

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

V. Collidin.

Von Dr. H. Weidel und B. Pick.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. December 1884.)

Th. Anderson¹ hat aus dem basischen Theile der Dippel'schen Öle eine Substanz isolirt, welche er Collidin nannte. Er fand sie nach der Formel $C_8H_{11}N$ zusammengesetzt und ermittelte den Siedepunkt zu $179^\circ C$.

Die Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer² haben ergeben, dass das Picolin Anderson's aus zwei isomeren Körpern besteht, dass in den von $150\text{--}160^\circ$ und den zwischen $160\text{--}170^\circ C$. siedenden Fractionen der basischen Producte zwei Lutidine enthalten sind, weil die Oxydation derselben zwei Pyridindicarbonsäuren liefert.

Anderson hat sein Collidin aus dem Basengemisch durch fractionirte Destillation abgeschieden. Diese Operation aber liefert nach den schon vor einiger Zeit bekannt gemachten Erfahrungen keine brauchbaren Resultate. Es war daher nicht unmöglich, dass das Thieröl-Collidin ein Gemisch von Isomeren oder gar ein Gemisch verschiedenartigster Substanzen sei.

Aus diesen Gründen haben wir nun auch die höher siedenden basischen Antheile des animalischen Theers in Arbeit genommen und zunächst den zwischen 170 und $180^\circ C$. siedenden, also Collidin enthaltenden Theil untersucht.

Wir konnten uns bald überzeugen, dass dieses Öl ein Gemisch vieler Körper war, aus welchem durch Destillation keine einheit-

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 360.

² Weidel. Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschft. Bd. 79, Mai-Heft und Weidel u. Herzig, Monatshefte f. Chem. Bd. I. p. 1.

lichen Substanzen zu erhalten waren. Ausser Basen, welche der Pyridinreihe angehören, waren die höheren Homologen des Pyrrols, Anilin, Cyanverbindungen und Amine in denselben vorhanden. Die Reingewinnung haben wir auf nachstehende Weise ermöglicht.

In die Lösung der Basen in einem grossen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure wurde in kleinen Portionen doppeltchromsaures Kali eingetragen. Hiedurch wurde die Flüssigkeit anfänglich rothviolett gefärbt, später trat reichliche Abscheidung eines schwarzen Niederschlags (Anilinschwarz) ein. Beim Erwärmen nahm man deutlich den bekannten Chinongeruch wahr. Als in einer Probe das Chromat keine weitere Veränderung hervorbrachte, wurde die Flüssigkeit von dem Niederschlag getrennt, dann wurde ein kräftiger Dampfstrom durchgeblasen, um das Chinon und einen Theil der Fettsäuren, welche durch Oxydation der Amine gebildet wurden, zu entfernen, schliesslich wurde die saure Flüssigkeit mit Ätzkali versetzt und abdestillirt. Die Basen waren nach dem Abscheiden lichtgelb, dunkelten am Lichte nach und gingen mit röthlicher Farbe bei Zugabe von Salzsäure in Lösung. Diese Erscheinungen sprachen nach unseren Erfahrungen für das Vorhandensein pyrrolartiger Körper. Um diese durch das Oxydationsmittel nicht zerstörten Producte zu entfernen, haben wir die Basen in concentrirter Salzsäure gelöst und anhaltend gekocht. Als die Flüssigkeit dicklich zu werden begann, wurde sie in eine Retorte gebracht und dort so weit concentrirt, bis eine herausgenommene Probe erstarrte.

Während dieser Behandlung hat sich die Lösung dunkel gefärbt und hat auch eine kleine Menge einer harzigen Masse abgeschieden. Selbst diese Operation wird von einem Theil der pyrrolartigen Substanzen überdauert. Erst wenn die fast wasserfreie Salzsäureverbindung in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und mit circa der doppelten Gewichtsmenge derselben während 4—5 Stunden auf 190—200° C. erhitzt wird, wobei Entwicklung von etwas schwefeliger Säure eintritt, findet Zerstörung der Verunreinigungen statt.

Wenn nach dieser Behandlung die Basen abgeschieden werden, so stellen sie nach dem Trocknen und Destilliren ein farbloses Öl dar, welches sich in Berührung mit Luft am Lichte

nicht mehr verändert und welches von Salzsäure farblos gelöst wird. Es beginnt bei 162° zu sieden, bis 170° geht ungefähr der zehnte Theil über, zwischen 170 und 180° destillirt die Hauptmenge und ein kleiner Rest verflüchtigt sich erst bei 184°. Durch öfteres Fractioniren wurde das unter 170° und das über 180° Übergehende entfernt. Das Destillat zwischen 170—180° mussten wir, weil Einheitliches nicht zu isoliren war in die Platindoppelsalze verwandeln.

Es ist von Vortheil, einen Überschuss von Platinchlorid zu vermeiden, desshalb haben wir je 100 Grm. des Öls in einem bedeutenden Überschusse von verdünnter Salzsäure gelöst und soviel einer Lösung von Platinchlorid, deren Gehalt ermittelt war, zugegeben, als für 100 Grm. Collidin berechnet war.

Den mühsamen und zeitraubenden Weg des fractionirten Krystallisirens wollen wir nicht in seinen Einzelheiten beschreiben, sondern wollen nur hervorheben, dass schliesslich die Platinverbindungen in drei Haupttheile zerlegt werden konnten, und zwar:

A. In einen schwerer löslichen, gut krystallisirenden Theil, aus welchem eine Base vom Siedepunkt 162—167° gewonnen wurde, welche die Zusammensetzung C_7H_9N (Lutidin) besass.

B. In einen leichter löslichen, minder gut krystallisirenden Theil, welcher noch die Doppelsalze zweier Verbindungen enthielt, und

C. In einen nicht krystallisirbaren Theil, welcher in den Mutterlaugen blieb und sich beim Concentriren ölig abschied.

Jeder Theil musste für sich mehrmals fractionirt werden (das Gleichartige wurde immer vereint), dann wurde das Platin mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, die salzsaure Verbindung zerlegt, das resultirende Öl fractionirt und die von den unter 170 und über 180° siedenden Verbindungen befreiten Basen neuerdings in die Doppelsalze verwandelt. Im Ganzen haben wir diese Operation viermal durchgeführt.

Der Antheil C war in überwiegender Menge vorhanden und war, nachdem er zum vierten Male erhalten war, so weit gereinigt, dass er trotz mehrmonatlichen Stehens nichts Krystallinisches abschied. Er lieferte dann nach entsprechender Behandlung eine constant siedende Base, welche bei der Analyse Zahlen lieferte, die

mit den für Collidin ($C_8H_{11}N$) berechneten vollkommen übereinstimmen.

Dieses Thieröl - Collidin, welches wir seines Verhaltens wegen als

α -Methyläthylpyridin

bezeichnen wollen, stellt ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl dar, welches gegen die Einwirkung von Licht und Luft vollkommen unempfindlich ist. Es hat einen nicht unangenehmen aromatischen, gleichzeitig an Pyridin erinnernden Geruch. Im kalten Wasser ist es etwas löslich, in der Wärme wird es aber wieder ausgeschieden. Äther, Alkohol, Benzol nehmen es leicht und in jedem Verhältniss auf. Es ist etwas leichter als Wasser. Das specifische Gewicht wurde zu 0.9286 bei 16.8° gefunden. Der Siedepunkt liegt bei einem Barometerstand von 758.4 Mm. bei 177.8° C. (uncorr.). Unter Berücksichtigung der nöthigen Correctur ergibt sich der corrigirte Siedepunkt, bezogen auf den Normalbarometerstand zu 178.7° C.

Die Analysen ergaben:

- I. 0.2847 Grm. Substanz gaben 0.8263 Grm. Kohlensäure und 0.2326 Grm. Wasser.
- II. 0.2536 Grm. Substanz gaben 0.7349 Grm. Kohlensäure und 0.2082 Grm. Wasser.
- III. 0.2454 Grm. Substanz gaben 0.7138 Grm. Kohlensäure und 0.2019 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_8H_{11}N$
C. . . .	79.15	79.03	79.32	79.34
H. . . .	9.07	9.01	9.14	9.09

Die Bestimmung der Dampfdichte lieferte Zahlen, welche die Richtigkeit der Formel ausser Frage stellen. Die Zahlen sind:

Gewicht der angewandten Substanz	(G)	0.0302 Grm.
„ des „ Quecksilbers	(A)	1121 „
„ „ ausgeflossenen „	(B)	150.7 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	(t)	19.4° C.

Endtemperatur des Bades (T) 205° C.
 Höhe der wirksamen Quecksilbersäule . . (h_T) 92·5 Mm.
 Barometerstand (P) 746·4 „

Daraus rechnet sich die Dampfdichte, bezogen auf Wasserstoff

$$D = 60 \cdot 67 \quad \frac{\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}}{60 \cdot 5}$$

Das Methyläthylpyridin ist eine starke Base, sie verbindet sich leicht mit Säuren. Die entstehenden Salze sind jedoch, so weit wir sie untersucht haben, sämtlich nicht im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Das salzsaure Salz stellt eine äusserst hygroskopische, gummiartige Masse dar, dieselben Eigenschaften haben die Schwefelsäure- und die Salpetersäureverbindung.

Die Platindoppelverbindung ist sowohl in verdünnter als auch in concentrirter Salzsäure löslich, scheidet sich aber bei einer gewissen Concentration in öligen Tropfen ab, die von heissem Wasser aufgenommen werden. Unter der Luftpumpe trocknet das Doppelsalz zu einem durchsichtigen gelben Firniss ein.

Auch die entsprechende Goldverbindung scheidet sich bei Zugabe von Goldchlorid zu der Lösung der Base in Salzsäure ölig ab und krystallisirt nicht.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Methyläthylpyridin unter Wärmeentwicklung und liefert ein anfänglich farbloses, öliges Additionsproduct, welches unter der Luftpumpe zu einer zerfliesslichen, gelben, firnissartigen Masse austrocknet.

Oxydation des Thieröl-Collidins.

Um über die Anzahl der Seitenketten der Base Aufschluss zu erhalten, haben wir dieselbe mit übermangansauerem Kali oxydirt. 20 Grm. Collidin wurden in der für die Bildung des neutralen Salzes nöthigen Quantität Schwefelsäure gelöst und in gelinder Wärme allmählig mit einer zur Entstehung einer Pyridintricarbonsäure erforderlichen Quantität des Oxydationsmittels versetzt. Die Reaction verläuft ziemlich stürmisch und in quantitativer Hinsicht nicht so günstig, als wie bei den Picolinen. Man muss, um die ganze Menge der Base zu oxydiren, einen beträchtlichen Über-

schuss von Permanganat verwenden, weil ein Theil der Substanz vollständig verbrennt. Aus der von den Manganoxyden getrennten Flüssigkeit wird in der schon mehrfach beschriebenen Weise das Oxydationsproduct abgeschieden.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren wird die Säure in kleinen kreideweissen Nadeln erhalten, welche im kalten Wasser wenig, leicht aber im heissen löslich sind.

Die Säure schmilzt bei 219° C. und wurde als Lutidinsäure erkannt, die der Eine von uns und Herzig¹ beschrieben haben.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Säure lieferte Zahlen, welche mit den für Lutidinsäure gerechneten vollständig übereinstimmen.

- I. 0·2943 Grm. Substanz gaben 0·5433 Grm. Kohlensäure und 0·0825 Grm. Wasser.
 II. 0·3267 Grm. Substanz gaben 24·2 CC. Stickstoff bei 20° C. und 749·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$
C	50·34	—	50·29
H	3·11	—	2·99
N	—	8·35	8·38

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·3625 Grm. Substanz verloren bei 100, 0·0358 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

H_2O	9·87	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
		10·73

Ein weiterer Beweis für die Identität des Oxydationsproductes mit Lutidinsäure ist die Bildung von Isonicotinsäure (Schmelzpunkt 309°), welche durch Erhitzen auf 290° aus jener hervorgeht. Die Isonicotinsäure wurde nach erfolgtem Umkrystallisiren an ihren Eigenschaften und an ihrem Schmelzpunkt 302° als solche erkannt.

¹ Monatshefte f. Chemie. I. pag. 20.

Die Entstehung einer Pyridindicarbonsäure (Lutidinsäure) bei der Oxydation lässt die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass das Thieröl-Collidin ein Methyläthylpyridin ist.

Die mit *B* bezeichneten Platindoppelsalze konnten durch zahlloses fractionirtes Krystallisiren noch in zwei verschiedene Doppelverbindungen zerlegt werden; die in grösserer Menge vorhandene war in Wasser, beziehungsweise in verdünnter Salzsäure etwas schwerer löslich als die in kleineren Quantitäten auftretende. Der schwerer lösliche Theil ergab nach dem Zersetzen eine Base, welche Zahlen ergab, die mit den für Lutidin gerechneten, übereinstimmten. Das andere Platinsalz hingegen lieferte eine Base, welche bei $173\cdot8^{\circ}$ C. siedet, und bei der Analyse Zahlen lieferte, welche mit den für $C_8H_{11}N$ berechneten im Einklange stehen. 0·2854 Grm. Substanz gaben 0·8268 Grm. Kohlensäure und 0·2361 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_8H_{11}N$
C 79·01	79·34
H 9·19	9·09

Das Platindoppelsalz war trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht in gut ausgebildeten Individuen zu erhalten.

Herr Dr. Brezina, welcher die Freundlichkeit hatte die Krystalle zu untersuchen, fand den Habitus derselben mit den von Groth gemessenen übereinstimmend, allein die Krystalle zeigten ihrer schlechten Ausbildung wegen solche Differenzen in den Winkelwerthen untereinander, dass die Identität dieser Verbindung mit der von Ador und Baeyer dargestellten nicht festgestellt werden konnte und wir daher vorläufig nur die Collidin-formel des Körpers als gesichert betrachten.

Wir konnten auf eine nähere Untersuchung vorläufig nicht eingehen, weil wir aus 300 Grm. der Fraction 170—180 nur circa 12 Grm. dieser Base erhielten.

Vergleicht man die von uns für das Methyläthylpyridin ermittelten Eigenschaften mit den von Anderson für das Thieröl-Collidin angegebenen, so ergibt sich, namentlich unter Berücksichtigung der Provenienz, dass die beiden Körper identisch sind. Anderson hat eine Trennung, wie wir sie durchgeführt haben, nicht vorgenommen und konnte deshalb keine einheitliche Substanz erhalten. Die salzsaure Verbindung beschreibt er als gummiartige Masse, welche erst nach sehr langem Stehen Spuren von Krystallisation zeigt. Diese Erscheinung konnten wir nur bei nicht völlig reinen Präparaten beobachten. Ebenso dürfte die Krystallisationsfähigkeit seines Platindoppelsalzes auf Rechnung des Vorhandenseins von Lutidinen oder gar höherer Homologen zu setzen sein.

Es existiren eine Anzahl von Basen, welche nach der Formel $C_8H_{11}N$ zusammengesetzt sind und der Pyridinreihe angehören, u. zw.:

Erhielt Ador und Baeyer¹ aus dem Aldehydammoniak das bei 176° C. siedende Aldehydcollidin, mit welchem das von Krämer² aus dem Äthylidenchlorid durch Einwirkung von Ammoniak und das von Tawildarow³ aus Äthylidenbromid und Ammoniak erhaltene Product identisch ist. Ferner hat Würtz⁴ durch Behandlung von Aldol mit Ammoniak ein Collidin gewonnen, welches, sowie das nach Herzig⁵ aus der Trigenensäure entstehende, mit dem Aldehydcollidin von Ador und Baeyer entschieden identisch ist.

Das Aldehydcollidin liefert nach Wischnegradsky⁶ bei der Oxydation mit Chromsäure eine Picolindicarbonsäure, was er als Beweis betrachtet, dass das Aldehydcollidin ein Trimethylpyridin ist.

¹ Annalen d. Chem. u. Pharm. 155. 294.

² Berl. Berichte III. 202.

³ Annalen d. Chem. u. Pharm. 176. 15.

⁴ Berl. Berichte XII. 1710.

⁵ Monatshefte f. Chem. II. 403.

⁶ Berl. Berichte XII. 1506.

Ein Isomeres, von obigem verschiedenes als β -Collidin bezeichnetes Trimethylpyridin, ist die von Hantzsch¹ aus der Collidindicarbonsäure gewonnene Base. Sie ist unbedingt ein Trimethylpyridin, weil die Collidindicarbonsäure bei der Oxydation endlich eine Pentacarbonsäure des Pyridins liefert.

Oechsner de Coninck beschreibt eine nach der Formel $C_8H_{11}N$ zusammengesetzte Base, welche er durch Behandlung von Cinchonin² und Strychnin³ mit Ätzkali erhalten hat. Er betrachtet diese Substanz als Methyläthylpyridin, weil sie als Endproduct bei der Oxydation Cinchomeronsäure⁴ liefert. Oechsner bezeichnet diese Base als β -Collidin.

Endlich sind von Ladenburg⁵ durch Erhitzen von Pyridinpropyljodür auf 290° zwei mit dem Collidin isomere Verbindungen das α -Propylpyridin und das γ -Propylpyridin gewonnen worden und durch Erhitzen des Pyridinisopropyljodür wurde von Ladenburg und Schrader⁶ das α - und γ -Isopropylpyridin dargestellt.

Mit keinem der aufgezählten Producte ist das Thieröl-Collidin identisch. Am nächsten steht es dem Methyläthylpyridin (β -Collidin) Oechsner's, da es bei der Oxydation die mit der Cinchomeronsäure isomere Lutidinsäure liefert.

Das Thieröl-Collidin wurde auch von Richard⁷ untersucht. Seine Erfahrungen stimmen mit den Anderson'schen nicht überein. Vielmehr stehen die von uns ermittelten Verhältnisse mit seinen Angaben im Einklang. Richard hat auch das Platindoppelsalz als eine gummiartige, völlig unkrystallinische Masse erhalten. Richard's Angaben über Siedepunkt und Dichte sind mit unsern nahezu übereinstimmend.

Die Unterschiede, welche zwischen den Isomeren ($C_8H_{11}N$), welche der Pyridinreihe angehören, bestehen, mögen durch die folgende Zusammenstellung besonders hervorgehoben werden.

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. 215. 32.

² Berl. Berichte XIII. 1997 und Compt. rend. 91. 296.

³ " " XV. 2378.

⁴ " " XVII. 439 C.

⁵ " " XVII. 772.

⁶ " " XVII. 1121.

⁷ Bull. d. Soc. chim. 1879.

	Siedepunkt	Spec. Gewicht	Form der Platin- doppelverbindung	Oxydationsproduct
Aldelydcollidin. α -Collidin $C_8H_3(CH_3)_3N$	178—179° (180—182 nach Wü r t z).	0·953	Trikline Prismen	Picolindicarbonsäure $C_5H_3(CH_3)(COOH)_2N$
β -Collidin $C_5H_2(CH_3)_3N$	171—172°	0·917 bei 15°	Gelber krystallinischer Niederschlag	
α -Methyläthylpyridin. Thieröl-Collidin $C_6H_3(C_2H_5)(CH_3)N$	177·8°	0·9286 bei 16·8°	amorph.	Lutidinsäure $C_5H_3(COOH)_2N$ Schmelzpunkt 219°
β -Methyläthylpyridin (β -Collidin O e c h s n e r ' s) $C_5H_3(C_2H_5)(CH_3)N$	195°		krystallinisch	Cincheronsäure $C_6H_3(COOH)_2N$ Schmelzpunkt 251
α -Propylpyridin $C_5H_4(C_3H_7)N$	173—175°	0·9411	Rhombische Tafeln	
γ -Propylpyridin $C_5H_4(C_3H_7)N$	162°	0·9393	Blätterig krystallisirt	(γ -Pyridincarbonsäure.) Isonicotin- säure $C_5H_4(COOH)N$ Schmelzpunkt 309° C.
α -Isopropylpyridin $(C_5H_4(C_3H_7)N$	166—168°		Vierseitige Tafeln	
γ -Isopropylpyridin $C_5H_4(C_3H_7)N$	158°	0·9408		γ -Pyridincarbonsäure Schmelzpunkt 309° $C_5H_4(COOH)N$

Fassen wir die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Dass das von Anderson aus dem Thieröl abgetrennte Collidin keine einheitliche Substanz war.

2. Dass keine der auf synthetischem Wege gewonnenen Basen ($C_8H_{11}N$) mit dem Thieröl-Collidin identisch ist.

3. Dass das Thieröl-Collidin ein Methyläthylpyridin ist, weil es bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure und zwar Lutidinsäure (Schmelzpunkt 219°) liefert.

4. Dass das Thieröl-Collidin mit dem β -Collidin Oechsner's, welches auch eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure Schmelzpunkt 251°) liefert, im engeren Sinne isomer ist, da dieses ebenfalls ein Methyläthylpyridin ist.

Wir beabsichtigen die Untersuchung fortzusetzen und wollen zunächst das zweite im Thieröl vorkommende Collidin, welches vielleicht doch mit dem Aldehydcollidin von Ador und Baeyer identisch ist, in grösserer Menge zu gewinnen trachten, um über die Natur dieses, sowie über die der Lutidine, welche wir bereits theilweise getrennt haben, Sicheres zu ermitteln.
