 150 ¹⁷⁾ , 145–146 ¹⁰⁾
Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 146,5–147,5° C	147–149 ¹⁷⁾ , 143 ¹⁰⁾
2,6-Lutidin: Fp.-Pikrat: 161,5° C	160,5–161 ¹⁶⁾ , 163 ¹³⁾
Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 190–190,5° C	186 ¹⁷⁾ , 186–188 ¹³⁾
Fp.-Dipicolinsäure: 237,5° C (Z)	226–227 ¹⁷⁾ , 237 ¹²⁾ 10)
Misch-Kristalle Nicotin- und Isonicotinsäure: Fp.: 215–216°	215 ¹⁴⁾ 7).

(Über die Kristallform siehe Abb. 13–16).

Fraktion F X farblos, Geruch picolinartig 3073 ml = 8,87% der Gesamt-Menge

Kp.₃₅ = 57,8–58,0° C; Kp.₇₆₀ = 143,2–143,8° C; n_D^{20} = 1,5037–1,5042

Diese Fraktion stellt ein Gemisch aus fast gleichen Teilen β - und γ -Picolin dar. Mit Schwefelwasserstoff ergab sich eine schwache Gelbfärbung.

¹⁶⁾ G. J. JANZ u. R. SOLOMON, *Analyt. Chem.* März 1953, S. 454–457.

¹⁷⁾ H. MAIER-BODE u. I. ALTPETER, „Das Pyridin und seine Derivate in Wissenschaft und Technik“, Verlag Wilh. Knapp, Halle 1934.

¹⁸⁾ W. KOENIGS u. G. HAPPE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 1904 (1903).

Fraktion F XI farblos, Geruch leicht pfefferminzartig 2609 ml = 7,53% der Gesamt-Menge

$K_{p.35} = 57,7-58,0^{\circ}C$; $K_{p.760} = 143,5-143,9^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,5050-1,5051$

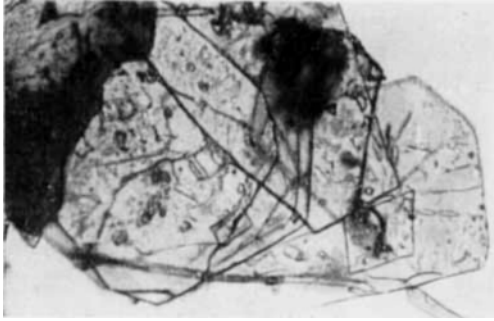


Abb. 10. Doppelsalz 2,6-Lutidin-Quecksilberchlorid (Vergr. 116)

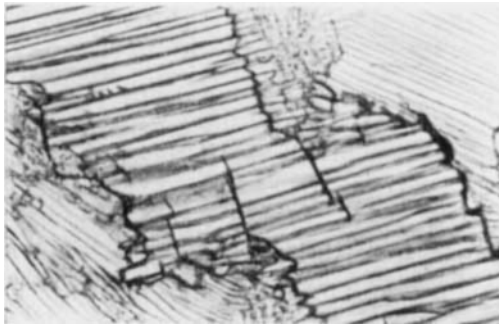


Abb. 11. Nicotinsäure (Vergr. 232)

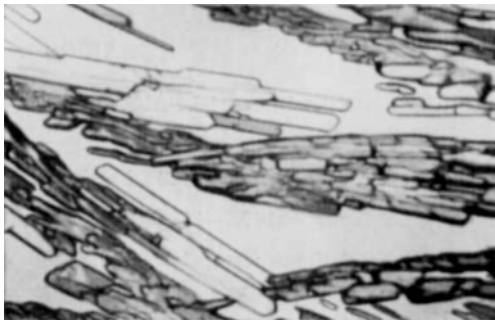


Abb. 12. Isonicotinsäure (Vergr. 194)

Die Fraktion F XI enthielt hauptsächlich γ -Picolin neben etwas 2,6-Lutidin und wenig β -Picolin. Mit Schwefelwasserstoff entstand eine schwache Gelbfärbung.

Fraktion F XII farblos, Geruch picolinartig 300 ml = 0,86% der Gesamt-Menge
Kp.₃₅ = 58,3–59,0° C; Kp.₇₆₀ = 144–145,5° C; n_D^{20} = 1,5038–1,5041



Abb. 13. γ -Picolin-Pikrat (Vergr. 116)

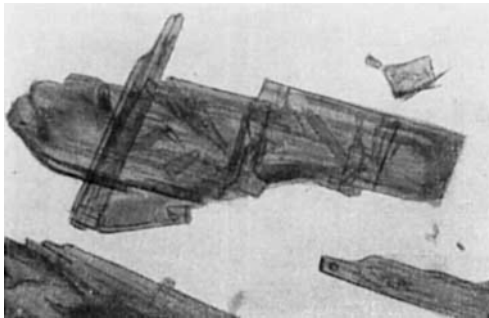


Abb. 14. 2,6-Lutidin-Pikrat (Vergr. 194)

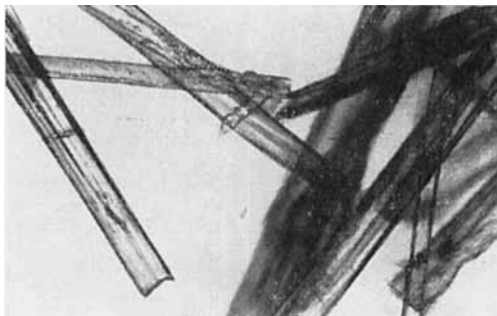


Abb. 15. Doppelsalz γ -Picolin-Quecksilberchlorid
(Vergr. 194)

Diese Fraktion enthielt γ -Picolin und noch etwas β -Picolin. Mit Schwefelwasserstoff entstand eine schwache Gelbfärbung.

Isonicotinsäure: Fp.: 316–317°
(in der FISCHER-Küvette)
(Über die Kristallform siehe Abb. 12)

Literatur
317°¹²⁾
315°¹⁴⁾ 18).

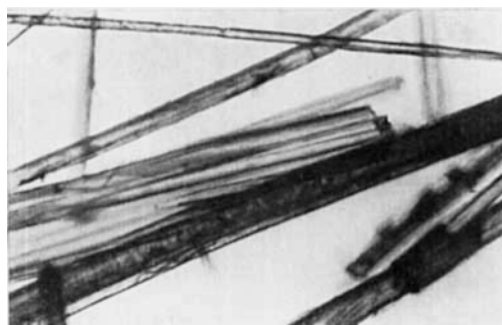


Abb. 16. Doppelsalz β -Picolin-Quecksilberchlorid
(Vergr. 194)

Fraktion F XIII farblos, Geruch ähnlich β -Picolin 50 ml = 0,15% der Gesamt-Menge

$Kp_{.35} = 59,1-61,8^\circ C$; $Kp_{.760} = 145,8-146,8^\circ C$; $n_D^{20} = 1,5005-1,5032$

Diese Fraktion stellte eine Übergangsfraction vom γ -Picolin zum 2-Äthylpyridin dar, in der das γ -Picolin vorherrscht. Die Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab eine schwache Gelbfärbung. (Über die Schmelzpunkte des Pikrates und des Quecksilberchlorid-Doppelsalzes vom γ -Picolin siehe Fraktion F IX. Über die gleichen Schmelzpunkte des 2-Äthylpyridins siehe Fraktion F XIV.)

Fraktion F XIV farblos, Geruch eigentümlich, fast wie γ -Picolin 375 ml = 1,08% der Gesamt-Menge

$Kp_{.35} = 61,9-62,5^\circ C$; $Kp_{.760} = 148-149^\circ C$; $n_D^{20} = 1,4980-1,4990$

Misch-Pikrat: gelbe, derbe Nadeln

Beheizung nach KOFLER „durchgehend“ 105°

ab 95° beginnende Sublimation

Fp. (Gleichgewicht): 107–107,5° C

Fp. (THIELE): 104,5–105° C

Rekristallisation ab 88° mosaikartige Nadeln.

Fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure

	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
Kristall-Aussehen		gelbe, derbe Nadeln		
Beheizung „durchg.“	105°	105°	105°	105°
beg. Sublimation	ab 97°	ab 97°	98°	ab 96°
Fp. (Gleichgewicht)	107–107,5°	107–107,5°	107–107,5°	107,5–108°
Fp. (THIELE)	104,5–106°	105–106°	103–105°	104–105°
Rekristallisation	ab 86°	ab 99°	ab 102°	ab 87°
	mosaikartige Nadeln		Nadeln	mosaikart. Nadeln

Bereits aus dem Misch-Pikrat war ersichtlich, daß eine reine Fraktion mit einem tief schmelzenden Pikrat vorlag. Die fraktionierte Pikrat-Fällung zeigte dies noch deutlicher. Lediglich in der 4. Fällung stieg der Pikrat-Schmelzpunkt um $0,5^\circ$ an. Diese Pikrat-Fällungen zeigen das bisher im Braunkohlenteer noch nicht aufgefundene 2-Äthylpyridin an. Die folgenden Fällungen und die Oxydation unterstreichen diese Feststellung noch eindeutig. Infolge der guten Trennleistung der Gegenstrom-Apparatur konnte das 2-Äthylpyridin in einer Reinheit von fast 98% destillativ gewonnen werden.

Misch-Styphnat: kleine, gelbe Würfel

Beheizung „durchgehend“ 165°

Fp. (Küvette 0,3 mm): $163-166^\circ\text{C}$ (Z)

Fp. (THIELE): $160,5-162^\circ\text{C}$ (Z).

Fraktionierte Fällung mit Styphninsäure

	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
Kristall-Aussehen	kleine, gelbe Würfel und Rhomben			
Beheizung „durchg.“	165°	165°	165°	165°
Fp. (Küvette 0,3 mm)	$164-165^\circ\text{(Z)}$	$164-165^\circ\text{(Z)}$	$164-165^\circ\text{(Z)}$	$163-166^\circ\text{(Z)}$
Fp. (THIELE)	$159-162^\circ\text{(Z)}$	$159-162^\circ\text{(Z)}$	$159-162^\circ\text{(Z)}$	$159-161,5^\circ\text{(Z)}$

Analog der Pikrat-Fällung.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat

Aus der Oxydationslösung schied Kupferacetat das wunderbar glänzende, lilafarbene, charakteristische Kupfersalz der Picolinsäure ab. Nach der Filtration und weiterer Zugabe von Kupferacetat schied sich eine kleine Menge des blaugrünen Kupfersalzes der Isonicotinsäure ab. Die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff lieferte die reine Säure.

Picolinsäure:

farblose Nadeln

Beheizung „durchgehend“ 140°

Sublimiert ab 97° unter Verflüchtigung

Fp. (Gleichgewicht): $137,5-138^\circ\text{C}$

Fp. (THIELE): $137-138^\circ$

Rekristallisation ab 93° mosaikartige Nadeln.

Isonicotinsäure:

kleine, farblose Nadelaggregate

Beheizung „durchgehend“ 320°

Fp. (Küvette 0,3 mm): $316-317^\circ\text{C}$

Fp. (THIELE) im zugeschn. Rohr: 317°

Rekristallisation ab 313° Nadeln.

Die Fällung mit Quecksilberchlorid

Im stark und mittelsauren Gebiet entstanden je eine Fällung. Im schwach sauren Gebiet entstand eine ölige Fällung, die nach längerer Zeit durch Animpfen kristallin wurde.

	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung
Kristall-Aussehen	farblose Nadeln		farblose Nadelstücke
Beheizung „durchg.“	105°	105°	95°
beg. Sublimation	ab 92°	ab 93°	
Fp. (Gleichgewicht)	105—105,5°	105,5—106°	89—100°
Fp. (THIELE)	104°	104°	95°
Rekristallisation	ab 85°	ab 75°	unter 70°
	mosaikartige Nadeln		

Die fraktionierte Fällung mit Quecksilberchlorid zeigte das gleiche Bild wie die fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure und Styphninsäure. Die ersten Fällungen sind 2-Äthylpyridin-Quecksilberchlorid, die letzte Fällung war ein Gemisch, hervorgerufen durch die geringe Verunreinigung an γ -Picolin.

Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Quecksilberchlorid-Doppelsalz des nach LADENBURG¹⁹⁾ sowie LÖFFLER und GROSSE²⁰⁾ hergestellten synthetischen 2-Äthylpyridin zeigte keine Depression, so daß damit 2-Äthylpyridin eindeutig bewiesen ist.

Die Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab eine schwache Gelbfärbung.

Zusammenfassendes Ergebnis über die Inhaltsstoffe der Fraktion F XIV

Die Fraktion F XIV stellte eine fast 98% reine 2-Äthylpyridin-Fraktion dar. Das 2-Äthylpyridin war bisher im Braunkohlenteer noch nicht bekannt. Die geringen Verunreinigungen bestanden aus γ -Picolin.

Literatur

2-Äthylpyridin:	Fp.-Pikrat: 107—107,5° C	107—109° ^[17] , die Angabe von 187—189° beruht auf einem Druckfehler] 107,8—108,3° ¹³⁾ , 108 bis 109,5° ¹⁶⁾
	Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 105—106° C synthetisch: 105,5—106° C Misch-Schmelzpunkt beider Doppelsalze: 105—106° Fp.-Styphnat: 164—165° C (Z)	103—106° ¹⁰⁾ noch nicht bekannt
Picolinsäure:	Fp.: 137,5—138° C	137° ¹¹⁾ 12), 134,5—136° ¹⁾ , 137 bis 139° ¹³⁾ .

(Über die Kristallform siehe Abb. 17—19).

Fraktion F XV und F XVI farblos, Geruch nach Lutidin F XV 75 ml = 0,22%,
F XVI 725 ml = 2,09% der Gesamt-Menge

F XV Kp.₃₅ = 64,8—68,0° C; Kp.₇₆₀ = 149—155° C; n_D^{20} = 1,4992—1,5000

F XVI Kp.₃₅ = 68,0—69,0° C; Kp.₇₆₀ = 156—156,8° C; n_D^{20} = 1,5000—1,5006

Beide Fraktionen wurden vereinigt und zusammen untersucht. Die Fraktionen sind Übergangsfractionen und enthielten auf Grund der fraktionierten Fällungen viel

¹⁹⁾ A. LADENBURG, Liebigs Ann. Chem. **301**, 117 (1898).

²⁰⁾ K. LÖFFLER u. A. GROSSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1325 (1907).

2,4-Lutidin neben etwas 2,5-Lutidin. (Das 2,5-Lutidin entstammte hier zum Teil den infolge Hygroskopie der Basen hervorgerufenen Wasserdampfdestillationen.)

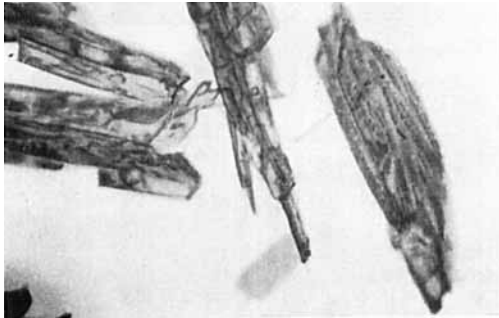


Abb. 17. α -Äthylpyridin-Pikrat (Vergr. 116)

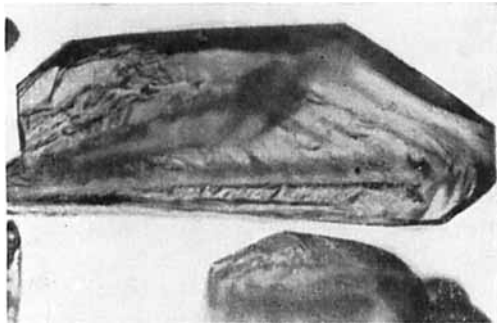


Abb. 18. α -Äthylpyridin-Styphnat (Vergr. 116)

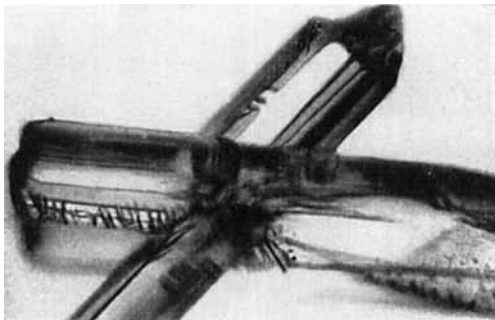


Abb. 19. Doppelsalz α -Äthylpyridin-Quecksilberchlorid (Vergr. 116)

Die Salze des 2,5-Lutidins kommen je nach den Fällungsbedingungen in zwei Modifikationen vor. Aus dieser Tatsache erklären sich die widersprechenden Angaben über die Schmelzpunkte in der Literatur. Die Möglichkeit, daß in der Pyridinchemie ein und

dieselbe Substanz in zwei Modifikationen vorkommt, ist auch bei der Dipicolinsäure bekannt, die je nach den Fällungsbedingungen ebenfalls verschiedene Schmelzpunkte zeigt. Auch die Pikrinsäure kommt in zwei dimorphen Formen vor²¹⁾. Bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff blieben die Basen farblos.

Literatur

2,4-Lutidin:	Fp.-Pikrat: 183—183,5° C	178—179° ¹⁶⁾ , 181° ¹¹⁾ , 165—171° ¹⁷⁾ , 184—185° ¹³⁾
	Fp.-Quecksilberchlorid- Doppelsalz: 130—130,5° C	128—129° ¹⁷⁾ , 132° ⁵⁾
2,5-Lutidin:	Fp.-Pikrat: 156—157° C	165—166° ¹⁷⁾ , 169—169,5° ¹⁶⁾ 170° ¹³⁾ , 167° ²²⁾ , 156—157° ²³⁾ , 150—152° ⁵⁾
	Fp.-Quecksilberchlorid- Doppelsalz: 164° C	162—164° ¹⁷⁾ , 164° ⁵⁾ 203—204° C
		203° ²²⁾ .

(Über das Aussehen des „mosaikartigen Erstarrens“ aus der Schmelze siehe Abb. 4, 2,5-Lutidin-Pikrat.)

Fraktion F XVII farblos, Geruch nach Lutidin 800 ml = 2,31% der Gesamt-Menge

$$Kp_{35} = 69,1-69,6^{\circ} \text{C}; Kp_{760} = 156,8-157,2^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,5005-1,5009$$

Hier war nur 2,4-Lutidin neben einer geringen Menge 2,5-Lutidin feststellbar. Mit Schwefelwasserstoff trat keine Färbung ein.

Literatur

2,4-Lutidin:	Fp.-Pikrat: 183—184° C	178—179° ¹⁷⁾ , 181° ¹¹⁾ , 165—171° ¹⁶⁾ 184—185° ¹³⁾
	Fp.-Quecksilberchlorid- Doppelsalz: 130,5—131° C	128—129° ¹⁷⁾ , 132° ⁵⁾
	Fp.-Styphnat: 198° C (Z)	noch nicht bekannt.

Fraktion F XVIII farblos, Geruch lutidinartig 1450 ml = 4,18% der Gesamt-Menge

$$Kp_{35} = 69,6-70,0^{\circ} \text{C}; Kp_{760} = 157,2-157,9^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,5009-1,5015$$

Es konnte 2,4-Lutidin neben nicht ganz der gleichen Menge 2,5-Lutidin festgestellt werden. Die Fraktion F XVIII entspricht der Fraktion F XVII, enthält jedoch wesentlich mehr 2,5-Lutidin. Mit Schwefelwasserstoff blieb die Lösung farblos.

Fraktion F XIX farblos, Geruch unangenehm lutidinartig 925 ml = 2,67% der Gesamt-Menge

$$Kp_{35} = 70,1-70,9^{\circ} \text{C}; Kp_{760} = 157,9-158,9^{\circ} \text{C}; n_D^{20} = 1,5015-1,5021$$

Die fraktionierten Fällungen ergaben das Vorhandensein von 2,5-Lutidin neben etwas 2,4-Lutidin. Mit Schwefelwasserstoff entstand eine schwache Gelbfärbung.

²¹⁾ A. KOFLER, Z. physik. Chem. (A) **188**, 201 (1941).

²²⁾ T. EGUCHI, Chem. Zbl. **1929**, I. 330; Bull. chem. Soc. Japan **3**, 227—243 (1928).

²³⁾ F. AHRENS u. R. GORKOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2062 (1904).

Fraktion F XX farblos, Geruch unangenehm lutidinartig 175 ml = 0,5%
der Gesamt-Menge

$$Kp_{35} = 70,9-71,4^{\circ}C; Kp_{760} = 158,4-159,1^{\circ}C; n_D^{20} = 1,5022-1,5038$$

Diese Fraktion enthielt hauptsächlich 2,3-Lutidin neben etwas 3,4-Lutidin (festgestellt nur als Pikrat) und etwas 2,4-Lutidin (festgestellt nur als Quecksilberchlorid-Doppelsalz). Die Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab eine schwache Gelbfärbung.

		Literatur
2,3-Lutidin:	Fp.-Pikrat: 188° C	188° ²²⁾ 13), 187-187,5° ¹⁶⁾
	Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 121,5-122° C	120° ⁵⁾
	Fp.-Styphnat: 173-174° C(Z)	noch nicht bekannt
3,4-Lutidin:	Fp.-Pikrat: 159-160° C	163° ²²⁾
2,4-Lutidin:	Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 130-130,5° C	128-129° ¹⁷⁾ 132° ⁵⁾ .

Fraktion F XXI farblos, Geruch unangenehm lutidinartig 200 ml = 0,58%
der Gesamt-Menge

$$Kp_{35} = 71,4-72,2^{\circ}C; Kp_{760} = 159,5-160,2^{\circ}C; n_D^{20} = 1,5040-1,5045$$

Diese Fraktion enthielt 2,3-Lutidin neben sehr wenig 3,4-Lutidin. Mit Schwefelwasserstoff blieb die Lösung farblos.

		Literatur
2,3-Lutidin:	Fp.-Pikrat: 187-188° C	188° ²²⁾ 13), 187-187,5° ¹⁶⁾
	Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 121,5-122° C	120° ⁵⁾
	Fp.-Styphnat: 173-175° C(Z)	noch nicht bekannt
3,4-Lutidin:	Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 130,5-131,5° C	130-131° ²²⁾
	(C ₇ H ₉ N · HCl · 3 HgCl ₂ + 2 H ₂ O)	146-148° ⁵⁾
		(C ₇ H ₉ N · HCl · 2 HgCl ₂).

Fraktion F XXII farblos, Geruch sehr unangenehm, erinnert an faulendes
Heu 257 ml = 0,79% der Gesamt-Menge

$$Kp_{35} = 72,3-73,5^{\circ}C; Kp_{760} = 160,9-162,5^{\circ}C; n_D^{20} = 1,5036-1,5039$$

An Hand der fraktionierten Fällungen ergab sich das Vorhandensein von 3,4-Lutidin neben dem bisher im Braunkohlenteer unbekannt gewesenen β -Äthylpyridin. (Nähere Angaben darüber siehe Fraktion F XXIII.) Die Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab keine Färbung.

Fraktion F XXIII farblos, Geruch wie F XXII 865 ml = 2,5% der Gesamt-Menge

$$Kp_{35} = 73,4-74,9^{\circ}C; Kp_{760} = 163,8-164,5^{\circ}C; n_D^{20} = 1,5023-1,5033$$

Misch-Pikrat:	gelbe Rhomben und Nadeln Beheizung „durchgehend“ 130° ab 98° beginnende Sublimation ab 111° bildet das Sublimat teilweise Rhomben Fp. (Gleichgewicht): 127-134° C Fp. (THEILE): 123-125° Rekristallisation ab 104° mosaikartig.
---------------	---

Fraktionierte Pikrat-Fällung

	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
Kristall-Aussehen	gelbe Rhomben u. Nadeln	gelbe, flache Nadeln	gelbe, große, flache Nadeln	gelbe Nadeln
Beheizung „durchg.“	130°	130°	130°	130°
beg. Sublimation	ab 112°	ab 114°	ab 112°	ab 111°
Fp. (Gleichgewicht)	127—148°	128—128,5°	128—128,5°	128°
Fp. (THIELE)	123—132°	127—128°	127—128°	127°
Rekristallisate	ab 104°	ab 114°	ab 115°	ab 120°
	langsam Nadeln	flache Nadeln	flache Nadeln	große, flache Nadeln

Die Fällung 1 ist ein Pikrat-Gemisch.

Die Fällungen 2—4 sind das Pikrat des 3-Äthylpyridins. Das 3-Äthylpyridin stellt das zweite Monoäthylpyridin dar, das bisher in den Leichtöl-Basen des Braunkohlenteeres noch nicht bekannt war.

Misch-Styphnat: kleine, gelbe Nadeln
 Beheizung „durchgehend“ 160°
 Fp. (Küvette 0,3 mm): 161—162° (Z)
 Fp. (THIELE): 155—158° (Z).

Fraktionierte Styphnat-Fällung

	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
Kristall-Aussehen	gelbe, flache Nadeln			gelbe Nadeln
Beheizung „durchg.“	160°	160°	160°	155°
Fp. (Küvette 0,3 mm)	161—162°(Z)	161—162°(Z)	161—162°(Z)	156—158°(Z)
Fp. (THIELE)	155—157°(Z)	155—158°(Z)	155—158°(Z)	139—152°(Z)

Hier sind die ersten 3 Fällungen das Styphnat des 3-Äthylpyridins und die letzte Fällung ein Gemisch.

Die Fällung mit Quecksilberchlorid:

Es entstand nur eine Fällung im sauren Gebiet,
 farblose, dicke Nadeln
 Beheizung „durchgehend“ 135°
 ab 97° beginnende Sublimation
 ab 122° bildet das Sublimat teilweise Nadeln
 Fp. (Gleichgewicht): 133—133,5° C
 Fp. (THIELE): 132—133°
 Rekristallisation ab 97° anfänglich Nadeln,
 dann plötzlich eisblumenartig.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat

Beim Versetzen der oxydierten Basenlösung mit Kupferacetat entstand das blaugüne Kupfersalz der Nicotinsäure. Mit Schwefelwasserstoff wurde daraus die reine Nicotinsäure gewonnen,

farblose Nadeln
 Beheizung „durchgehend“ 260° gegen Ende 240°.

(Die Beheizung von 260° am Anfang war wegen starker Sublimation nötig),

ab 138° beg. Sublimation, teils Würfel und Rechtecke
 Fp.: 237–237,5° C
 Fp. (THIELE): 237°
 Rekristallisation ab 232° mosaikartig.

Aus der vollkommenen Übereinstimmung der Schmelzpunkte des Pikrates und des Quecksilberchlorid-Doppelsalzes mit den Schmelzpunktangaben für synthetisches 3-Äthylpyridin, sowie aus dem Ergebnis der Oxydation dürfte, da die Anwesenheit von β -Picolin in dieser Fraktion ausgeschlossen ist, an der Existenz des 3-Äthylpyridins im Braunkohlenteer nicht mehr zu zweifeln sein.

Bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff trat keine Färbung ein.

Zusammenfassendes Ergebnis über die Inhaltsstoffe der Fraktion F XXIII

Auf Grund der fraktionierten Fällungen ergab sich eine Fraktion, die 3-Äthylpyridin stark angereichert enthält. Die noch darin enthaltenen Beimengungen konnten infolge zu geringer Menge nicht identifiziert werden.

	Literatur	
3-Äthylpyridin:	Fp.-Pikrat: 128–128,5° C	128–130° ¹⁷⁾ , 128,1–128,5° ¹³⁾
	Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 133–133,5° C	131–132° ¹⁷⁾
	Fp.-Styphnat: 161–162° C (Z)	noch nicht bekannt
Nicotinsäure:	Fp.: 237–237,5° C	232° ¹⁷⁾ ¹⁴⁾ , 237° ¹³⁾ , 228° ⁶⁾ .

(Über die Kristallform siehe Ab. 20, 21, u. 22.)

Fraktion F XXIV farblos, Geruch wie F XXIII 700 ml = 2,02% der Gesamt-Menge

$Kp_{-35} = 75,1-75,9^\circ C$; $Kp_{-760} = 164,6-165,0^\circ C$; $n_D^{20} = 1,5020-1,5024$

Auf Grund der Oxydation und der fraktionierten Fällungen ergab sich das Vorhandensein von 3-Äthylpyridin und kleiner Mengen 4-Äthylpyridin. Mit Schwefelwasserstoff trat keine Gelbfärbung ein.

Fraktion F XXV farblos, Geruch widerlich 275 ml = 0,79% der Gesamt-Menge

$Kp_{-35} = 75,9-76,3^\circ C$; $Kp_{-760} = 165,3-165,9^\circ C$; $n_D^{20} = 1,5019-1,5020$

Diese Fraktion enthielt fast gleiche Teile 3- und 4-Äthylpyridin neben etwas 3,5-Lutidin. (Über das 4-Äthylpyridin siehe Fraktion F XXVI.) Mit Schwefelwasserstoff trat keine Färbung ein.

Literatur

3,5-Lutidin: Fp.-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 172–173° C 170°¹⁷⁾, 172–173°²³⁾

Fraktion F XXVI farblos, widerlicher, ekelerregender Geruch 257 ml = 0,79% der Gesamt-Menge

$Kp_{-35} = 76,3-77,5^\circ C$; $Kp_{-760} = 166,1-167,0^\circ C$; $n_D^{20} = 1,5011-1,5018$

Misch.-Pikrat: gelbe Nadeln
 Beheizung „durchgehend“ 165°
 ab 122° beginnende Sublimation
 Fp. (Gleichgewicht): 164–167° C
 Fp. (THIELE): 165–167°
 Rekristallisation ab 114° langsam lange Nadeln.

Fraktionierte Pikrat-Fällung

	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
Kristall-Aussehen	gelbe Nadeln		kleine, gelbe Nadeln	kleine, gelbe Würfel
Beheizung „durchg.“ beg. Sublimation	170° ab 131°	170° ab 130°	120° ab 111°	120° ab 100°
Sublimat wird teils kristallin	lange Nadeln			
Fp. (Gleichgewicht)	170° C	1. 170° 2. 177—180°	119—127°	118—125°
Fp. (THIELE)	167°	161—167°	118—119°	117—119°
Rekristallisate	ab 121° federartige Nadeln	ab 144° langsam lange Nadeln	ab 112° feine Nadeln	ab 102° langsam Nadeln

Die 1. Fällung ist das Pikrat des 4-Äthylpyridins. Die Fällungen 3 und 4 sind Pikrat-Gemische. Die 2. Fällung ist 1. 4-Äthylpyridin-Pikrat und 2. ein Pikrat-Gemisch. Die Bestimmung von zwei Schmelzpunkten aus einem Präparat unter dem Mikroskop läßt sich nach KOFLER⁹⁾ leicht durch die „Absaugmethode“ durchführen.

Misch-Styphnat: gelbe Nadeln
 Beheizung „durchgehend“ 130°
 Fp. (Küvette 0,3 mm): 126—132° C (Z)
 Fp. (THIELE): 125—126° (Z).

Fraktionierte Styphnat-Fällung

	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung	4. Fällung
Kristall-Aussehen	gelbe Nadeln u. Würfel	kleine, gelbe Nadeln		gelbe Nadeln
Beheizung „durchg.“	140°	130°	130°	140°
Fp. (Küvette 0,3 mm)	142—154°(Z)	126—132°(Z)	126—132°(Z)	129—140°(Z)
Fp. (THIELE)	139—140°(Z)	124—126°(Z)	124—126°(Z)	136—138°(Z)

Die Fällung mit Quecksilberchlorid

Im sauren Gebiet entstanden zwei Fällungen. Die 2. Fällung war gering.

	1. Fällung	2. Fällung
Kristall-Aussehen	dicke, farblose Nadeln	feine, farblose, verfilzte Nadeln
Beheizung „durchg.“	150°	170°
beg. Sublimation	ab 110°	ab 148°
Sublimat wird	ab 123°	ab 156°
teils kristallin	Nadeln	Nadeln
Fp. (Gleichgewicht)	151—152°	171°
Fp. (THIELE)	151°	170—171°
Rekristallisate	ab 130°	ab 164°
	eisblumenartig	eisblumenartige Nadeln

Die 1. Fällung ist das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des 4-Äthylpyridins. Die 2. Fällung ist das Doppelsalz des 3,5-Lutidins. Zum sicheren Beweis des Vorhandenseins

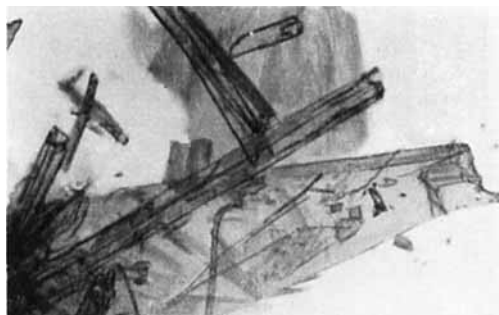


Abb. 20. β -Äthylpyridin-Styphnat (Vergr. 116)

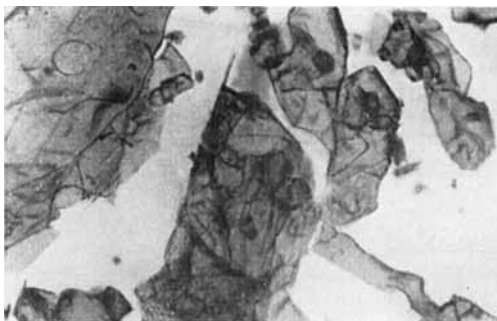


Abb. 21. β -Äthylpyridin-Pikrat (Vergr. 116)

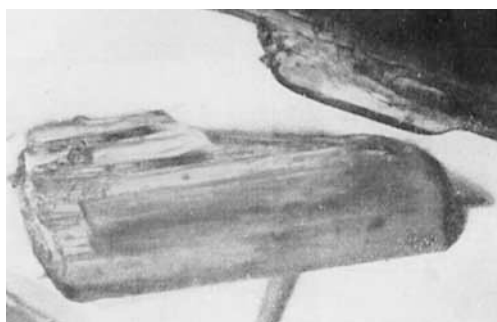


Abb. 22. Doppelsalz β -Äthylpyridin-Quecksilberchlorid (Vergr. 116)

vom 4-Äthylpyridin wurde synthetisches 4-Äthylpyridin dargestellt²⁴⁾ und in das Quecksilberchlorid-Doppelsalz übergeführt. Der Misch-Schmelzpunkt beider ergab keine De-

²⁴⁾ DRP. 390333.

Tabelle 1

Zusammenstellung über die Inhaltsstoffe der

Fraktion	Menge in ml	% der Gesamt- Menge	Kp. ₃₅ in °C	Kp. ₇₆₀ in °C	n _D ²⁰
F II	50	0,15	34,0—34,4	114,6—115,5	1,5051—1,5075
F III	2547	7,35	34,5—35,5	115,5—115,7	1,5089—1,5093
F IV	175	0,5	35,6—46,0	120,0—128,5	1,5009—1,5087
F V	5115	14,76	46,0—47,0	128,8—129,5	1,5006—1,5011
F VI F VII	125	0,37	49,0—56,2	131,0—143,0	1,4998—1,5030
F VIII	6629	19,13	57,0—57,8	143,0—143,8	1,5039—1,5050
F IX	402	1,16	57,6—57,7	143,2—143,5	1,5030—1,5034
F X	3073	8,87	57,8—58,0	143,2—143,8	1,5037—1,5042
F XI	2609	7,53	57,7—58,0	143,5—143,9	1,5050—1,5051
F XII	300	0,86	58,3—59,0	144,0—145,5	1,5038—1,5041
F XIII	50	0,15	59,1—61,8	145,8—146,8	1,5005—1,5032
F XIV	375	1,08	61,9—62,5	148,0—149,0	1,4980—1,4990
F XV F XVI	800	2,31	64,8—69,0	149,0—156,8	1,4992—1,5006
F XVII	800	2,31	69,1—69,6	156,8—157,2	1,5005—1,5009
F XVIII	1450	4,18	69,6—70,0	157,2—157,9	1,5009—1,5015

Tabelle 1

Fraktionen (nach der Häufigkeit geordnet)

gefundene Inhaltsstoffe	beobachtete Schmelzpunkte der		
	Pikrate	Styphnate	Doppelsalze des Quecksilberchlorides
Pyridin	164°	185—186° (Z)	177,5—178°
Pyridin	164°	185—186° (Z)	177,5—178°
Pyridin	163,5—164°	185—185,5° (Z)	177,5—178°
α -Picolin	165—166°	182—182,5° (Z)	153—154°
α -Picolin	165,5—166°	182—182,5° (Z)	154°
α -Picolin	165—166°	183° (Z)	—
β -Picolin	146,5—147°	—	—
γ -Picolin	166—167°	—	—
2,6-Lutidin	—	—	—
β -Picolin	146,5—147,5°	—	146,5—147°
2,6-Lutidin	161—161,5°	—	189,5—190°
γ -Picolin	166,5—167°	—	—
γ -Picolin	166,5—167°	—	127,5—128°
β -Picolin	146,5—147°	—	146,5—147,5°
2,6-Lutidin	161,5°	—	190—190,5°
β -Picolin	146,5—147°	—	146,5—147,5°
γ -Picolin	166,5—167°	—	127,5—128°
γ -Picolin	166,5—167°	—	127,5—128°
γ -Picolin	166,5—167°	—	127,5—128°
2,6-Lutidin	161—161,5°	—	—
β -Picolin	146,5—147°	—	—
γ -Picolin	166,5—167°	—	127,5—128°
β -Picolin	146,5—147°	—	146,5—147,5°
γ -Picolin	166,5—167°	—	—
α -Äthylpyridin	107—107,5°	—	—
α -Äthylpyridin	107—107,5°	164—165° (Z)	105—106°
γ -Picolin	—	—	—
2,4-Lutidin	183—183,5°	—	130—130,5°
2,5-Lutidin	156—157°	—	164°
	168,5—169°	—	203—204°
2,4-Lutidin	183—184°	198° (Z)	130,5—131°
2,5-Lutidin	168,5—169°	—	—
2,4-Lutidin	183,5—184°	198,5° (Z)	130,5°
2,5-Lutidin	156°	—	202—203°

Tabelle 1

Fraktion	Menge in ml	% der Gesamt- Menge	Kp. ₃₅ in °C	Kp. ₇₆₀ in °C	n _D ²⁰
F XIX	925	2,67	70,1—70,9	157,9—158,9	1,5015—1,5021
F XX	175	0,5	70,9—71,4	158,4—159,1	1,5021—1,5038
F XXI	200	0,58	71,4—72,2	159,5—160,2	1,5040—1,5045
F XXII	275	0,79	72,3—73,5	160,9—162,5	1,5036—1,5039
F XXIII	865	2,5	73,4—74,9	163,8—164,5	1,5023—1,5033
F XXIV	700	2,02	75,1—75,9	164,6—165,0	1,5020—1,5024
F XXV	275	0,79	75,9—76,3	165,3—165,9	1,5019—1,5020
F XXVI	275	0,79	76,3—77,5	166,1—167,0	1,5011—1,5018

pression, so daß damit das Vorhandensein auch des dritten Äthylpyridins im Braunkohlenteer sicher ist. Im Steinkohlenteer steht seine Existenz noch aus.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat:

Es entstand, wie zu erwarten war, die Isonicotinsäure. Daraus ergab sich weiterhin, daß 3-Äthylpyridin in dieser Fraktion nicht mehr vorhanden war; denn sonst hätten sich die Mischkristalle der Nicotin- und Isonicotinsäure abgeschieden.

Isonicotinsäure: kleine, farblose Nadelaggregate
 Beheizung „durchgehend“ 320°
 Fp. (Küvette 0,3 mm): 316—317° C
 Fp. (THIELE) im zugeschm. Rohr: 317°
 Rekristallisation ab 313° Nadeln.

Die Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab weder Gelbfärbung noch einen Niederschlag.

Zusammenfassendes Ergebnis über die Inhaltsstoffe der Fraktion F XXVI

Diese Fraktion enthielt hauptsächlich 4-Äthylpyridin neben etwas 3,5-Lutidin. Das 3-Äthylpyridin ist nicht mehr vorhanden, was für die gute Trennleistung der Destillations-Apparatur spricht.

(Fortsetzung)

gefundene Inhaltsstoffe	beobachtete Schmelzpunkte der		
	Pikrate	Styphnate	Doppelsalze des Quecksilberchlorides
2,5-Lutidin	156—157°	—	162—164° und 202°
2,4-Lutidin	183,5—184°	198° (Z)	130,5—131°
2,3-Lutidin	188°	173—174° (Z)	121,5—122°
3,4-Lutidin	159—160°	—	—
2,4-Lutidin	—	—	130—130,5°
2,3-Lutidin	187—188°	173—175° (Z)	121,5—122°
3,4-Lutidin	—	—	130,5—131,5°
3,4-Lutidin	161—162°	—	130,5—131,5°
β -Äthylpyridin	128—128,5°	—	132—133°
β -Äthylpyridin	128—128,5°	161—162° (Z)	133—133,5°
β -Äthylpyridin	—	—	132,5—133,5°
γ -Äthylpyridin	—	—	—
γ -Äthylpyridin	169,5—170°	—	151—152°
β -Äthylpyridin	128—128,5°	—	133—133,5°
3,5-Lutidin	—	—	172—173°
γ -Äthylpyridin	170°	—	151—152°
3,5-Lutidin	—	—	170—171°

Literatur

4-Äthylpyridin:	Fp.-Pikrat: 170° C	164—166° ¹⁷⁾ , 163° ¹⁰⁾ , 169,4 bis 169,8° ¹³⁾
	Fp.-Quecksilberchlorid-	
	Doppelsalz: 151—152° C	152° ¹⁷⁾ , 149—150° ¹⁰⁾
Isonicotinsäure:	Fp.: 316—317° C	317° ¹²⁾ , 315° ¹⁴⁾ 18).

(Über die Kristallform siehe Abb. 23 u. 24.)

Auf der Tabelle 1 sind die Inhaltsstoffe der Fraktionen F II bis F XXVI nochmals zusammengestellt.

4. Schlußbetrachtungen

Die Auswertung der Fraktionen mit Hilfe der klassischen organisch-chemischen Methoden erbrachte folgende Folgerungen. Um ein solches Homologen- und Isomeren-Gemisch, wie es die Leichtöl-Basen des Braunkohlenteeres darstellen, mit einem brauchbaren Resultat identifizieren zu können, ist die erste Voraussetzung eine so weit als möglich getriebene Feindestillation. Man muß mit dieser Feindestillation erreichen, daß zwei, höchstens drei Substanzen in einer Gemisch-Fraktion vorkommen, da sonst die fraktionierten Fällungen noch bei weitem

zeitraubender und verlustreicher verlaufen als sie ohnehin schon sind. Die fraktionierte Fällung mit Quecksilberchlorid ist günstiger als diejenige mit Pikrinsäure, die Quecksilberchlorid-Doppelsalze lassen sich schneller und besser reinigen. Die fraktionierte Fällung mit Styphninsäure ist möglich, kann aber erst dann endgültig ausgewertet werden, wenn alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der reinen Basen-Styphnate bekannt sind.

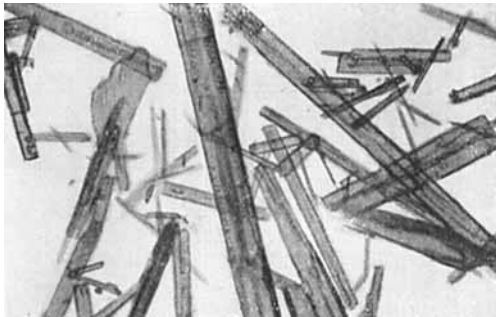


Abb. 23. γ -Äthylpyridin-Pikrat (Vergr. 116)

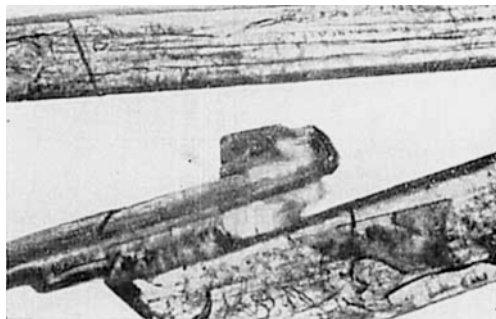


Abb. 24. Doppelsalz γ -Äthylpyridin-Quecksilberchlorid (Vergr. 116)

Um einen schnellen Überblick über z. B. technische Destillatfraktionen zu erhalten, sind die klassischen organischen Methoden der fraktionierten Fällungen infolge ihrer zeitraubenden und verlustreichen Bearbeitung nicht geeignet. Für die Durchführung derartiger Schnellanalysen ist die Papierchromatographie der N-Oxyde und Pyridincarbonsäuren gut geeignet. Darauf soll aber hier nicht eingegangen werden, da dies der Gegenstand einer späteren Abhandlung ist. Die bisherigen Arbeiten über die Basen des Leichtöles konnten bestätigt werden und darüber hinaus die drei isomeren Äthylpyridine gefunden werden. Die Identifizierungen der folgenden Fraktionen werden fortgesetzt.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1956.