

## Studien über das Pyridin.

Von Dr. H. Weidel und M. Russo.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1882.)

Die Körper der Pyridingruppe haben neuerdings durch die Arbeit von Hantesch,<sup>1</sup> dem es gelungen ist, die Synthese einer Reihe von Abkömmlingen derselben zu bewerkstelligen, das Interesse auf sich gelenkt, zumal hierdurch die Kenntniss des Pyridins und die, der damit im Zusammenhange stehenden Verbindungen eine wesentliche Bereicherung erfahren und an Bedeutung gewonnen hat.

Die nahe Beziehung einer Anzahl von Alkaloiden, wie des Piperidins, des Tropins, des Nicotins etc. zu dem Pyridin, respective zu den Derivaten desselben ist im Laufe der letzten Jahre mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit durch die Arbeiten mehrerer Forscher auf diesem Gebiete festgestellt worden.

Trotzdem aber ist es bisher nur in einem Falle gelungen die Bildung eines dieser Alkaloide aus dem Pyridin zu verwirklichen und zwar erwähnte Koenigs<sup>2</sup> in einer Mittheilung „über die Constitution des Cinchonins“, dass er das Pyridin durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in Piperidin verwandelt habe.

Es erscheint daher die Thatsache nicht ohne Wichtigkeit, dass wir von Pyridin ausgehend zu einer mit dem Nicotin isomeren Base gelangt sind, welche sich zu jenem etwa wie eine der Orthoreihe angehörende Verbindung des Benzol zu einer der Metareihe gehörigen verhält.

Eine Reihe von physiologischen Versuchen, welche Herr Hofrath v. Brücke anzustellen so gültig war, und für die wir ihm

---

<sup>1</sup> Annalen d. Chemie u. Pharm. 215. pag. 1.

<sup>2</sup> Berl. Ber. XIV. pag. 1856.

zu grösstem Danke verpflichtet sind, haben ergeben, dass die neue Base in Bezug auf die Giftigkeit aber von Nicotin weit übertroffen wird.

Diese Base wurde von uns aus dem Dipyridin erhalten, welches wir so wie der Entdecker desselben (Anderson) durch die Einwirkung von Natrium auf Pyridin gewonnen haben. Wir haben diese Reaction deshalb zum Gegenstande unserer Studien gemacht, weil eine Reihe von Versuchen, welche bei Beginn der Studien über die Verbindungen aus dem animalischen Theer mit dem Pyridin in Aussicht genommen waren, in der Zwischenzeit bereits von Anderen ausgeführt wurden und weil die Angaben Andersons<sup>1</sup> nach den Ergebnissen der Arbeit des Einen von uns über das Dichinolin<sup>2</sup> einer Revision bedürftig erschienen.

Anderson beschreibt in seiner Abhandlung ausser dem Dipyridin, dessen Zusammensetzung er durch die Formel  $C_{10}H_{10}N_2$  ausdrückt, noch eine Anzahl von Substanzen, welche neben ersterem durch die Einwirkung von Natrium auf Pyridin entstehen. Für die vollständige Trennung dieser Producte hat Anderson offenbar nicht die richtigen Methoden gefunden und darin mag wohl auch der Grund liegen, dass die gegebene Formel den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht.

Die Bedingungen, welche wir für die Gewinnung einhielten, die Trennungs- und Reinigungsmethoden, die wir in Anwendung brachten, wollen wir zunächst beschreiben. Vorausschicken müssen wir aber gleich, dass die Einwirkung des Natriums auf das Pyridin bei verschiedenen Temperaturen ( $75^\circ$ — $130^\circ$ ) wohl in qualitativer Hinsicht gleich, sehr verschieden aber in Bezug auf das relative Mengenverhältniss der entstehenden Producte verläuft.

Um eine möglichst gute Ausbeute an Anderson'schem Dipyridin zu erzielen ist es von Vortheil, die Einwirkung des Natriums unter Luftabschluss bei einer Temperatur, welche innerhalb  $75^\circ$ — $80^\circ$  liegt, auszuführen, und zwar trägt man in 200 Grm. vollkommen wasserfreies Pyridin, welches in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf die angegebene Temperatur erhitzt ist, durch ein verschliessbares Rohr kleine Stücke von blankem Natrium ein.

<sup>1</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. 254 pag. 270.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie 2 pag. 491.

Dasselbe (5 Grm.) färbt sich an der Oberfläche gelb und bald bilden sich auf derselben rothe Punkte, weiters wird die Flüssigkeit roth, später intensiv blau und schliesslich fast schwarz gefärbt, dabei findet auch die Ausscheidung einer scheinbar pulverigen schwarzen Substanz statt. Das Natrium wird, ohne dass eine Gasentwicklung zu beobachten wäre, allmählig gelöst. Nach zehnstündigem Erhitzen ist das Natrium verbraucht, oder reagirt in Folge der Kruste, mit welcher es sich überzogen hat, nicht mehr, man trägt dann eine neue Quantität des Metalls ein. Im Ganzen haben wir circa 35 Grm. Natrium verbraucht, um endlich nach ungefähr drei Tagen eine zähe, dicke Masse zu erhalten, auf welche frisches Natrium nicht mehr einwirkte. Gegen Schluss der Operation beginnt sich schon etwas Ammoniak zu entwickeln. Nach dem Abkühlen stellt das Reactionsproduct eine zähe, schwarze, manchmal aber auch eine spröde, asphaltartige Masse dar, die intensiv nach Pyridin riecht und von unverändertem Natrium durchsetzt ist. Das Product ist in Benzol, Xylol, Ligroin und dergleichen unlöslich. Diese Lösungsmittel entziehen demselben nur kleine Mengen von unangegriffenem Pyridin.

An der Luft liegen gelassen erwärmt sich die Masse bedeutend, verbreitet Pyridingeruch, färbt sich nach einiger Zeit hell gelblichbraun, und wird theilweise zu einem dicken Öle verflüssigt.

Anderson hat das Ganze zur weiteren Verarbeitung in Wasser eingetragen. Diese Operation ist jedoch zweckmässig zu umgehen, weil die kleinen Natriumstücke mit Heftigkeit explodiren. Ebenso heftig explodiren die mit einer Oxydschichte überzogenen Metallstücke, welche erst beim längerem Liegen des Reactionsproductes an der Luft erhalten werden, und welche die ganze Masse erfüllen. Dieser Übelstand kann aber vermieden werden, wenn man die Substanz zuerst der Einwirkung feuchter Luft aussetzt. Zu diesem Behufe wird der Kolben, in welchem die Reaction vorgenommen wurde, zertrümmert (die Masse ist nicht anders herauszubringen), die Stücke, aus welchen das Natrium theilweise leicht zu entfernen ist, bringt man in einer Schale unter eine Glocke und saugt mittelst der Pumpe feuchte

Luft darüber. Das sich verflüchtigende Pyridin kann hierbei wieder gewonnen werden.

Nach 10 bis 12 Stunden ist der grösste Theil der Masse hell gefärbt.

Nun bringt man die, jetzt von den Glasstücken leicht ablösbare Substanz in einen Kolben und vollendet die Einwirkung der feuchten Luft bei einer Temperatur von 100° bis 110°. Schon nach einigen Stunden ist das Ganze dickflüssig und hellbraun geworden, und kann nun ohne Explosionsgefahr in Wasser eingetragen werden. Die etwa noch vorhandenen Natriumpartikelchen verursachen keine Explosion mehr.

Beim Eintragen in Wasser scheidet sich ein gelbbraunes, schweres Öl ab, welches sammt der gelbgefärbten wässrigen Flüssigkeit mit Äther bis zur vollständigen Erschöpfung ausgeschüttelt wird. Bei weitem der grösste Theil wird von demselben aufgenommen. Es hinterbleibt nur eine geringe Quantität einer in Wasser und Äther unlöslichen, schmierigen Masse, die nicht näher untersucht wurde.

In der wässrigen stark alkalisch reagirenden gelben Flüssigkeit konnte ausser etwas Ameisensäure nur wenig von einer Substanz, welche ausserordentlich leicht verharzte und mit Salzsäure vorübergehend gefärbt wurde (also pyrrolartige Eigenschaften besass), nichts nachgewiesen werden. Cyanverbindungen waren in der Flüssigkeit nicht aufzufinden.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers einen lichtgelb gefärbten Syrup, aus welchem durch Destillation bis 320° eine zwischen 260° und 320° siedende Partie (*A*) abgetrennt wurde.<sup>1</sup> Der bei 320° noch nicht übergehende Antheil (*B*) verdickt sich beim Abkühlen zu einem gelbbraunen Öl, und ist ohne Zersetzung zu erleiden nicht flüchtig.

Das Destillat *A* scheidet nach einigem Stehen reichliche Mengen einer schön krystallisirten Verbindung ab; diese Ausscheidung wird aber nicht besonders gesammelt, sondern man löst das erkaltete Destillat gleich in einem Überschuss von

---

<sup>1</sup> Bei der Destillation entweicht anfänglich Äther, Wasser, weiter etwas Pyridin, dann steigt das Thermometer rasch auf 260°.

mässig verdünnter Salzsäure auf und bringt eine concentrirte, heisse Lösung der doppelten Gewichtsmenge Quecksilberchlorid hinzu.

Beim Erkalten fällt eine reichliche Menge einer noch ziemlich gefärbten Quecksilberdoppelverbindung (*C*) heraus, welche wenn sich die Menge derselben nicht mehr vermehrt, gesammelt wird. Die Lösung liefert beim Concentriren noch weitere Quantitäten dieser Abscheidung und hinterlässt endlich eine syrupöse, dunkel gefärbte Masse (*D*), welche selbst nach langem Stehen nichts krystallinisches abscheidet.

### Aufarbeitung der Doppelverbindung (*C*).

Dieselbe ist in Wasser, durch welches sie zersetzt wird, nicht löslich, sie wird aber von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen, und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus derselben von der Hauptmenge der färbenden Bestandtheile und einer geringen Quantität des Theiles (*D*) getrennt werden. Schliesslich wird die Lösung der gereinigten Verbindung in verdünnter Salzsäure mit Schwefelwasserstoff in der Hitze zerlegt. Das fast farblose Filtrat von Schwefelquecksilber liefert nach dem Abdampfen bis zur Trockene eine nahezu weisse, krystallinische, leicht lösliche Salzmasse. Die wässrige Lösung derselben scheidet beim Versetzen mit einem Überschusse von concentrirter Kalilauge, in der Regel gleich, oder nach einiger Zeit eine kaum gefärbte, in feinen biegsamen Nadeln krystallisirende Substanz ab, welche die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarren macht.

Man trennt diese Krystalle (*E*), welche in kaltem Wasser kaum löslich sind, mittelst der Pumpe von der Flüssigkeit, und verdrängt den Überschuss der Lauge, sowie einen in den Krystallen eingeschlossenen, in Wasser äusserst leicht löslichen Körper (*F*), durch zwei- bis dreimaliges Waschen mit kaltem Wasser.

Die Partie (*E*) wird hierauf in einer Schraubenpresse abgepresst, und dann im Wasserstoffstrom umdestillirt.

Das Destillat (anfänglich entweichen noch bedeutende Mengen von Wasser) ist vollkommen farblos, und erstarrt schon im Retortenhalse zu einer prächtig krystallisirten Masse.

Die Substanz wird in vollkommener Reinheit erhalten, wenn das Destillat behufs Entfernung von Spuren einer noch darin enthaltenen öligen Verbindung aus Ligroin, in welchem es nur in der Siedhitze löslich ist, und aus dem es beim Erkalten wieder herausfällt, umkrystallisirt, und von Neuem im Wasserstoffstrom umdestillirt wird.

Die so erhaltene Base ist in Alkohol, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich. Äther nimmt sie etwas schwieriger auf. Kaltes Wasser löst die Verbindung kaum, heisses hingegen ziemlich leicht. Beim Erhitzen schmilzt sie, und sublimirt in langen Nadeln. Auch mit Wasserdampf verflüchtigen sich kleine Quantitäten derselben. Die wässrige Lösung reagirt äusserst schwach alkalisch. Die vollkommen reine Substanz besitzt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Geruch, verbreitet aber beim Erhitzen weisse, schwach riechende, zum Husten reizende Dämpfe. Die Base besitzt einen bitteren Geschmack.

Der Siedepunkt derselben wurden bei einem Barometerstande von 743·6 Mm. zu 293° C. gefunden (Äusseres bei 155° angebrachtes Thermometer zeigte 41°) der corrigirte Siedepunkt bezogen auf 760 Mm. berechnet sich zu 304·8° C.

Der Schmelzpunkt, des nach dem Destilliren erstarrten Präparates wurde zu 114° C. (uncorr.) gefunden. Die Analysen der Substanz vom angeführten Schmelzpunkt ergaben.

- I. 0·3167 Grm. Substanz gaben 0·8950 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1511 Grm. H<sub>2</sub>O  
 II. 0·3098 Grm. Substanz gaben 0·8723 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1392 Grm. H<sub>2</sub>O  
 III. 0·3114 Grm. Substanz gaben 0·8766 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1478 Grm. H<sub>2</sub>O  
 IV. 0·2840 Grm. Substanz gaben 45·8 CC. Stickstoff bei 24·2° C. und 753·4 Mm.  
 V. 0·2098 Grm. Substanz gaben 34 CC. Stickstoff bei 19·2° C. und 736·8 Mm.

In 100 Theilen

|           | I     | II    | III   | IV    | V     |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C . . . . | 77·03 | 76·76 | 76·78 | —     | —     |
| H . . . . | 5·30  | 4·99  | 5·27  | —     | —     |
| N . . . . | —     | —     | —     | 17·87 | 18·03 |

Eine nach der Methode von V. Meyer vorgenommene Bestimmung der Dampfdichte ergab:

0·0535 Grm. Substanz verdrängten 8·8CC. Luft bei 738 Mm. und 16° C., daraus rechnet sich  $D = 5·22$ .

Anderson hat aus seinen Analysen für das Dipyridin die Formel  $C_{10}H_{10}N_2$  aufgestellt; mit den aus derselben gerechneten Prozentzahlen stimmen die von uns gefundenen Werthe nicht überein, sondern es ergibt sich aus denselben mit Rücksicht auf die Dampfdichte die Formel  $C_{10}H_8N_2$  ( $D = 5·39$  ber.)

|           | $C_{10}H_8N_2$ | gefunden<br>im Mittel | $C_{10}H_{10}N_2$<br>(Anderson) |
|-----------|----------------|-----------------------|---------------------------------|
| C . . . . | 76·92          | 76·87                 | 75·94                           |
| H . . . . | 5·13           | 5·18                  | 6·32                            |
| N . . . . | 17·95          | 17·95                 | 17·74                           |

Trotz dieser Differenzen in der Zusammensetzung ist unser Körper bestimmt identisch mit dem Anderson'schen Dipyridin, weil nicht nur die äusseren Eigenschaften vollkommen übereinstimmen, sondern auch unser Product die von Anderson als charakteristisch beschriebenen Farbenreactionen mit Ferrocyankalium gibt, und weil auch bei genauer Einhaltung der Darstellungsmethode von Anderson eine Verbindung resultirt, welche nach unserer Methode gereinigt, bei der Verbrennung die von uns angegebenen Werthe liefert.

Ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_8N_2$  wurde jüngst von Skraup und Vortmann<sup>1</sup> aus der durch Oxydation des Phenantrolins entstehenden Dipyridyldicarbonsäure ( $C_{12}H_8N_2O_4$ ) durch Destillation mit Ätzkalk erhalten, und mit dem Namen „Dipyridyl“ bezeichnet.

Das Dipyridyl ist eine bei 287—289° siedende Flüssigkeit und stellt ein Isomeres des in Rede stehenden Productes dar.

Unter den Producten der Einwirkung von Natrium auf das Pyridin fanden wir auch, wie später erwähnt werden wird, einen nach der Formel von Anderson ( $C_{10}H_{10}N_2$ ) zusammengesetzten Körper; mit Rücksicht hierauf, und um das Isomerieverhältniss mit dem Dipyridyl auszudrücken, müssen wir eine Namensänderung mit dem von Anderson entdeckten Dipyridin vor-

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chem. III. 570.

nehmen und wollen es fortab, mit Rücksicht auf die Ergebnisse der später zu beschreibenden Oxydationsversuche als

### $\gamma$ -Dipyridyl

bezeichnen.

Der Grund, warum Anderson zu niedrige Zahlen gefunden hat, kann auch in dem Umstande liegen, dass das Dipyridyl mit grosser Begierde Wasser aufnimmt; eine Eigenschaft, welche Anderson nicht erwähnt.

Lässt man die frisch destillirte Substanz an der Luft liegen, so nimmt das Gewicht zu, und die fettglänzenden Krystalltafeln werden trüb. Wird von einer solchen Substanz der Schmelzpunkt genommen, so findet man je nach der Dauer des Liegens die Schmelztemperaturen zu 107, 104, 96° und als niedrigste 73° C.

Der Schmelzpunkt von 73° C. kommt dem aus Wasser umkrystallisirten Dipyridyl zu, welches, wie die Analyse zeigt, als Hydrat der Base zu betrachten ist.

Das aus Wasser umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Präparat (Schmelzpunkt 73°) ergab:

- I. 0·2715 Grm. Substanz gaben 0·6275 CO<sub>2</sub> und 0·1538H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2354 Grm. „ „ 31·2 CC. Stickstoff bei 22·8° C.  
 und 734·3 Mm.

In 100 Theilen:

|             |       | $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
|-------------|-------|---|
| C . . . . . | 63·04 | 62·50   |
| H . . . . . | 6·37  | 6·25  |
| N . . . . . | 14·43 | 14·58   |

Zur Controle haben wir eine fein zerriebene und gewogene Quantität von  $\gamma$ -Dipyridyl (Schmelzpunkt 114°) unter eine Glocke neben ein Schälchen, in welchem einige Tropfen Wasser enthalten waren, gestellt. Durch häufiges Wägen konnten wir die Schnelligkeit, mit der die Wasseranziehung erfolgte, constatiren.

Nach einigen Stunden wurde das Gewicht constant, und zwar nahmen:

- 1·0812 Grm. Dipyridyl in 10 Stunden 0·2484 Grm. Wasser auf:  
 Die Zunahme für 100 Theile beträgt:

|                            |       | Berechnet |
|----------------------------|-------|-----------|
| H <sub>2</sub> O . . . . . | 22·97 | 23·07     |

Als die Gewichtskonstanz eingetreten war, wurde der Schmelzpunkt bestimmt, und ebenfalls zu  $73^{\circ}$  C. gefunden.

Das Hydrat des Dipyridyls verliert das Wasser bei  $100^{\circ}$  wobei spurweise Verflüchtigung der Substanz eintritt, nicht vollständig, dasselbe wird erst beim Destilliren abgegeben.

Anderson's Präparat war, wie schon der Schmelzpunkt ( $108^{\circ}$  C.) zeigt, theilweise in das Hydrat übergegangen, daher fand er auch den Kohlenstoffgehalt zu niedrig.

Die Richtigkeit der gegebenen Formel des  $\gamma$ -Dipyridyls haben wir durch die Untersuchung einer Reihe von Salzen desselben erhärtet. Die Salze sind, soweit wir sie untersucht haben, sämmtlich leicht löslich, besitzen saure Reaction und zeichnen sich durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit aus.

Salzsaures  $\gamma$ -Dipyridyl. Ist in Wasser sehr leicht löslich, und scheidet sich nur aus sehr concentrirten Lösungen der Base in Salzsäure in grossen, farblosen, durchsichtigen Säulen ab. Durch langsames Verdunsten einer wässerigen Lösung des Salzes im Vacuum kann man Krystalle erhalten, welche oft die Länge eines Centimeters erreichen. Die folgenden Angaben über die krystallographischen Verhältnisse der Verbindung verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Brezina.

Krystallsystem: Monoklin,

Elemente:  $a : b : c = 1.0641 : 1 : 0.5954$

$\gamma = 112^{\circ} 33.8$

Formen:  $a$  (100)  $b$  (010)  $c$  (001)  $m$  (110)  $p$  (111),

Spaltbarkeit: Ausgezeichnet  $c$  (001).

Winkel:

| Flächen |             | Messung          | Rechnung         |
|---------|-------------|------------------|------------------|
| $am$    | (100) (110) | $44^{\circ} 34'$ | $44^{\circ} 30'$ |
| $ac$    | (100) (001) | 67 35            | 67 26            |
| $mp$    | (110) (111) | 42 12            | 42 16            |
| $pc$    | (111) (001) | 31 47            | 31 51            |

Optische Orientirung: Bisectrix in der Symmetrieebene,  
Axenebene dazu senkrecht,

$$\text{Schema: } (100) \text{ c}\bar{a} = 67^\circ 26' + ((6^\circ 27'))_{Na}$$

$$((AB))_{Na} = 82^\circ 18', \rho < v.$$

Die Analyse der krystallwasserfreien, bei  $100^\circ$  getrockneten  
Substanz, ergab:

- I. 0.3459 Grm. Substanz gaben 0.4325 Grm. Chlorsilber  
II. 0.3742 " " " 0.7250 "  $\text{CO}_2$  und 0.1555  
Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Zu 100 Theilen:

|                          | I     | II    | $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 + 2\text{HCl}$ |
|--------------------------|-------|-------|---|
| C <sub>1</sub> . . . . . | —     | 52.83 | 52.40   |
| H . . . . .              | —     | 4.61  | 4.36  |
| Cl . . . . .             | 30.87 | —     | 31.00   |

Das salzsaure Dipyridyl ist besonders ausgezeichnet durch  
seine Fähigkeit, mit vielen Metallchloriden, wie Zink, Queck-  
silber-, Platin-, Gold-, Zinnchlorid und Chlörür Doppelverbindungen  
einzugehen. Die Verbindungen entstehen beim Zusammenbringen  
der Lösungen des salzsauren Dipyridyls und des Metallchlorides  
bei Gegenwart von Salzsäure und scheiden sich meist, ihrer  
Schwerlöslichkeit halber, prächtig krystallisirt aus der Flüssig-  
keit ab. Wir haben von diesen Verbindungen nur die Platin- und  
Quecksilberdoppelverbindung eingehend untersucht.

Salzsaures  $\gamma$ -Dipyridyl-Quecksilberchlorid. Diese Verbin-  
dung wird besonders schön erhalten, wenn die krystallinische  
Abscheidung, welche auf Zugabe einer Lösung von Quecksilber-  
chlorid zu der des Dipyridyls in verdünnter Salzsäure erfolgt,  
nach Entfernung der Mutterlaugen in mässig concentrirter Salz-  
säure gelöst wird und die Flüssigkeit an der Luft verdunstet.

Es bilden sich dann Tafeln und Blätter von beträchtlicher  
Grösse, welche vollkommen farblos sind, und einen starken Glas-  
glanz besitzen. Durch Wasser werden die Krystalle opak. Die  
krystallographische von Herrn Dr. Brezina vorgenommene Unter-  
suchung ergab:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente:  $a : b : c = 0.6730 : 1 : 0.3410$ ;  $\gamma = 91^\circ 3.1$

Formen:  $b(010)$   $c(001)$   $d(101)$   $e(201)$   $m(110)$   $p(131)$   $q(\bar{4}92)$

Spaltbarkeit: Ausgezeichnet  $c(001)$ .

Winkel:

| Flächen     |                       | Rechnung        | Messung         |
|-------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| $b m$       | (010) (110)           | $56^{\circ} 4'$ | $56^{\circ} 4'$ |
| $b p$       | (010) (131)           | 47 50           | 47 47           |
| $b q$       | (010) ( $\bar{4}92$ ) | 42 36           | 42 35           |
| $c d$       | (001) (101)           | 26 39           | 26 40           |
| $c e$       | (001) ( $\bar{2}01$ ) | 45 55           | 45 54           |
| $m c$       | (110) (001)           | 89 8            | 89 7            |
| $\bar{m} e$ | (110) ( $\bar{2}01$ ) | 54 11           | 54 11           |

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene, Bisectrix nahe senkrecht zu  $c(001)$ , Schema (100)  $\beta_a = 89^{\circ}$  ca.  $((AB))_{Na} = 74^{\circ}$ .

Die Quecksilberverbindung enthält kein Krystallwasser und gab bei der Analyse:

I. 0.4167 Grm. Substanz gaben 0.1939 Grm. Schwefelquecksilber.

II. 0.3911 Grm. Substanz gaben 0.4530 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

|              | I     | II    | $\underbrace{C_{10}H_8N_2 + 2HCl + HgCl_2}$ |
|--------------|-------|-------|---|
| Hg . . . . . | 40.12 | —     | 40.00                                       |
| Cl . . . . . | —     | 28.65 | 28.40                                       |

Platindoppelverbindung des  $\gamma$ -Dipyridyls. Dasselbe ist eine in kaltem und heissem Wasser nahezu unlösliche Substanz, und scheidet sich in Form eines lichtgelben krystallinischen Niederschlages beim Zusammenbringen heisser Lösungen von Platinchlorid und Dipyridyl in Salzsäure beim Abkühlen ab. Wasser zerlegt die Verbindung nicht. Das Doppelsalz erscheint nach dem Waschen und Trocknen unter dem Mikroskope betrachtet als ein Haufwerk von feinen Krystallsplittern, deren Form nicht bestimmt

werden konnte. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung gab:

- I. 0·3405 Grm. Substanz gaben 0·1178 Grm. Platin.
- II. 0·3167 „ „ „ 0·4897 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

|              | I     | II    | $\underbrace{C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4}$ |
|--------------|-------|-------|---|
| Pt . . . . . | 34·59 | —     | 34·38                                       |
| Cl . . . . . | —     | 38·27 | 37·67                                       |

Salpetersaures  $\gamma$ -Dipyridyl. Aus der Lösung der Base in heisser, nicht zu verdünnter Salpetersäure scheidet sich beim Abkühlen die Verbindung in farblosen, stark glänzenden, prismatischen Nadeln ab, welche in Wasser erst beim Erhitzen löslich sind. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Salz beim langsamen Verdunsten, in grossen, wasserhellen, langen Prismen, deren krystallographische Untersuchung von Herrn Dr. Brezina vorgenommen wurde. Seine Angaben sind:

- Krystallsystem: Rhombisch.
- Elemente:  $a : b : c = 0·8411 : 1 : 0·3975$ .
- Formen:  $b(010) m(110) p(133)$ .
- Winkel:

| Flächen |             | Messung | Rechnung |
|---------|-------------|---------|----------|
| $b m$   | (010) (110) | 49°36   | —        |
| $b p$   | (010) (133) | 68 34   | —        |
| $m p$   | (110) (133) | 69 45   | 69°45    |

Optische Orientirung: Axenebene (010), Bisectrix  $c$ .  
 Schema  $(c\bar{b}a)$ ;  $\rho < v$ ,  $((AB))_{Na} = 75^\circ$ .

Das salpetersaure  $\gamma$ -Dipyridyl krystallisirt ohne Wasser. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0·4127 Grm. Substanz gaben 0·6437 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1388 Grm. H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2111 Grm. Substanz gaben 37·7 CC. Stickstoff bei 23° und 751·6 Mm.

In 100 Theilen:

|        | I     | II    | $\underbrace{C_{10}H_8N_2 + 2NH_3}_3$ |
|--------|-------|-------|---------------------------------------|
| C..... | 42·53 | —     | 42·55                                 |
| H..... | 3·73  | —     | 3·54                                  |
| N..... | —     | 19·90 | 19·85                                 |

Anderson beschreibt das salpetersaure Dipyridyl als eine gelblich gefärbte, zersetzliche Verbindung. Diese Angaben fanden wir nur bestätigt, im Falle das Salz aus unvollkommen gereinigtem Material dargestellt war. Das reine Salz ist farblos, ziemlich beständig und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, ziemlich hoch erhitzt werden. Es schmilzt bei 256° C. (uncorr.).

Schwefelsaures  $\gamma$ -Dipyridyl. Krystallisirt nur äusserst schwierig aus der mit einem ganz geringen Überschuss an Schwefelsäure versetzten, sehr concentrirten, wässerigen Lösung. Durch Waschen mit kaltem Alkohol, in welchem das Salz nahezu unlöslich ist, kann der Säureüberschuss entfernt werden. Von Neuem gelöst und mit Alkohol gefällt, bildet das Product farblose, anscheinend monokline Prismen, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·2634 Grm. Substanz gaben 0·4547 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0983 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·5865 Grm. Substanz gaben 0·5393 Ba SO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

|                       | I     | II    | $\underbrace{C_{10}H_8N_2 + SH_2O_4}_3$ |
|-----------------------|-------|-------|---|
| C.....                | 47·08 | —     | 47·25                                   |
| H.....                | 4·14  | —     | 3·93                                    |
| SO <sub>3</sub> ..... | —     | 31·57 | 31·49                                   |

Die Wasserbestimmungen ergaben:

I. 0·6799 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0934 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·4561 „ „ „ „ „ „ 0·0642 „ „

In 100 Theilen:

|                       | I     | II    | $\underbrace{C_{10}H_8N_2 + SH_2O_4 + 2H_2O}_3$ |
|-----------------------|-------|-------|---|
| H <sub>2</sub> O..... | 13·73 | 14·01 | 12·41   |

Um Anhaltspunkte zu gewinnen, in welcher Weise die Bildung des Dipyridyls aus zwei Molekülen Pyridin unter Wasserstoffaustritt erfolgt, haben wir die nachfolgenden Versuche unternommen.

### Einwirkung von Jodmethyl.

Die Vereinigung der beiden Körper erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man bewerkstelligt sie am besten, wenn das mit Methylalkohol befeuchtete Dipyridyl mit einem Überschuss von reinem (farblosen) Jodmethyl zusammengebracht wird. Fast momentan erfolgt eine ziemliche Wärmeentwicklung und tritt die Bildung von hyacinthrothen Krystallen ein. Man vollendet die Reaction durch gelindes Erwärmen. Nach dem Verdunsten des Alkohols und des Jodids behält man das in Wasser leicht lösliche Additionsproduct zurück. Es scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in prachtvollen, gelbrothen, stark glänzenden, grossen Krystallen ab. (Wir erhielten Krystalle im Gewichte bis zu 4 Grm.) Herr Dr. Brezina hat über die krystallographischen Verhältnisse folgendes ermittelt:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente (soweit bestimmbar):  $a : b : c = 1.7090 : 1 : x$ ;  
 $\gamma = 95^\circ 37' 8$ .

Formen:  $c(001)$   $m(110)$ .

Winkel:

| Flächen |                             | Messung | Rechnung |
|---------|-----------------------------|---------|----------|
| $m m'$  | (110) ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) | 119° 5  | —        |
| $m c$   | (110) (001)                 | 92 51   | —        |

Die Analyse der krystallwasserfreien, bei 100° C. im Wasserstoffstrome getrockneten Verbindung lieferte Zahlen, welche beweisen, dass das Dipyridyl zwei Moleküle Jodmethyl addirt.:

I. 0.3411 Grm. Substanz gaben 0.4158 Grm. CO<sub>2</sub> und 0.1018 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0.5667 Grm. Substanz gaben 0.6056 Jodsilber:

III. 0.5495 Grm. Substanz gaben 30.2 CC. Stickstoff bei 19° und 744.9 Mm.

| In 100 Theilen: |       |       |      |                         |
|-----------------|-------|-------|------|-------------------------|
|                 | I     | II    | III  | $C_{10}H_8N_2 + 2CH_3J$ |
| C . . . .       | 33·13 | —     | —    | 32·72                   |
| H . . . .       | 3·31  | —     | —    | 3·18                    |
| J . . . .       | —     | 57·75 | —    | 57·72                   |
| N . . . .       | —     | —     | 6·20 | 6·36                    |

Aus dem ziemlich beständigen Dimethyldipyridyljodid lässt sich die zugehörige Base nicht abscheiden.

Bei Zusatz von Kalilauge oder Silberoxyd zur Lösung der Jodverbindung nimmt dieselbe eine intensiv blaue Farbe an, welche bei weiterer Zugabe von Kali in violett übergeht und schliesslich unter Abscheidung von dunklen, humösen Flocken eine Missfarbe annimmt.

Anderson hat ein in der beschriebenen Verbindung analoges Additionsproduct mit Jodäthyl dargestellt und beschreibt dasselbe als eine farblose krystallinische Masse, wenn dieselbe bei der Darstellung vor Luftzutritt geschützt wurde. Die Methylverbindung konnten wir immer nur mit der beschriebenen Farbe erhalten, obwohl wir die Darstellung bei Luftabschluss und mit tadellos reinen Materialien ausgeführt haben.

Aus dem Resultate der Versuche lässt sich der Schluss ziehen, dass das  $\gamma$ -Dipyridyl den Charakter einer tertiären Diaminbase besitzt.

### Oxydation des $\gamma$ -Dipyridyl.

Anderson hebt die Widerstandsfähigkeit seines Dipyridyls gegen Oxydationsmittel hervor.

Wir haben einerseits um diese Angabe zu controliren, anderseits um weitere, für die Beurtheilung der Natur des Dipyridyls wichtige Thatsachen zu sammeln, die Oxydationsversuche wiederholt. In der That ist die Substanz nur schwierig angreifbar, leicht jedoch wird es in der Form des schwefelsauren Salzes von übermangansaurem Kali oxydirt. Die zweckmässigsten Verhältnisse um eine gute Ausbeute zu erzielen sind:

10 Grm. reines Dipyridyl werden in 1 Liter Wasser, welchem so viel Schwefelsäure als zur Bildung des schwefelsauren Salzes erforderlich ist, zugesetzt worden, gelöst. Dann wird in die fast zum

Sieden erhitzte Flüssigkeit allmählig eine Lösung von 40 Grm. übermangansaurem Kali in 1 Liter Wasser eingetragen.

Anfänglich erfolgt die Einwirkung sehr träge; späterhin tritt Aufschäumen ein, das Oxydationsmittel wird rasch verbraucht; schliesslich verlangsamt sich die Reaction wieder, so dass man, um die letzten Mengen des übermangansauren Kalis zu zerstören, ziemlich lange kochen muss.

Aus der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit kann die entstandene Säure leicht erhalten werden, wenn man die zur theilweisen Bildung von saurem, schwefelsaurem Kali noch fehlende Menge Schwefelsäure zusetzt, zur Trockene eindampft, und mit 96% Alkohol in der Siedhitze extrahirt.

Nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibt eine reichliche Menge einer schwach röthlich gefärbten Krystallmasse, die zur weiteren Reinigung in Wasser gelöst und mit essigsauerm Kupfer in der Siedhitze gefällt wird. Das Kupfersalz liefert nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die freie Säure, welche noch mit geringen Quantitäten von  $\gamma$ -Dipyridyl, das sich der Oxydation entzogen hat, verunreinigt ist. Durch Waschen mit kaltem Alkohol kann dieses leicht entfernt werden. Endlich wurde die Säure nochmals in Wasser gelöst und mit Thierkohle in der Hitze entfärbt. Sie wurde dann nach dem Abdampfen als eine rein weisse Krystallmasse erhalten, welche schon dem äusseren Ansehen nach, sowie nach ihrem sonstigen Verhalten als Isonicotinsäure zu erkennen war. Der Schmelzpunkt der Säure, welcher zu 307° C. gefunden wurde, bestätigte diese Annahme, welche durch die Analyse der Säure, und die Untersuchung des Platindoppelsalzes ausser Zweifel gebracht wurde. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

0.2534 Grm. Substanz gaben 0.5430 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0.0919 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

|             |       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ |
|-------------|-------|-----------------------------------|
| C . . . . . | 58.44 | 58.53                             |
| H . . . . . | 4.02  | 4.06                              |

Das Platindoppelsalz, welches aus einem Theile der Säure dargestellt und unter den schon bekannten Bedingungen krystallisirt wurde, ergab bei dem von Dr. Brezina vorgenommenen

krystallographischen Vergleich mit dem seinerzeit dargestellten Doppelsalze

|                    |                       | Messung der neu<br>dargestellten Verbindung | Rechnung,<br>alte Angabe |
|--------------------|-----------------------|---|--------------------------|
| <i>c f</i> . . . . | (001) (101)           | 30° 53                                      | 30° 40                   |
| <i>m c</i> . . . . | (110) (001)           | 68 40                                       | 69 1                     |
| <i>c p</i> . . . . | (001) ( $\bar{1}11$ ) | 80 53                                       | 80 42                    |

Diese Angaben beweisen ebenfalls die Identität der aus dem Dipyridyl gewonnenen Säure mit Isonicotinsäure.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

I. 0·5426 Grm. Substanz verloren bei 105°, 0·0289 Grm. H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

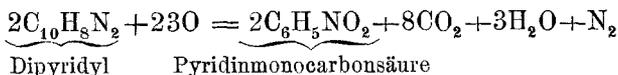
|                            | I    | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
|----------------------------|------|---|
| H <sub>2</sub> O . . . . . | 5·32 | 5·20  |

II. 0·5137 Grm. Substanz gaben 0·1528 Grm. Platin.

III. 0·2337 „ „ „ 0·3082 „ Chlorsilber.

|              | II    | III   | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$ |
|--------------|-------|-------|--|
| Pt . . . . . | 29·74 | —     | 29·66  |
| Cl . . . . . | —     | 32·63 | 32·50  |

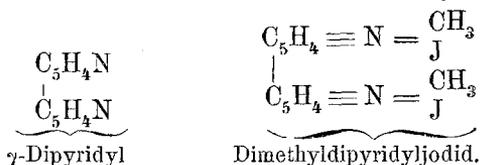
Die Isonicotinsäure entsteht aus dem  $\gamma$ -Dipyridyl ziemlich glatt, neben ihr konnte nur die Entwicklung von Kohlensäure, die spurenweise Bildung von Salpetersäure und das Auftreten von Stickstoff beobachtet werden. Das Mengenverhältniss des in Anwendung gebrachten übermangansauren Kalis war nahezu entsprechend der Gleichung



gewählt.

Nach den Resultaten, welche bei der Einwirkung von Jodmethyl und bei der Oxydation erhalten wurden, scheint die Annahme zulässig, dass das  $\gamma$  Dipyridyl aus zwei Mol. Pyridin in der Art entstanden ist, dass aus je einem Mol. desselben ein Wasserstoffatom verdrängt wurde und Vereinigung der beiden, nunmehr

einwerthigen Reste, an den Stellen stattgefunden hat, an welchen der Wasserstoffaustritt erfolgt ist. Diese Verhältnisse können durch die nachstehenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden.



Da das Pyridin selbst eine Anzahl von hydrirten Derivaten liefern kann, so sind wohl auch von einem in der angegebenen Weise constituirten Körper eine Reihe wasserstoffreicherer Producte zu gewärtigen.

in der That erhält man bei der

### Einwirkung von Wasserstoff auf $\gamma$ -Dipyridyl

ein interessantes Hydroproduct.

Bemerkenswerth ist, wie ungleichartig die Einwirkung des aus verschiedenen Materialien entwickelten Wasserstoffes erfolgt.

Jodwasserstoff und Phosphor ist selbst bei hoher Temperatur ( $180^\circ$ ) ohne Wirkung.

Natriumamalgam wirkt auf die wässrige Lösung des Dipyridyls ein, färbt die Flüssigkeit grün, entfärbt sie beim langen Erhitzen, entwickelt schliesslich Ammoniak (Methylamin) und verwandelt die Base in eine braune, nicht zu reinigende, luftempfindliche syrupöse Masse.

Aluminium und Salzsäure färbt die Lösung des  $\gamma$ -Dipyridyls blau, entfärbt sie wieder, und erzeugt ein gelbbraunes, harziges Product.

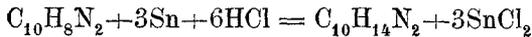
Zinn und Salzsäure hingegen liefern glatt und ohne Bildung von Nebenproducten ein sechsfach hydrirtes, mit dem Nicotin isomeres Product, welches wir mit dem Namen

### Isonicotin

bezeichnen wollen, und dessen Darstellung wir auf folgende Weise vorgenommen haben:

25 Grm.  $\gamma$ -Dipyridyl wurden in circa 500 Grm. concentrirter Salzsäure<sup>1</sup> gelöst, und in die Lösung die der Gleichung

<sup>1</sup> Die Reaction geht nur bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure glatt vor sich.



nahezu entsprechende Menge von 45 Grm. Zinn eingetragen und gelinde erwärmt (40—50°). Die Lösung nimmt eine lichtgelbe Farbe an und entwickelt fast keinen Wasserstoff.

In dem Maasse, als die Auflösung des Zinns erfolgt, scheidet sich ein lichtgelb gefärbtes Zinnsalz ab, welches im weiteren Verlaufe der Reaction wieder gelöst wird.

Gegen das Ende muss die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten werden, bis alles Zinn gelöst ist. Hierauf wird die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt und dann der in Wasser gelöste Rückstand mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn hinterlässt zur Trockene gebracht eine sehr zerfliessliche weisse, krystallinische Salzmasse, welche, in wenig Wasser gelöst, mit einem Überschusse concentrirter Kalilauge versetzt, ein in der Lauge kaum lösliches Öl abscheidet.

Durch öfteres Ausschütteln mit grösseren Mengen Äther bringt man das hierin ziemlich leicht lösliche Isonicotin vollständig in Lösung.

Die ätherischen Auszüge liefern nach dem Abdestilliren des Äthers einen schwach gelblich gefärbten Syrup, welcher im luftleeren Raume über Schwefelsäure nach einiger Zeit zu einem weissen, krystallinischen Kuchen erstarrt. Völlig rein wird die Substanz, wenn sie noch im Vacuum (in einer Retorte) bei circa 150° getrocknet und dann destillirt wird. Die Destillation muss, weil die Base sich sonst theilweise zersetzt, im Wasserstoffstrom vorgenommen werden.

So gereinigt, erhält man beim Destilliren ein farbloses Öl, welches nach dem Abkühlen zu einer weissen, in feinen Nadeln krystallisirenden Substanz erstarrt, die sich namentlich in geschmolzenem Zustande bei Berührung mit Luft bald gelb färbt.

Das Isonicotin ist äusserst hygroskopisch, zieht mit grosser Begierde fast das Doppelte seines Gewichtes Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. Es gibt das Wasser nur beim langen Stehen über Ätzkali theilweise, vollständig aber erst beim längeren Erhitzen im luftleeren Raume ab. Es ist in Wasser, Alkohol, Holzgeist zerfliesslich und löst sich leicht in Äther, Ligroin, Benzol und dergl.

Das Isonicotin besitzt eine stark alkalische Reaction und wirkt ätzend auf die Haut, wie ein Alkali. Es ist im reinsten Zustande nahezu geruchlos, in gelinder Wärme verbreitet es einen sehr schwachen Geruch, welcher an den des käuflichen Opiums erinnert. Beim Erhitzen gibt es einen stechenden Dampf. Der Geschmack ist laugenhaft, kratzend. Der Schmelzpunkt der wasserfreien, destillirten Verbindung wurde zu  $78^{\circ}$  C. (uncorr.) gefunden. Der Siedepunkt liegt weit über  $260^{\circ}$ , er konnte sowie die Dampfdichte wegen der Zersetzlichkeit bei hoher Temperatur nicht genau ermittelt werden.

Die Analyse des frisch destillirten, von Feuchtigkeit vollkommen freien Präparats ergab die mit der Formel  $C_{10}H_{14}N_2$  übereinstimmenden Werthe.

- I. 0·2191 Grm. Substanz gaben 0·5947 Grm.  $CO_2$  und 0·1654 Grm.  $H_2O$ .  
 II. 0·1850 Grm. Substanz gaben 0·5000 Grm.  $CO_2$  und 0·1426 Grm.  $H_2O$ .  
 III. 0·1726 Grm. Substanz gaben 26·3 CC. Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 749·2 Mm.

In 100 Theilen:

|         | I     | II    | III   | $C_{10}H_{14}N_2$ |
|---------|-------|-------|-------|-------------------|
| C ..... | 74·02 | 73·71 | —     | 74·07             |
| H ..... | 8·39  | 8·56  | —     | 8·64              |
| N ..... | —     | —     | 17·34 | 17·29             |

Die Formel haben wir durch die Untersuchung einiger Verbindungen bestätigt. Die Salze des Isonicotins sind zerfliesslich und krystallisiren nur schwierig aus den concentrirtesten Lösungen. Wir haben, um keinen zu grossen Verlust zu erleiden, nur das salpetersaure Isonicotin untersucht. Sättigt man die wässrige Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure genau ab und gibt dann noch die gleiche Menge der verbrauchten Säure zu, so krystallisirt nach dem Eindampfen bis zur Consistenz eines dünnen Syrups nach einigem Stehen im Vacuum das Salz in breiten, anscheinend prismatischen Nadeln, welche farblos und in Wasser ungemein leicht löslich sind, von Alkohol aber

kaum aufgenommen werden. Wir haben die von der Lauge befreite Substanz nochmals in einer kleinen Quantität Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt.

Die Analyse der wasserfreien bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3070 Grm. Substanz gaben 0·4681 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1622 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·1851 Grm. Substanz gaben 32·5 CC. Stickstoff bei 21° C. und 735·1 Mm.

In 100 Theilen:

|         | I     | II    | $\underbrace{C_{10}H_{14}N_2 + 2NHO_3}$ |
|---------|-------|-------|---|
| C ..... | 41·58 | —     | 41·66                                   |
| H.....  | 5·87  | —     | 5·55                                    |
| N.....  | —     | 19·31 | 19·44                                   |

Weitaus weniger löslich und leichter zu gewinnen sind die Doppelverbindungen, welche das ebenfalls leicht lösliche salzsaure Isonicotin liefert; wir haben von diesen Verbindungen die Platin- und Quecksilberverbindung dargestellt.

Platindoppelverbindung des salzsauren Isonicotins. Krystallisiert in schönen, glänzenden, lichtorangefelben Blättern aus einer mit Platinchlorid versetzten heissen Lösung der Base in einer grossen Menge ziemlich concentrirter Salzsäure. Die Analyse der aus siedender Salzsäure umkrystallisirten Verbindung (bei 105° getrocknet) ergab:

I. 0·2873 Grm. Substanz ergaben 0·2228 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0777 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·4623 Grm. Substanz gaben 0·1578 Grm. Platin.

III. 0·2430 „ „ „ 0·3689 „ Chlorsilber.

IV. 0·4040 „ „ „ 18·3 CC. Stickstoff bei 21° und 741·9 Mm.

In 100 Theilen:

|       | I     | II    | III   | IV   | $\underbrace{C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4}$ |
|-------|-------|-------|-------|------|--|
| C ..  | 21·10 | —     | —     | —    | 21·00  |
| H ..  | 3·00  | —     | —     | —    | 2·80   |
| Pt .  | —     | 34·13 | —     | —    | 34·02  |
| N ..  | —     | —     | —     | 5·10 | 4·90   |
| Cl .. | —     | —     | 37·55 | —    | 37·27  |

Die lufttrockene Verbindung scheint 1 Molekül Wasser zu enthalten, wie die bei 105° ausgeführten Bestimmungen zeigen.

- I. 0.4816 Grm. Substanz verloren bei 105° 0.0193 Grm. H<sub>2</sub>O.
- II. 0.5447 " " " " 105° 0.0219 " "

In 100 Theilen:

|                            |      |      |   |
|----------------------------|------|------|---|
|                            | I    | II   | <u>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>+2HCl+PtCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O</u> |
| H <sub>2</sub> O . . . . . | 4.00 | 4.02 | 3.09  |

Salzsaures Isonicotin-Quecksilberchlorid. Diese Verbindung scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure, welche mit Quecksilberchlorid versetzt wurde, in farblosen, breiten Blättern ab.<sup>1</sup> Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich leicht und ohne Zersetzung zu erleiden löslich. Besonders schön krystallisirt kann die Substanz erhalten werden, wenn die Lösung der ersten Ausscheidung in Wasser, welcher einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, allmählig über Schwefelsäure verdunsten gelassen wird. Die krystallographische von Herrn Dr. Brezina vorgenommene Untersuchung ergab:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente:  $a : b : c = 5.1341 : 1 : 2.1155 ; \gamma = 97^\circ 40.3.$

Formen  $a(100) b(010) d(\bar{1}01) p(111) q(\bar{1}11) r(\bar{5}11).$

| Flächen    |                                 | Messung | Rechnung |
|------------|---------------------------------|---------|----------|
| $ap$       | (100) (111)                     | 76°46   | 76°46    |
| $\bar{a}q$ | ( $\bar{1}00$ ) ( $\bar{1}11$ ) | 83 12   | 83 9     |
| $\bar{a}r$ | ( $\bar{1}00$ ) ( $\bar{5}11$ ) | 50 27   | 50 17    |
| $bq$       | (010) ( $\bar{1}11$ )           | 26 11   | 26 9     |

<sup>1</sup> Hat man zur Darstellung ein schon gelblich gewordenes Präparat genommen, so scheiden sich die Krystalle bräunlich gefärbt ab, können aber durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

Optische Orientirung: Axenebene zur Symmetrieebene senkrecht, Schema (100)<sub>ac</sub> = ((30°))<sub>na</sub>.

Die Analyse der krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Verbindung ergab Werthe, welche auf die Formel  $2C_{10}H_{14}N_2 + 4HCl + 3HgCl_2$  stimmen.

I. 0.6932 Grm. Substanz gaben 0.7712 Grm. AgCl und 0.3187 Grm. Hg.

II. 0.6403 Grm. Substanz gaben 0.3468 Grm. Schwefelquecksilber.

In 100 Theilen:

|              | I     | II    | $2C_{10}H_{14}N_2 + 4HCl + 3HgCl_2$ |
|--------------|-------|-------|-------------------------------------|
| Cl . . . . . | 27.52 | —     | 27.67                               |
| Hg . . . . . | 45.97 | 46.69 | 46.76                               |

Die aus dem  $\gamma$ -Dipyridyl durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure entstehende mit dem Nicotin isomere Base verhält sich wie jenes gegen Jodmethyl und liefert bei der Oxydation mit Leichtigkeit die mit dem Oxydationsproduct des Nicotins isomere Isonicotinsäure.

### Einwirkung von Jodmethyl auf Isonicotin.

Stahlschmidt<sup>1</sup> hat zuerst gefunden, dass Nicotin beim Zusammenbringen mit Jodmethyl zwei Moleküle desselben aufnimmt. Wird dieses Jodid mit Isonicotin, welches mit Methylalkohol befeuchtet ist, in einem Rohre zusammengebracht, so färbt sich nach kurzer Zeit die Lösung unter Erwärmung gelb. Erhitzt man eine ganz kurze Zeit im Wasserbade, so ist die Reaction vollendet und man behält nach dem Verdunsten der Flüssigkeit das in Wasser äusserst leicht lösliche Product in gelben Krystallnadeln zurück, die von einer gelblichen, nicht krystallisirenden Masse eingeschlossen sind. Durch Abpressen wird letztere entfernt. Die Jodmethylverbindung wird dann durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt. Die Krystalle sind anfangs lichtgelb, nehmen aber nach einiger Zeit ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, eine durchsichtig bräun-

<sup>1</sup> Annal. d. Chem. 90, pag. 222.

lichgelbe Farbe an. Die Krystalle, welche durch langsames Abdunsten der Lösung in Methylalkohol gewonnen werden, sind anscheinend gut ausgebildet und wurden von Herrn Dr. Brezina mit folgenden Ergebnissen auf ihre Eigenschaften untersucht:

Die Krystalle sind monokline oder trikline Combinationen eines stumpfen Prisma's (110) mit der Basis (001) und den Kantenabstumpfungen ( $\bar{1}11$ ) und ( $\bar{1}01$ ); die Prismenflächen zeigen Zwillingsstreifung senkrecht zur aufrechten Kante; die beiden Flächen der Basis bilden miteinander Winkel bis zu  $5^\circ$ ; die gemessenen Winkel sind:

$$\begin{array}{l} m m' \dots (110) (\bar{1}\bar{1}0) \dots 44^\circ 54' \text{ bis } 48^\circ 1' \\ c m \dots (001) (110) \dots 54 \quad 12 \quad \text{„} \quad 67 \quad 20 \end{array}$$

Diese Schwankungen sind zu bedeutend, als dass für die Substanz verlässliche Elemente abgeleitet werden könnten.

Die Analyse der bei  $100^\circ$  im Wasserstoffstrome getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0.4391 Grm. Substanz gaben 0.5271 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0.1885 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0.3166 Grm. Substanz gaben 0.3338 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

|             | I     | II    | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{CH}_3\text{J}$ |
|-------------|-------|-------|---|
| C . . . . . | 32.73 | —     | 32.28   |
| H . . . . . | 4.77  | —     | 4.48  |
| J . . . . . | —     | 56.98 | 56.95   |

Aus der wässrigen Lösung des Dimethylisonicotinjodids lässt sich mit Silberoxyd die betreffende Ammoniumbase gewinnen. Die Lösung nimmt auf Zugabe des Oxydes, ohne dass eine Farbenwandlung eintritt, eine stark alkalische Reaction an, erleidet aber beim Eindampfen unter Braunfärbung Zersetzung. Wir haben die freie Base, sowie deren leichtlösliche Salze, Materialmangels halber, nicht näher untersuchen können.

### Oxydation des Isonicotins.

Obzwar das  $\gamma$ -Dipyridyl, aus welchem das Isonicotin gewonnen worden war, bei der Oxydation Isonicotinsäure liefert,

so war es doch von Wichtigkeit festzustellen, ob sich das Isonicotin hierbei in einer dem Nicotin analogen Weise verhält.

Eine Lösung von Isonicotin wird von übermangansaurem Kali leicht angegriffen, viel energischer aber findet die Einwirkung auf die mit Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung statt. Man erhält nach Beendigung der Reaction, welche für 2·5 Grm. Isonicotin einen Verbrauch von circa 22 Grm. übermangansaurem Kali erfordert, die Isonicotinsäure in der beim Dipyridyl beschriebenen Weise. Sie besass den Schmelzpunkt von 309° C., gab alle Reactionen derselben und wurde mit folgendem Resultate der Analyse unterworfen:

0·2539 Grm. Substanzgaben 0·5404 CO<sub>2</sub> und 0·0956 Grm. H<sub>2</sub>O

In 100 Theilen:

|                 | <u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></u> |
|-----------------|---|
| C . . . . 58·05 | 58·53   |
| H . . . . 4·18  | 4·06  |

Isonicotinsäure<sup>1</sup> entsteht aus dem Isonicotin sehr glatt und ohne Bildung von Nebenproducten.

Cahours und Étard<sup>2</sup> erhielten aus dem Nicotin durch Behandlung desselben mit Ferridcyanalium in alkalischer Lösung einen als Isodipyridin (C<sub>10</sub> H<sub>10</sub> N<sub>2</sub>) bezeichneten Körper. Wir haben dieselbe Reaction auch mit dem Isonicotin ausgeführt aber keine brauchbaren Resultate erhalten. Das Isonicotin wird zum Theil in ein schmieriges, nicht zu reinigendes Product verwandelt, grösstentheils aber unverändert wiedergewonnen.

Die Ähnlichkeit vieler Eigenschaften, der Parallelismus des chemischen Verhaltens von Nicotin und Isonicotin, welcher aus

<sup>1</sup> Es scheint fast als würde das Isonicotin zuweilen neben Nicotin vorkommen. Aus zwei Partien Nicotin, die ich seinerzeit oxydirt habe, erhielt ich neben Nicotinsäure eine sehr kleine Quantität einer höher schmelzenden Säure, obwohl die Analysen des Nicotins Zahlen lieferten, welche genau auf die Formel C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> stimmten. Aus den vor Kurzem mit den aufbewahrten Objecten vorgenommenen Reactionen ergab sich die Identität derselben mit Isonicotinsäure. Ein Theil des damals angewandten Nicotins, stammte aus unfermentirten Südtiroler Tabaksblättern. W.

<sup>2</sup> Compt. rend. 90, 275.

dem im Vorstehenden Mitgetheilten ersichtlich wird, lässt, wie wir glauben, wohl mit einiger Sicherheit den Schluss zu, dass das natürlich vorkommende Nicotin ein sechsfach hydrirtes Product eines der sechs, nach der gegenwärtigen Anschauungsweise möglichen Dipyridyle ist.

In welcher Weise die Anlagerung der sechs Wasserstoffatome aber erfolgt, ob sich dieselbe bloss in einem der Reste  $C_3H_4N$  —, welche das  $\gamma$ -Dipyridyl constituiren, oder in beiden vollzieht, darüber konnten bis jetzt wenigstens keine sicheren Anhaltspunkte gefunden werden. Eine spätere Untersuchung soll die Ermittlung dieses Verhältnisses zum Gegenstande haben.

Die Möglichkeit, dass die Anlagerung des Wasserstoffs in den sechs Dipyridylen in verschiedener Weise erfolgen kann, bedingt auch, dass eine ziemlich grosse Anzahl von Isomeren des Nicotins existiren können.

Das Dipyridyl von Skraup und Vortmann, von welchem bei der Oxydation die Bildung von Nicotinsäure zu erwarten ist, kann beim Hydriren vielleicht Nicotin oder ein dem Nicotin nach ähnlicheres Isomeres liefern.

Was schliesslich die physiologischen Wirkungen des Isonicotinsanbelangt, so hatte Herr Hofrath v. Brücke die grosse Güte, eine Reihe von Versuchen damit auszuführen, über deren Ergebnisse er in einem Schreiben an den Einen von uns, welches er zu veröffentlichen gütigst gestattete, Folgendes mittheilt:

„Aus der mir übergebenen Substanz wurde eine wässrige Lösung bereitet, welche im Cubikcentimeter 0.5 Grm. der Substanz enthielt. Von dieser Lösung wurde einem halbausgewachsenen Kaninchen (es wog 18 Stunden nach dem Tode 862 Grm.) ein Cubikcentimeter unter die Haut des Rückens gespritzt. Nach einiger Zeit wurde die Respiration sehr frequent, der Gang unsicher, so dass das Thier bald ausrutschte, bald sich trippelnd fortbewegte; später sass es unbeweglich und starb nach zwei Stunden und 12 Minuten unter einer einfachen Streckbewegung und ohne tetanischen Anfall.

Die Obduction zeigte, dass die Substanz eine tiefe Anätzung der Rückenmuskeln hervorgebracht hatte, so dass die dadurch

bewirkte Entzündung sich durch die ganze Dicke derselben erstreckte.

Von der gleichen Lösung war einem Frosche 0·2 CC. unter die Haut des Rückens gespritzt. Er verfiel in grosse Muskelschwäche und wurde im Verlaufe der Zeit ganz bewegungslos, so dass die äusseren Erscheinungen, abgesehen davon, dass sie langsamer eintraten, den Folgen einer Curarevergiftung ähnlich sahen. Aber die Ähnlichkeit war nur eine äusserliche, wie ich dies später begründen werde.

Von derselben Lösung war ferner einem Kaninchen etwas in den Conjunctivalsack gestrichen worden. Die Hornhaut wurde davon angeätzt und trübte sich.

Diese Versuche hatten gezeigt, dass die Lösung ein so starkes alkalisches Ätzmittel war, dass sie sich dadurch ungeeignet erwies zur Prüfung der narkotischen Wirkungen der Substanz.

Ich verdünnte desshalb die Lösung und neutralisirte sie so weit mit Salzsäure, dass sie zwar noch deutlich alkalisch reagirte, aber nicht mehr viel überschüssige Basis enthielt, wie der Rand des Fleckes auswies, den ein Tropfen auf rothem Lakmuspapier machte. Die Flüssigkeit enthielt im Cubikcentimeter nun noch 0·0669 Grm. der ursprünglichen Substanz.

Von dieser Lösung erhielt ein Kaninchen von 1223 Grm. Gewicht 1·5 CC. in die Jugularis eingespritzt. Anfangs schien es davon wenig afficirt, aber nach etwa 15 Minuten machte es einige krampfartige Bewegungen, zeigte frequentere Respiration und immer mehr und mehr Reflexerregbarkeit, so dass es bei Berührungen zusammenzuckte und seine Bewegungen zuckend und zitternd ausführte, ohne jedoch von einem tetanischen Anfalle heimgesucht zu werden. Die Respiration wurde so ausserordentlich frequent, dass die Athemzüge ebenso häufig, ja vorübergehend häufiger wurden als die Herzschläge. Die Erscheinungen steigerten sich bis etwa dreiviertel Stunden nach der Vergiftung, blieben eine Weile stationär, nahmen dann ab und verschwanden in einigen Stunden mehr und mehr.

Ein kleineres weisses, rothhäufiges Kaninchen von nur 750 Grm. Körpergewicht, zeigte sich von einer gleichen Dosis

auffallender Weise viel weniger afficirt. Es bekam nur vorübergehend frequente Respiration und gesteigerte Reflexerregbarkeit, die aber bald wieder verschwand.

Ein graues Kaninchen von 1643 Grm. Gewicht vertrug sogar eine Dosis von 2·6 CC. direct in die Vena jugularis injicirt. Es war davon zwar stärker afficirt, als das soeben genannte Kaninchen, aber weniger stark, als das früher erwähnte von der Dosis von nur 1·5 CC. afficirt worden war.

Bei dem Versuche, die Dosis auf 3 CC. der Flüssigkeit und darüber zu steigern, erlagen zwei Kaninchen auf dem Operationstische. Da bei den anderen Kaninchen die Vergiftungssymptome so spät eingetreten waren, so ist an einen Tod durch allgemeine Wirkung hier nicht zu denken. Wenn der Tod hier überhaupt dem Gifte als solchem zuzuschreiben war, so konnte er nur von einer directen Wirkung, vielleicht einer solchen auf das Herz hergeleitet werden, oder auf den Oxydationsprocess in den Lungen. Sämmtliche Versuche, welche mit der verdünnten Lösung an Kaninchen gemacht wurden, hat Prof. S. Exner mit mir angestellt.

Einem Frosche wurden 1·75 CC. der Flüssigkeit unter die Haut des Rückens injicirt. (Diese Zahlenangabe hat nur einen untergeordneten Werth; denn bei solchen Injectionen handelt es sich nicht darum, wieviel dem Frosche eingespritzt wird, sondern darum, wieviel er davon resorbirt.) Er verfiel nach einiger Zeit in mehr und mehr zunehmende Muskelschwäche, und setzte nach etwas mehr als einer Stunde schon einem Versuche ihm das Maul zu öffnen nur geringen Widerstand entgegen. Nach zwei Stunden war er vollständig bewegungs- und reflexlos, aber die Muskeln waren nicht nur direct, sondern auch von den Nervenstämmen aus erregbar, was zeigte, dass man es hier nicht mit einer der des Curare ähnlichen Wirkung zu thun hatte. Das Herz schlug noch, aber nur 16 Mal in der Minute. Das Herz eines anderen, erst seit einer Stunde in ähnlicher Weise vergifteten Frosches, der noch Reflexe und noch schwache willkürliche Bewegungen zeigte, schlug noch 28 Mal in der Minute. Eine gleiche Anzahl zeigte auch ein unvergifteter Frosch, ein anderer 30.

Ein Frosch, dem 1·5 CC. durch den Schlund eingespritzt wurden, ging in derselben Weise, aber langsamer zu Grunde.

Erst nach mehr als drei Stunden fand ich ihn vollkommen bewegungs- und reflexlos.

Es wurden Controllversuche gemacht, indem ich Fröschen statt der erwähnten Lösung eine Salmiaklösung injicierte, welche gleichfalls 0.0669 Grm. Trockensubstanz im Cubikcentimeter enthielt. Vier Frösche, denen diese Lösung unter die Haut des Rückens gespritzt wurde, gingen sämmtlich unter ähnlichen Erscheinungen und ebenso rasch wie die vorerwähnten Versuchsfrosche zu Grunde, gleichviel, ob die Chlorammoniumlösung ihre natürliche, schwach saure Reaction hatte, oder, ob sie durch Zusatz von etwas Ammoniak auf schwach alkalische Reaction gebracht war. Zwei Frösche, bei denen die Salmiaklösung in den Schlund eingespritzt war, liessen jeder, und zwar mehrere Stunden nach der Injection einen kurz dauernden tetanischen Anfall an sich beobachten. Zu einem solchen war es bei den mit Ihrer Substanz vergifteten Versuchsfroschen nie gekommen. Sie hatten zwar einige Male krampfhaftige Streckbewegungen gemacht, aber dieselben hatten bei der grossen Muskelschwäche nicht die Energie eines tetanischen Anfalles. Tetanische Anfälle in Folge von Wirkung von Ammoniaksalzen auf den Darmcanal hat C. G. Mitscherlich schon von mehr als vierzig Jahren an Kaninchen beobachtet. Der eine dieser Frösche wurde nach acht Stunden todt gefunden, der andere aber ist noch 24 Stunden nach der Injection am Leben und scheint auch erhalten zu bleiben. Dieser letztere hatte sechs Stunden nach der Einspritzung noch einen zweiten tetanischen Anfall.

Diese Gegenversuche zeigen, dass die an Fröschen gewonnenen Resultate nicht ohne Weiteres zu Schlüssen rücksichtlich der narkotischen Wirkungen der zu untersuchenden Substanz verwendet werden können. Andererseits aber haben die Erfahrungen an Kaninchen mit grosser Bestimmtheit gezeigt, dass die Substanz, wenn sie durch Neutralisation ihrer ätzenden Eigenschaft beraubt ist, kein heftig wirkendes Gift mehr genannt werden kann; namentlich mit dem Nicotin in dieser Beziehung nicht entfernt zu vergleichen ist. Der Grad der Giftigkeit kann erst durch grössere Versuchsreihen an verschiedenen Säugethieren festgestellt werden, welche Versuchsreihen sich auch auf die Folgen wiederholter Gaben, auf die sogenannte Summirung

der Wirkungen zu erstrecken haben. Man kann aber schon jetzt sagen, dass, wenn diese einmal gemacht sein werden, man mit Leichtigkeit die Wirkungen auf den Menschen wird studiren können.

---

### **Aufarbeitung des mit (F) bezeichneten Antheils.**

Das Wasser, welches zum Waschen des  $\gamma$  Dipyridyls (E) verwendet wurde, enthält sowie die abgesaugte Lauge eine in Wasser leicht lösliche Substanz. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther kann sie der Flüssigkeit entzogen werden, und bleibt nach dem Abdestilliren desselben als lichtgelb gefärbter Syrup zurück, welcher im Vacuum über Schwefelsäure nach einiger Zeit erstarrt.

In der krystallinischen, zerfliesslichen Masse ist, wie man sich leicht überzeugen kann, noch  $\gamma$ -Dipyridyl enthalten. Um dieses von dem zweiten Körper, welcher wie wir gleich bemerken wollen, Isonicotin ist, zu trennen, führt man mit diesem Theil nochmals die Trennung mittelst der Quecksilberdoppelsalze durch. Es gelingt leicht, die nur in verdünnter Salzsäure unzersetzt lösliche Doppelverbindung des  $\gamma$ -Dipyridyls von der bei weitem leichter löslichen des Isonicotins durch öfteres Umkrystallisiren zu trennen. Das leichter lösliche Salz liefert nach der Zerlegung eine in Allem mit dem Isonicotin identische Verbindung.

Es ist daher das sechsfach hydrirte  $\gamma$ -Dipyridyl ebenfalls ein Product der Einwirkung des Natrium auf das Pyridin.

---

### **Aufarbeitung der Partie (D).**

Der ziemlich dunkelgefärbte Syrup, welcher nach der Abscheidung der krystallisirten Quecksilberverbindungen des  $\gamma$ -Dipyridyls und Isonicotins hinterbleibt, setzt der Reinigung am meisten Schwierigkeiten entgegen, welche aber durch die nachfolgenden Operationen gelingt. Der Rückstand (D) wird mit grösseren Mengen Wasser angerührt, dadurch scheidet sich eine kleine

Menge eines harzigen Productes ab, welches durch Filtration entfernt wird. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die etwas gelb vom Schwefelquecksilber ablaufende Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen bis auf ein kleines Volum eine syrupöse, braun gefärbte Masse, die auf Zugabe von Kali ein dunkles Öl abscheidet, das von Äther gelöst wird. Nach dem Abdestilliren desselben erhält man es in Form einer dicklichen, theilweise in Wasser löslichen Substanz, die basische Eigenschaften besitzt. Sie wird in Wasser vertheilt und im Dampfstrom destillirt. Hiedurch wird ein in Wasser nahezu unlöslicher, mit Wasserdampf flüchtiger, nicht basischer Antheil entfernt.

Aus der in der Retorte bleibenden Flüssigkeit kann die Substanz durch Schütteln mit Äther wieder gewonnen werden.

Man erhält schliesslich ein basisches Product, welches ziemlich luftempfindlich ist. Vorerst im Vacuum bei 100° getrocknet, dann im Wasserstoffstrom destillirt, wird es als farblose Flüssigkeit gewonnen.

Dieselbe siedet bei einem Barometerstand von 735 Mm. zwischen 286 und 290° (uncorr.), erleidet aber bei dieser Destillation eine theilweise Zersetzung, die sich durch die Braunfärbung und durch die Verbreitung eines ammoniakalischen Geruches kund gibt.

Im reinsten Zustand ist es eine farblose, dickliche, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die fast keinen Geruch, aber einen brennenden Geschmack besitzt und beim Erhitzen einen reizenden Dampf verbreitet. Auf — 25° C. abgekühlt, wird sie zähflüssig, krystallisirt aber nicht. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol etc. leicht löslich. Die Zahlen, welche bei der Analyse gewonnen wurden, stimmen mit den aus der Formel  $C_{10} H_{10} N_2$  gerechneten Werthen überein.

I. 0·1765 Gr. Substanz gaben 0·4913 Gr.  $CO_2$  und 0·1029 Gr.  $H_2O$ .  
 II. 0·2442 „ „ „ 0·6791 „ „ und 0·1530 „ „

In 100 Theilen:

|        | I.    | II.   | $C_{10} H_{10} N_2$ |
|--------|-------|-------|---------------------|
| C..... | 75·91 | 75·84 | 75·94               |
| H..... | 6·47  | 6·94  | 6·32.               |

Die Bestimmung der Dampfdichte, welche wir nach der Methode von V. Meyer im Bleibade vorgenommen haben, ergab, weil ein Theil der Substanz sich hierbei zersetzt hat, keine scharfen Zahlen.

0.0608 Substanz verdrängten 10.5 Cm. Luft bei 18° C. und 745 Mm.

$$\text{daraus } D = 4.99 \dots \overbrace{5.47}^{\text{Berechnet}}$$

Anderson erhielt ebenfalls bei der Einwirkung des Natrium auf das Pyridin eine ölige Base, welche er als ein Isomeres seines Dipyridins ( $C_{10} H_{10} N_2$ ) betrachtet.

Diese ölige Base, für welche wir die Bezeichnung Dipyridin beibehalten, ist leicht in verdünnten Säuren löslich, liefert aber mit diesen keine krystallisirenden Salze.

Löst man Dipyridin in verdünnten Säuren auf, so erhält man nach dem Abdampfen einen meist luftempfindlichen Syrup, der selbst nach sehr langem Stehen im Vacuum nicht krystallisirt, sondern zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Die Base hat auch nicht die Fähigkeit, charakteristische Doppelverbindungen zu liefern, nur mit Platinchlorid erhielten wir eine für die Analyse brauchbare Substanz.

Platindoppelverbindung. Dieselbe ist eine sowohl in Wasser als auch in Salzsäure fast ganz unlösliche Substanz, die auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Dipyridins in verdünnter Salzsäure sofort in Form eines eigelben, undeutlich krystallinischen Niederschlages ausfällt. Das bei 105° getrocknete, wasserfreie Salz ergab:

- I. 0.3903 Gr. Substanz gaben 0.1331 Gr. Platin.  
 II. 0.3576 " " " 0.5361 " Chlorsilber.

In 100 Theilen:

|          | I.    | II.   | $C_{10} H_{10} N_2 + 2H Cl + Pt Cl_4$ |
|----------|-------|-------|---------------------------------------|
| Pt. .... | 34.12 | —     | 34.26                                 |
| Cl. .... | —     | 37.09 | 37.54                                 |

Wir haben zunächst versucht durch Oxydation festzustellen, ob das Dipyridin mit dem  $\gamma$ -Dipyridyl im Zusammenhang steht, und etwa als  $\gamma$  Dihydrodipyridyl aufzufassen wäre.

Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, lieferten aber ein sehr unbefriedigendes Resultat.

Behandelt man die Lösung des Dipyridins in verdünnter Schwefelsäure in der mehrfach beschriebenen Weise mit übermangansaurem Kali, so wird der grösste Theil der Substanz vollständig verbrannt, ein anderer Theil liefert eine schmierige, kaum zu reinigende Masse, aus welcher nur eine kleine Menge einer krystallisirten Substanz abgetrennt werden konnte, welche nach ihren Eigenschaften und ihrem Schmelzpunkte (bei 280° noch nicht verflüssigt) als Isonicotinsäure erkannt wurde.

Nach diesem höchst unquantitativen Ergebnisse kann der Zusammenhang des Dipyridins mit dem  $\gamma$ -Dipyridyl nicht als festgestellt betrachtet werden.

Ebenso wenig wie die Oxydationsversuche hatten jene Reactionen, welche darauf abzielten, aus dem Dipyridin das wasserstoffreichere Isonicotin zu erzeugen, einen Erfolg. Das Dipyridin wird bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure nicht verändert.

Das mit den Wasserdämpfen flüchtige Product, welches wir von Dipyridin getrennt haben, bildet auch einen Bestandtheil der

### **Partie (B),**

welche bei 320° nicht überdestillirt werden konnte. Dieselbe wurde nunmehr im Vacuum destillirt, wodurch bei öfterer Wiederholung dieser Operation unter einem Drucke von 100 Mm. eine bei 300° C. siedende Masse abgetrennt werden konnte.

Aus diesem Antheil kann durch Wasserdampf ein Öl abgetrieben werden, das mit jenem, welches das Dipyridin verunreinigt hatte, identisch ist. Aus dem Destillate kann dasselbe mit Äther ausgezogen werden. Nach dem Trocknen und dem mehrmaligen Umdestilliren im Wasserstoffstrome, stellt es eine zwischen 240 und 260° siedende ölige Flüssigkeit dar, welche in Wasser kaum löslich ist. Anfangs ist die Substanz farblos, färbt sich aber nach einiger Zeit gelb und wird schliesslich braun. Der Geruch erinnert, sowie auch das sonstige Verhalten an die höher siedenden Homologen des Pyrrols. Es löst sich zwar in verdünnter Salzsäure, bildet jedoch keine Salze und

kann durch grosse Wassermengen aus dieser Lösung theilweise abgeschieden werden. Die Menge, die wir von diesem Producte erhielten, war, trotzdem wir nahezu ein Kilo Pyridin verarbeitet haben, zu gering, um weitere Versuche damit anzustellen.

Die Analyse des farblosen, trockenen Productes ergab:

0·2170 Gr. Substanz gaben 0·6455 Gr. CO<sub>2</sub> und 0·1415 Gr. H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

C . . . . 81·12

H . . . . 7·24.

Diese Zahlen zeigen, dass dieses Product der stickstoffärmste der Körper ist, welche bei der besprochenen Reaction entstehen.

Neben diesem Öle findet sich in der Partie (*B*) noch ein zweiter, stickstoffhaltiger öliger Körper, welcher wie der vorige kaum basische Eigenschaften besitzt und in den meisten Dingen demselben ähnlich durch den höheren Siedepunkt (300—310°) aber unterschieden ist. Die Menge dieses Körpers war ebenfalls für eine Untersuchung unzureichend.

Aus dem Antheile, welcher selbst im Vacuum bei 300° nicht flüchtig war, konnten, obzwar die Quantität desselben nicht unerheblich war, keine brauchbaren Verbindungen isolirt werden.

Es stellt eine braungelbe, harzige, in der Kälte spröde Masse dar.

Anderson erhielt durch die Einwirkung des Natriums auf Pyridin auch eine Anzahl zwischen 120° und 180° siedender Basen. Das Auftreten solcher Körper konnten wir nicht beobachten.

Die öligen, stickstoffhaltigen Producte, welche wir eben beschrieben haben, scheinen ihre Entstehung aus dem  $\gamma$ -Dipyridyl und dem Dipyridin zu nehmen. Darauf deutet der Umstand hin, dass beim Erwärmen der beiden Körper mit Natrium eine Veränderung derselben hervorgerufen wird. Beim längeren Erwärmen färben sich dieselben blauviolett, bilden flüchtige Producte und liefern endlich zum Theil harzige Producte, wenn feuchte Luft auf die Reactionsmasse einwirkt.

Für diese Ansicht sprechen auch die Resultate, welche wir bei der Einwirkung des Natriums in höherer Temperatur erhielten.

Lässt man Natrium auf siedendes Pyridin einwirken, so erhält man eine verminderte Ausbeute an  $\gamma$ -Dipyridyl, erzielt aber eine grössere Quantität an flüssigen und harzigen Producten.

Steigert man die Einwirkungstemperatur auf  $130^\circ$  (im geschlossenen Rohr), so sellt sich das Ergebniss in Bezug auf das  $\gamma$ -Dipyridyl noch ungünstiger.

Wir erhielten bei der Einwirkung des Natriums auf das Pyridin bei dem Eingangs beschriebenen Verfahren 22—28% gereinigtes  $\gamma$ -Dipyridyl, 1 bis  $1\frac{1}{2}\%$  Isonicotin, 14% der flüssigen Producte (wesentlich Dipyridin), 25—30% harzige Massen und gewannen circa 30% Pyridin zurück.

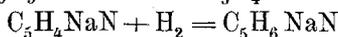
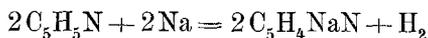
Versuche, statt Natrium Kalium zur Condensation des Pyridins zu verwenden, zeigten, dass Kalium viel schwieriger auf Pyridin einwirkt. Erst bei längerem Erhitzen im zugeschnmolzenen Rohr auf  $100^\circ$  findet Einwirkung statt. Die Reaktionsmasse explodirt, der Luft ausgesetzt, ziemlich heftig, so dass wir die Versuche aufgegeben haben.

Was schliesslich die Bildung des  $\gamma$ -Dipyridyls, des Dipyridins und des Isonicotins betrifft, so zeigen die Versuche, dass die Reaction in zwei Phasen zerfällt, und zwar:

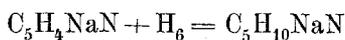
1. in die Einwirkung des Natriums auf das Pyridin;
2. in die Einwirkung von Luft auf die in der ersten Phase entstandenen Körper.

Im ersten Theile des Processes dürfte ein Austausch eines Wasserstoffatoms im Molekül des Pyridins durch ein Natriumatom erfolgen. Der hierdurch frei werdende Wasserstoff kann sich an ein fertiges Pyridinnatriummolekül anlagern, und die Bildung eines zweifach, beziehungsweise sechsfach hydrirten Pyridinnatriums bedingen. Für diese Ansicht scheinen die folgenden Punkte zu sprechen: 1. findet während der ganzen Einwirkungsdauer keine Wasserstoffentwicklung statt; 2. ist, nach beendeter Reaction, wenn das Product vor Luftzutritt sorgfältig geschützt wird, der Masse weder durch Äther noch durch Benzol oder Ligroin,  $\gamma$ -Dipyridyl, Dipyridin oder Isonicotin zu entziehen; 3. enthält die vom Überschuss des metallischen Natriums befreite Masse bedeutende Quantitäten dieses Metalls chemisch gebunden.

Leider ist es uns ebensowenig, wie Anderson gelungen, die schwarze, natriumhaltige Substanz zu reinigen, so dass wir durch analytische Belege einen strikten Beweis für die Richtigkeit des Gesagten erbringen könnten. Die Vorgänge im ersten Theile des Processes würden sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:



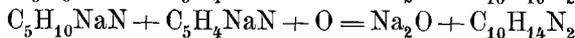
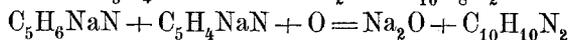
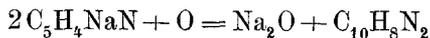
zweifach hydrirtes  
Pyridinnatrium.



sechsfach hydrirtes  
Pyridinnatrium.

Im zweiten Theile (Einwirkung von Luft auf die gebildeten Natriumverbindungen) könnte die Entstehung des Dipyridyls in der Weise zu Stande kommen, dass aus zwei Molekülen Pyridinnatrium durch die Vermittlung von Sauerstoff Natriumoxyd entstände, und dadurch Vereinigung der beiden Pyridinreste erfolgen würde.

Die Bildung des Dipyridins und des Isonicotins könnte in analoger Weise durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf je ein Molekül Pyridinnatrium und ein Molekül zweifach, respective sechsfach hydrirtes Pyridinnatrium erfolgen. Die Vorgänge des zweiten Theils würden dann durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:



Die harzigen und öligen Producte, welche keinen ausgesprochen basischen Charakter besitzen, dürften, wie schon erwähnt, durch die tiefergehende Einwirkung des Natriums auf das Dipyridyl, beziehungsweise auf das Pyridinnatrium hervorgehen; dafür spricht die nach längerer Einwirkungsdauer des Natriums auftretende Ammoniakentwicklung und die Bildung der Ameisensäure.

---