

Über zwei neue Basen aus dem Steinkohlenteer

Von

Alfred Eckert und Sophie Loria

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1917)

Nach den Untersuchungen von Hans Meyer und Alice Hofmann¹ ist es als außerordentlich unwahrscheinlich anzusehen, daß bei der hohen Temperatur der Teerdestillation mehr als Spuren von höher alkylierten zyklischen Verbindungen der Zersetzung entgehen sollten.

Tatsächlich sind die Angaben über das Vorkommen von solchen Derivaten im Teer sehr spärlich;² immerhin sind, speziell unter den basischen Teerbestandteilen, einzelne als Äthylderivate angesehen worden.

Das Material, in dem sich diese alkylierten Pyridinderivate befunden haben sollen, das sogenannte Tieröl, ist nun freilich gegenwärtig nicht mehr zugänglich. Da sich aber in der Zusammensetzung des Tier- und des Teeröls in bezug auf den Gehalt an Pyridinbasen eine sehr weitgehende Übereinstimmung zeigt, ist anzunehmen, daß sich in den entsprechenden Fraktionen des basischen Teeröls die gleichen Stoffe auffinden lassen müßten wie im Tieröl.

Wir haben es daher unternommen, die Kollidinfraktion des Steinkohlenteers nach äthylierten Basen zu durchforschen,

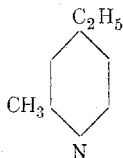
¹ Monatsh., 37, 681 (1916).

² Darauf soll nächstens noch näher eingegangen werden. Hans Meyer.

nachdem Lunge und Rosenberg¹ gezeigt haben, daß in der Lutidinfraktion keine derartigen Basen sich finden, speziell das von Oechsner de Coninck² angeführte γ -Äthylpyridin als $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin erkannt wurde, und auch die sorgfältigen Untersuchungen von Ahrens³ über die bis 170 siedenden Fraktionen keine Äthylpyridine zutage gefördert hatten.

Nach den Angaben von Weidel und Pick⁴ soll ein Methyläthylpyridin im Tieröl vorhanden sein. Für diese Base mußte, dem Ausfall der Oxydation entsprechend, die Lutidinsäure lieferte, eine α - und die γ -Stellung als Ort der Seitenketten angenommen werden.

Ein derartiges Kollidin ist schon von Schultz⁵ synthetisch dargestellt worden. Es hat die Formel



und besitzt andere Eigenschaften als die Base von Weidel und Pick. Letztere müßte dementsprechend als α -Äthyl- γ -Methylpyridin angesprochen werden.

Wir haben zunächst die Versuche von Schultz wiederholt und seine Angaben im allgemeinen bestätigen können. Daß die Base von Schultz nicht ganz rein war und auch nicht ganz rein sein konnte, weil sie nur durch fraktionierte Destillation von dem isomeren α -Methyl- α' -Äthylpyridin getrennt worden war, hat schon Ladenburg⁶ betont.

Die Eigenschaften des γ -Äthyl- α -Methylpyridins sind:

| | Nach Schultz: | Nach unseren Beobachtungen: |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Siedepunkt | 169—174° | 177—179° (751 mm) |
| Chloroplatinat | rotgelbe Tafeln, Smp. 190° | gelbe Würfel, Smp. 203° |
| Pikrat | — | Smp. 141—142° |

¹ B., 20, 136 (1887).

² Bull., 42, 252 (1887).

³ B., 28, 796 (1895); B., 29, 2996 (1896); B., 37, 2062 (1904).

⁴ Monatsh., 5, 656 (1884).

⁵ Dissert. Kiel, 1888; B., 20, 2720.

⁶ Ann., 247, 46 (1889).

Für α -Äthyl- α' -Methylpyridin

| | fand Schultz: | Wir beobachteten: |
|-----------------------------|----------------|--------------------------|
| Siedepunkt | 158 — 163° | 160° (747 mm) |
| Chloroplatinat | Sm. 173 — 174° | 188 — 190° (unter Zers.) |
| Zinnchloriddoppelsalz | — | 206 — 207° |

Um nun die erwartete Identität der Base von Weidel und Pick mit γ -Methyl- α -Äthylpyridin zu erweisen, haben wir letztere Substanz nach der Ladenburg'schen Methode synthetisch aus reinem γ -Pikolin und Jodäthyl dargestellt.

| | Wir beobachteten: | Weidel und Pick geben an |
|-------------------------------------|---------------------|---|
| Siedepunkt | 173 — 175° (748 mm) | 178·7° (760 mm) |
| Chloroplatinat | Smp. 239° | ölige Tropfen, die zu einem gelben Firnis eintrocknen |
| Pikrat | 115 — 116° | — |
| Quecksilberchlorid-doppelsalz | Smp. 94 — 96° | ölig |

Da Weidel und Pick kein einziges Salz oder Doppelsalz ihrer Base krystallisiert erhalten konnten, während unsere Base sehr gut krystallisierende Derivate gibt (Quecksilbersalz: schöne Nadeln; Pikrat: lange Nadeln; Chloroplatinat: hübsche Krystalle), darf wohl mit Sicherheit behauptet werden, daß die früheren Forscher ein Gemisch in Händen hatten, das augenscheinlich im wesentlichen aus Trimethylpyridinen bestand.

Aus einer Verunreinigung mit $\alpha\gamma\alpha'$ -Trimethylpyridin dürfte die in unbefriedigender Menge — neben viel verbrannter Substanz — bei der Oxydation erhaltene Lutidinsäure gestammt haben.

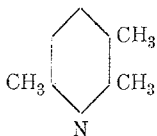
Wir haben ganz ähnliche Erfahrungen gemacht, als wir eine unvollständig gereinigte Basenfraktion vom Siedepunkt des Weidel'schen Gemisches mit Permanganatlösung behandelten.

Unser synthetisches γ -Methyl- α -Äthylpyridin ergab in guter Ausbeute eine Lutidinsäure, die schon als Rohprodukt um 6° höher (bei 225°) schmolz als das gereinigte Oxydationsprodukt von Weidel und Pick (219°).

Sonach ist bisher der Nachweis des Vorkommens äthylierter Pyridinbasen im Teer nicht erbracht worden und auch

wir haben, wie gleich gesagt werden soll, keine derartigen Basen aufgefunden.

Dagegen ist es uns gelungen, zwei neue Pyridinderivate der Kollidinreihe aus dem Teer zu isolieren, und zwar das $\alpha\beta\alpha'$ -Trimethylpyridin



das noch nicht beschrieben ist, und das $\alpha\beta\gamma$ -Trimethylpyridin, das, wenn auch nicht in ganz reiner Form, von Guareschi¹ auf synthetischem Wege erhalten worden war.

Außerdem enthielt die von uns untersuchte Kollidinfraktion symmetrisches Trimethylpyridin, $\beta\beta'$ -Dimethylpyridin und sehr kleine Mengen eines Kollidins vom Siedepunkte 165 bis 168° und einer Base, deren Pikrat bei 114 bis 116° schmilzt.

Da dies nahezu der Schmelzpunkt (115 bis 116°) des γ -Methyl- α -Äthylpyridinpikrats ist, lag es nahe, an das Vorliegen dieser Base zu denken. Der Habitus der Krystalle der beiden Pikrate war indessen ganz verschieden und — was entscheidend ist — der Mischungsschmelzpunkt zeigte eine sehr starke Depression.

Zur näheren Untersuchung war die Menge des Pikrats zu klein.

Experimenteller Teil.

α -Methyl- α' -Äthylpyridin und α -Methyl- γ -Äthylpyridin.

Je 8 g α -Pikolin und 14 g Äthyljodid wurden 1½ Stunden auf 280 bis 300° erhitzt. Auf solche Weise wurden zirka 200 g α -Pikolin verarbeitet. Das tiefbraunschwarz gefärbte, klebrige Reaktionsprodukt wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und vom Harz abfiltriert. Das Filtrat wurde so lange ausgeäthert, bis es ganz durchsichtig und klar war. Die wässrige Schicht wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und

¹ Atti Acc. d. Sc. di Torino, 35 (1900).

mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert, der Äther abdestilliert und die freien Basen sorgfältig fraktioniert. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden folgende Anteile gewonnen: 140 bis 165°, 165 bis 180° und 190 bis 210°.

Fraktion von 140 bis 165°.

Die Fraktion 140 bis 165° sollte das α -Methyl- α' -Äthylpyridin enthalten. Zur Isolierung desselben wurde diese Fraktion in Salzsäure gelöst und die berechnete Menge salzsaure Stannichloridlösung zugesetzt. Es fällt schon in verdünnter Lösung ein weißer Niederschlag, dessen Menge durch Eindampfen und Auskrystallisierenlassen bedeutend vermehrt wurde. Das Salz krystallisiert in schönen, kleinen Rhomboedern und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 206 bis 207°.

Die durch Zerlegung dieses Salzes mit Kalilauge und in üblicher Weise abgeschiedene und getrocknete Base siedete genau bei 160° (747 *mm*). Dieser Siedepunkt stimmt mit dem von Löffler und Thiel¹ (160 bis 161·5°) und von Schultz² (158 bis 163°) für α -Methyl- α' -Äthylpyridin erhaltenen überein. Das Platindoppelsalz krystallisiert in gelben Krystallen, die bei 188 bis 190° unter Zersetzung schmelzen (173 bis 174° Schultz).

Fraktion 165 bis 180°.

Die Mutterlauge des oben beschriebenen Zinnsalzes wurde zerlegt und die Base mit der Fraktion 165 bis 180° vereinigt. Zunächst wurde versucht, durch eine sorgfältige fraktionierte Destillation das α -Methyl- γ -Äthylpyridin aus dieser Fraktion rein darzustellen. Diese Versuche führten aber nicht zum Ziele. Desgleichen mißlangen Versuche, die Reinigung mittels der Quecksilbersalze durchzuführen, da diese nur ölig erhalten werden konnten; besser ging die Reindarstellung mit Hilfe des Pikrates, am schnellsten führt jedoch die Reinigung mittels des Platindoppelsalzes zum Ziel. Die aus dem Platinsalz

¹ B., 42, 132.

² B., 20, 2720.

regenerierte Base siedet bei 177 bis 179° (751 mm) (Thermometer ganz im Dampf).

Bei der Elementaranalyse der Base gaben:

5·382 mg Substanz 15·553 mg CO₂ und 4·35 mg H₂O.

| | Berechnet für Kollidin | Gefunden |
|---------|---------------------------|-----------|
| C | 79·3 0/10 | 78·8 0/10 |
| H | 9·1 | 9·0 |

Das Platindoppelsalz krystallisiert in kleinen gelben Würfeln, ist leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure und schmilzt bei 203°.

Die Platinbestimmung ergab:

10·821 mg Substanz 3·279 mg Platin.

| | Berechnet für (C ₈ H ₁₁ N) ₂ H ₂ PtCl ₆ | Gefunden |
|----------|---|-----------|
| Pt | 29·9 0/10 | 30·3 0/10 |

Das Pikrat krystallisiert in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 141 bis 142° (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 5·059 mg Substanz, ergab:

0·693 cm³ N bei 19° und 744 mm.

| | Berechnet für C ₈ H ₁₁ NC ₆ H ₂ (OH)(NO ₂) ₃ | Gefunden |
|---------|--|-----------|
| N | 16 0/10 | 15·7 0/10 |

Um über die Konstitution dieses Kollidins im klaren zu sein, wurde 1 g Kollidin mit 9 g Kaliumpermanganat in 1 prozentiger Lösung zunächst 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann langsam am Wasserbade bis zur vollständigen Entfärbung erwärmt. Das Filtrat und die Auskochungen vom gebildeten Braunstein wurden mit Salpetersäure vorsichtig angesäuert, bis Kongopapier eben schwach gebläut wurde.

Durch Zusetzen von Bleiacetat fällt ein Niederschlag, der gut gewaschen wurde. Er wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Bleisulfid liefert eine weiße Säure, die eine starke Skrapu'sche Reaktion gibt und bei 235° unter Zersetzung schmilzt. Zur näheren Charakterisierung wurde der Methylester dieser Säure nach den Angaben von Hans Meyer und Tropsch¹ dargestellt. Der gewonnene Ester, aus Petroläther umkrystallisiert, bildet feine Nadeln, die bei 58° schmelzen und mit einem Originalpräparat von Hans Meyer und Tropsch keine Depression des Schmelzpunktes gab. Der Ester zeigt auch den charakteristischen Geschmack und die charakteristische Ferrosulfatreaktion. Die Base ist sonach das erwartete α -Methyl- γ -Äthylpyridin.

Fraktion von 190 bis 210° .

Durch mehrmaliges Fraktionieren wurden geringe Mengen Basen, die unter 200° sieden, abgetrennt, die Hauptfraktion in Salzsäure gelöst und mit einem Überschusse an salzsaurer Stannichloridlösung gefällt. Das ausgefallene Zinnsalz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und schmilzt dann bei 222 bis 223° . Die aus dem Zinnsalz regenerierte Base siedet bei 200 bis 210° ; war also immer noch nicht rein. Weitere Reinigungsversuche mußten, da nur geringe Mengen der Base zur Verfügung standen, unterlassen werden. Die Base ist unlöslich in Wasser und erinnert im Geruche etwas an die Basen der Fettreihe.

Bei der Elementaranalyse gaben 3.286 mg Substanz 9.597 mg CO_2 und 3.12 mg H_2O .

| | Berechnet für Coridin | Gefunden |
|---------|--------------------------|-----------|
| C | 80.5% | 79.7% |
| H | 10.1 | 10.6 |

Das Platindoppelsalz, aus dem Chlorhydrat der Base und Platinchloridchlorwasserstoffsäure erhalten, bildet rotgelbe Kry-
stalle vom Schmelzpunkt 209° .

¹ M., 35, 189 (1914).

Die Platinbestimmung, mit 5·212 mg Substanz vorgenommen, ergab 1·412 mg Platin.

| | Berechnet für $(C_{10}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$ | Gefunden |
|----------|---|----------|
| Pt | 27·6 0/0 | 27·1 0/0 |

Das Pikrat der Base aus wässriger Pikrinsäurelösung ist zuerst ölig und erstarrt erst nach längerer Zeit. Das erstarrte Produkt, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet kleine gelbe Krystalle, die bei 82° schmelzen.

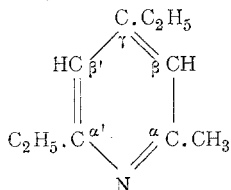
Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 5·820 mg Substanz, ergab 0·209 cm³ N bei 20° und 757 mm.

| | Berechnet für: $C_{10}H_{15}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---------|---|----------|
| N | 14·8 0/0 | 14·1 0/0 |

Die Analysendaten deuten auf ein Coridin.

Um die Konstitution der Base zu ermitteln, wurde sie oxydiert. 1 g wurde mit 10·5 g Kaliumpermanganat in 1 prozentiger Lösung zunächst 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann langsam am Wasserbade bis zur völligen Entfärbung erwärmt. Das Filtrat vom gebildeten Braunstein wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, bis Kongopapier ebensaurer Reaktion anzeigte. Das Kaliumsulfat wurde durch Eindampfen und Zusatz von Alkohol möglichst entfernt. Die Säure, die noch stark aschenhaltig war und mit Ferrosulfat starke Reaktion gab, wurde mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoffgas verestert.

Der Ester schmilzt bei 126° und gibt mit dem Äthylester der symmetrischen Pyridintricarbonsäure keine Depression. Es ist also bei der Oxydation die symmetrische Pyridintricarbonsäure entstanden und die Konstitution der Base ergibt sich als α -Methyl- α' -Äthyl- γ -Äthylpyridin:



γ -Methyl- α -Äthylpyridin.

Als Ausgangsmaterial diente Erkner'sches » β -Pikolin«. Die Darstellung wurde genau nach den Angaben von Ahrens¹ ausgeführt.

Die Base wird allmählich und unter Umschütteln in die berechnete Menge 30prozentiger alkoholischer Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen trockenem Äther, eintropfen gelassen. Das auskrystallisierte Chlorhydrat des α - α' -Dimethylpyridins wird abgesaugt und mit kaltem absoluten Alkohol ausgewaschen. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade völlig eingedampft und zur Krystallisation in die Kälte gestellt. Der Krystallbrei wird abgesaugt und zum Schluß noch abgepreßt. Der von den Krystallen ablaufende Sirup wird wieder verarbeitet, indem man ihn fraktioniert mit Sublimat fällt. Man erhält einen Krystallbrei, der gegen 112° schmilzt (das Quecksilberdoppelsalz des γ -Pikolins schmilzt bei 128 bis 129°) und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus salzsaurem Wasser reines γ -Pikolinsalz vom Schmelzpunkt 127 bis 130° bildet. Das in gewöhnlicher Weise durch Destillation mit Kali aus dem Quecksilbersalz abgeschiedene γ -Pikolin zeigte den Siedepunkt 142 bis 144° (142·5 bis 144·5° Ladenburg,² 144 bis 145° Schulze,³ 143 bis 145° Mohler).⁴

Je 8 g Pikolin und 14 g Jodäthyl wurden in schwer schmelzbaren Glasröhren 1 Stunde auf etwa 280 bis 300° erhitzt. Auf solche Art wurden zirka 62 g γ -Pikolin verarbeitet.

Der Röhreninhalt, eine durch ausgeschiedene Kohle schwarz gefärbte Masse, wird durch alkoholische Salzsäure herausgespült. Der Inhalt von je vier Röhren wird dann vereinigt in einen Kolben gebracht und zunächst aus saurer Lösung mit Wasserdampf destilliert, um die bei der Reaktion entstandenen Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Zur Gewinnung der Basen wird dann der Kolbeninhalt mit Kalilauge übersättigt und abermals, und zwar so lange destilliert, als das Destillat noch

¹ B., 38, 155 (1905).

² B., 21, 286 (1888).

³ B., 20, 413 (1887).

⁴ B., 21, 1007 (1888).

alkalisch reagiert. Die Base wird dann durch festes Kali ab-
geschieden und getrocknet. Sie wird durch wiederholtes Frak-
tionieren in zwei Teile zerlegt, in eine Fraktion bis 166° und
eine von 166 bis 170° (741.5 mm).

Zur Reindarstellung wurde die Base, die zwischen 166
bis 170° siedete, in das Quecksilbersalz verwandelt. Dasselbe
fällt ölig und erstarrt erst nach längerer Zeit. Die in
eine ölige Schmiere eingebetteten Krystalle wurden auf
Ton gut abgepreßt; die letzten Reste des Öls wurden
durch starkes Pressen entfernt. Der Preßkuchen wurde aus
Wasser umkrystallisiert. Dieses Quecksilbersalz krystallisiert
in schönen Nadeln, die nach dem Trocknen bei 94 bis 96°
schmelzen. Da eine weitere Reinigung mit dem Salz nicht
durchführbar war, wurde es zerlegt. Die regenerierte Base
siedet bei 171° (745 mm). Die vollständige Reinigung der
Base geschah durch das Pikrat. Die aus dem Pikrat wieder-
gewonnene Base siedet bei 173 bis 175° (748 mm).

Bei der Elementaranalyse gaben 4.268 mg Substanz 12.352 mg CO_2 und
 3.52 mg H_2O .

| | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C | 79.3% | 78.9% |
| H | 9.1 | 9.2 |

Das Platindoppelsalz der Base schmilzt roh bei 182
bis 192° nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünnter
Salzsäure konstant bei 239° .

Bei der Platinbestimmung ergaben 8.728 mg Substanz 2.598 mg Platin.

| | Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ | Gefunden |
|----------|---|----------|
| Pt | 29.9% | 29.8% |

Das Pikrat bildet aus Wasser lange Nadeln, die bei 115
bis 116° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 6.284 mg Substanz, ergab $0.876\text{ cm}^3\text{ N}$
bei 20° und 758 mm .

| | Berechnet für $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---------|--|-----------|
| N | 16 0/10 | 16·2 0/10 |

Zur Feststellung der Konstitution der Base wurde 1 g mit 9·5 g Kaliumpermanganat in 3prozentiger Lösung auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Das Filtrat und die Auskochungen vom gebildeten Braunstein wurden mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und eingedampft. Ein beträchtlicher Teil des Kaliumsulfats wurde durch Alkohol entfernt und dann das Kaliumsalz der Säure in das Bleisalz verwandelt. Das Salz wurde gut mit Wasser ausgekocht und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat scheidet sich die Säure ab. Die rohe Säure schmilzt bei 225°. Die Säure wurde durch Überführung in ihren Methylester gereinigt. Zur Darstellung des Esters wurde die Säure mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 5 cm³ absoluten Methylalkohols 1 Stunde am Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, der abgekühlte Kolbeninhalt mit Natriumcarbonatlösung versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther zweimal umkrystallisiert. Schmelzpunkt 53°. Mit einem Lutidinsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 58° (H. Meyer und Tropsch)¹ gab er keine Depression. Die erhaltene Säure ist also Lutidinsäure und die Base α -Äthyl- γ -methylpyridin.

Untersuchung der basischen Teeröle, Siedepunkt 170 bis 195°

Als Material zu den im folgenden beschriebenen Versuchen dienten zirka 6 l englisches »Hochpyridin«. Dieses Rohprodukt wurde nach dem Trocknen zuerst durch Filtration von harzigen Ausscheidungen getrennt. Die abfiltrierten Basen wurden aus einem Kolben unter Anwendung eines Sydney Joung'schen Fraktionieraufsatzes mit drei Kolonnen destilliert.

Die niederen Fraktionen bis 170°, die schon Ahrens² untersucht hatte, wurden beseitigt. Die von 170 bis 200°

¹ M., 35, 189.

² B., 28, 795; 29, 2996; 37, 2062.

siedenden Anteile waren zunächst von Anilin zu befreien. Zur Entfernung des Anilins aus dem Basengemische war die Behandlung mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung unzweckmäßig, weil möglicherweise auch Pyridinbasen mit komplizierteren Seitenketten, wie Methyläthylpyridine etc., dabei Veränderungen erleiden könnten. Wir schlugen deshalb einen anderen Weg ein. In einigen Versuchen hatten wir uns überzeugt, daß man Anilin mittels Oxalsäure und Benzoylchlorid entfernen kann. Unser Verfahren war dementsprechend folgendes: Die Basen wurden einer gesättigten kochenden Lösung von Oxalsäure zugesetzt, durch einige Zeit gekocht und stehen gelassen, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hatte. Das oxalsaure Anilin wurde an der Pumpe abgesaugt, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die Basen wurden vom Wasser getrennt und in gewöhnlicher Weise zurückgewonnen.

Die so zurückgewonnenen Basen wurden mit Benzoylchlorid auf folgende Weise behandelt: Je 7 Gewichtsteilen der Base wurde 1 Gewichtsteil Benzoylchlorid langsam unter guter Kühlung zugesetzt und dieses Gemisch durch 1 Stunde am Rückflußkühler im Sieden erhalten, nach dem Erkalten mit der berechneten Menge Natriumcarbonat neutralisiert und die Basen mit Hilfe eines kräftigen Dampfstromes abdestilliert, in gewöhnlicher Weise zurückgewonnen und gut mit Ätzkali getrocknet. (Der im Destillierkolben gebliebene Rückstand wurde mit Wasser nachgewaschen, auf der Nutsche abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte den Schmelzpunkt 160 bis 161° und erwies sich als reines Benzanilid.)

Aus den von Anilin befreiten Basen wurden durch Fraktionieren mit Sidney Young'schem Aufsätze sieben Anteile gesammelt, von denen die bis 170° siedenden beseitigt wurden. Genauer untersucht wurden folgende Fraktionen:

- 170 bis 175°,
- 175 bis 180°,
- 180 bis 185°,
- 185 bis 190°.

Fraktion 170 bis 175°.

In diesem Anteil befand sich zum größten Teile symmetrisches Trimethylpyridin und β - β' -Dimethylpyridin, die durch Analyse und Eigenschaften der Platindoppelsalze sowie durch Oxydation der entsprechenden Basen identifiziert wurden. Die Trennung der Basen geschah durch Überführung der Basen zuerst in Chlorhydrate und dann in Zinnsalze. Man läßt durch einen Tropftrichter die gut gekühlten Basen langsam zu 34prozentiger alkoholischer Salzsäure, der man noch etwas Alkohol-Äther (1:1) zugesetzt hat, fließen und beendet die Abscheidung durch weiteren Zusatz von Äther-Alkohol. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene schneeweiße Chlorhydrat wurde auf der Nutsche abgesaugt, mit Alkohol-Äther nachgewaschen, mit Natronlauge versetzt und auf übliche Weise die Substanz wiedergewonnen. Die mit Ätzkali gut getrocknete Base siedete bei 171° (Mohler 171 bis 172°). Das Chlorhydrat dieser Base krystallisiert in schönen, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 223 bis 224° unter Aufschäumen (Mohler 223°).

Bei der Platinbestimmung ergaben 5.546 mg Substanz 1.645 mg Platin.

| | Berechnet für $C_8H_{11}N$ | Gefunden |
|---------|-------------------------------|-----------|
| Pt..... | 29.9 0/10 | 29.7 0/10 |

Zur sicheren Identifikation der Base wurden 12 g mit der für ein Kollidin berechneten Menge Kaliumpermanganat (95 g) auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Das Filtrat und die Auskochungen vom gebildeten Braunstein wurden eingedampft und mit Salzsäure neutralisiert. Die Hauptmenge des ausgeschiedenen Chlorkaliums wurde abfiltriert. Aus dem eingengten Filtrat wurde eine krystalline Abscheidung erhalten. Zur besseren Charakterisierung wurde die so gewonnene Säure in den Äthylester überführt. Zur Darstellung des Esters wurde der pulverisierte Rückstand mit alkoholischer Salzsäure 1 Stunde gekocht, in eine Krystallisierschale filtriert, wo nach dem Erkalten der Ester in weißen Nadeln auskrystallisierte. Der

Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Esters war 126 bis 127°.

Zur Darstellung der freien Säure wurde der Ester mit Ätzbaryt verseift, das Bariumsalz mit heißem Wasser gut gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Säure gibt mit Ferrosulfat stark rotviolette Färbung. In heißem Wasser ist sie leicht löslich, krystallisiert daraus beim Erkalten in Nadeln, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

Der Ester war damit als symmetrischer Pyridinricarbonsäuretriäthylester, die Säure als α - γ - α' -Pyridinricarbonsäure bestimmt, wodurch sich die Base als α - γ - α' -Trimethylpyridin erwies.

Das Filtrat von dem Chlorhydrat wurde zuerst sauer mit Wasserdampf destilliert, um Äther und Alkohol wegzujagen, dann mit Natriumcarbonat neutralisiert, abermals mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat auf übliche Weise die Basen wiedergewonnen.

Diese wurden durch die berechnete Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit der Lösung einer berechneten Menge SnCl_4 -Lösung versetzt. Nach dem Erkalten schied sich ein Niederschlag aus. Durch fraktionierte Krystallisation konnten aus diesem Niederschlag zwei Zinnsalze gewonnen werden. Das eine schmilzt bei 273°, das andere bei 205°. Das erstere Salz lieferte nach dem Zersetzen symmetrisches Trimethylpyridin, welches nach dem Geruch, Siedepunkt und Platindoppelsalz als solches leicht erkannt werden konnte.

Das zweite Zinnsalz lieferte nach dem Zersetzen eine bei 172 bis 172·5° (740 mm) siedende Base.

Das Platindoppelsalz dieser Base krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in schön ausgebildeten Würfeln vom Schmelzpunkt 250° unter Aufschäumen.

6·046 mg Substanz lieferten 1·907 mg Platin.

| | Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| Pt..... | 31·2 % | 31·5 % |

Das Pikrat aus Essigester umkrystallisiert, schmilzt bei 235 bis 236°.

Diese Eigenschaften stimmen mit denen, die Ahrens¹ für das β - β' -Dimethylpyridin angibt, überein. Die Identität dieser Base mit dem β - β' -Dimethylpyridin konnte noch durch die Oxydation bewiesen werden.

2 g Base wurden mit 12 g Kaliumpermanganat in üblicher Weise oxydiert. Das Filtrat vom Braunstein wurde eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Beim Erkalten der Flüssigkeit fällt die Säure krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde sie gereinigt. Mit Ferrosulfat gab sie keine Farbenreaktion. Schmelzpunkt 323°.

Damit war die Säure als Dinikotinsäure identifiziert.

Die Filtrate von den Zinnsalzen wurden stark eingeeengt. Da sich feste Salze nicht mehr abschieden, wurden die Basen in Freiheit gesetzt. Sie destillierten zwischen 170 bis 180°. Versuche, durch fraktionierte Destillation eine einheitliche Substanz zu isolieren, schlugen fehl; zwar gelang es, eine Base vom ungefähren Siedepunkt 173° herauszufractionieren, doch zeigte die Oxydation dieser Base, daß sie nicht rein war. Als einziges Oxydationsprodukt wurden geringe Mengen von Lutidinsäure erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Säure gar nicht aus dem Hauptbestandteil der Base stammte, sondern einer geringen Verunreinigung ihren Ursprung verdankt. Auch die höheren Fraktionen 175 bis 180°, dann 180 bis 185°, 185 bis 190° gaben keine festen Zinnsalze. Auch eine nochmals sorgfältig durchgeführte Destillation gestattete keine Trennung dieses Gemisches. Die verschiedenen Fraktionen wurden daher wieder vereinigt, in Salzsäure gelöst und die Fraktionierung mittels der Quecksilbersalze versucht. Auch nach dieser Methode konnte eine Trennung nicht bewirkt werden. Es gelang zwar unschwer, ein Quecksilbersalz vom Schmelzpunkt 138 bis 139° herauszupräparieren, das ganz einheitlichen Habitus zeigte, als jedoch daraus die Base regeneriert wurde, siedete sie nicht konstant. Ebenso verhielten sich die anderen Fraktionen der Quecksilbersalze. Es wurden daher die regenerierten Basen in Pikrate verwandelt. Die Pikrate wurden mit viel Wasser ausgekocht; dabei fiel ein Pikrat

¹ B., 37, 2064.

durch seine Schwerlöslichkeit sofort auf. Dieses Pikrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol und Essigester bei 235 bis 236° und die daraus gewonnene Base siedete bei 171 bis 172° (725 mm).

Das aus dieser Base dargestellte Platindoppelsalz schmilzt bei 255° unter Aufschäumen und Dunkelwerden. Diese Base war also identisch mit dem schon oben mittels des Zinnsalzes isolierten β - β' -Dimethylpyridin (Mischungsschmelzpunkt).

Die Mutterlaugen von dem β - β' -Dimethylpyridinpikrat wurden konzentriert und die ausfallenden Pikrate sorgfältig fraktioniert krystallisiert. Als Krystallisationsmittel wurden Wasser, Alkohol und Essigester verwendet. Durch mühsames und ungemein langwieriges Krystallisieren konnten vier Pikrate von den Schmelzpunkten 114 bis 116°, 136 bis 137°, 143 bis 144° und 179° isoliert werden.

Von dem bei 114 bis 116° schmelzenden Pikrat wurde nur eine ganz winzige Menge erhalten, so daß eine Isolierung der Base daraus aussichtslos erschien. Mit dem bei 115 bis 116° schmelzenden Pikrat des γ -Methyl- α -Äthylpyridins gemischt, gab es eine Schmelzpunktdepression von zirka 20°.

Das Salz vom Schmelzpunkt 136 bis 137° lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf ein Kollidin deuteten. Ahrens¹ fand im Teer eine Base vom Siedepunkt 165 bis 168°. Das Pikrat seiner Base schmilzt bei 128 bis 131°. Unsere Base sott bei 165 bis 170°, war also vielleicht identisch mit der Base von Ahrens. Für einen Oxydationsversuch reichte die vorhandene Menge nicht aus.

$\alpha\alpha'\beta$ -Trimethylpyridin.

Das Pikrat vom Schmelzpunkt 143 bis 144° wurde auf gewöhnliche Weise zerlegt. Die gewonnene Base sott bei 173 bis 174° (734 mm).

Bei der Elementaranalyse gaben 7.211 mg Substanz 20.893 mg CO₂ und 6.03 mg H₂O.

| | Berechnet für Kollidin | Gefunden |
|---------|---------------------------|-----------|
| C | 79.3 0/10 | 79.0 0/10 |
| H | 9.1 | 9.5 |

Die Base riecht angenehm würzig. In kaltem Wasser ist sie leichter löslich als in heißem.

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Krystalle. Beim Erhitzen schwärzt es sich bei 210° und schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 250 bis 252°.

Bei der Platinbestimmung ergaben 17·716 mg Substanz 5·112 mg Platin.

| | Berechnet für $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ | Gefunden |
|--------------|---|-----------|
| Pt | 29·0 0/10 | 28·9 0/10 |

Das Goldsalz krystallisiert aus Wasser in langen schönen Nadeln, die bei 106° schmelzen.

Das Pikrat aus Wasser umkrystallisiert, bildet lange, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt unverändert 143 bis 144°.

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 6·829 mg, ergab 0·948 cm³ N bei 20° und 757 mm.

| | Berechnet für $C_8H_{11}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$ | Gefunden |
|-------------|---|-----------|
| N | 16·0 0/10 | 16·1 0/10 |

Die Oxydation der Base wurde in gewöhnlicher Weise durchgeführt. Die von Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wurde nach dem Eindampfen mit Salpetersäure eben neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz wurde in heißer Salpetersäure gelöst; beim Erkalten krystallisierte ein saures Salz aus, das durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure gereinigt werden konnte. Das Salz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Silbersulfid abfiltrierte Lösung stark eingedampft. Die Säure krystallisierte in undeutlichen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind, aus. Die wässrige Lösung gibt eine starke Ferrosulfatreaktion. Die Säure schmilzt bei zirka 130° in ihrem Krystallwasser, verliert CO₂ und schmilzt neuerdings bei 245 bis 250°.

Die Wasser- und CO₂-Abspaltung konnten quantitativ verfolgt werden. Beim Erhitzen auf 160° verloren:

0·2814 g Säure 0·0884 g CO₂ + 2 H₂O, entsprechend 31·4 0/10.
Berechnet für die Abspaltung von CO₂ + 2 H₂O ist 32·27 0/10.

Bei der Elementaranalyse der Säure gaben:

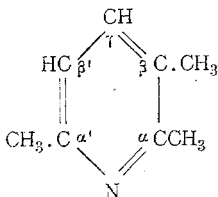
4·159 mg Substanz 5·886 mg CO₂ und 1·38 mg H₂O.

| | Berechnet für <u>C₅H₂N(COOH)₃ + 2 H₂O</u> | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C | 38·7 % | 38·6 % |
| H | 3·6 | 3·7 |

Der nach der Abspaltung von Wasser und CO₂ gebliebene Rückstand gab mit Ferrosulfat eine gelbrote Färbung und schmilzt bei 252°, er war identisch mit α - β' -Pyridindicarbonsäure. Zur weiteren Identifizierung wurde die Isocinchomeronsäure noch in den Methylester übergeführt.

Der Ester wurde auf folgende Weise dargestellt: Die gut getrocknete Säure wurde fein zerrieben, in trockenem Äther verteilt und dazu eine ätherische Lösung von Diazomethan allmählich zugefügt, solange bei weiterer Zugabe noch stürmische Stickstoffentwicklung erfolgt. Das Gemisch wurde bis zum Aufhören der Reaktion stehen gelassen, dann mit ein wenig Ameisensäure versetzt, mit Sodalösung ausgeschüttelt und in Äther aufgenommen. Der Äther wird abgedampft und der Ester aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Ester schmilzt bei 162 bis 163°. Ein Mischungsschmelzpunkt mit einem Originalpräparat von Isocinchomeronsäuredimethylester (Hans Meyer und Staffen¹⁾) gab keine Depression.

Die Eigenschaften der bei der Oxydation der Base erhaltenen Säure weisen zweifellos auf die α - α' - β -Pyridinetricarbonsäure C₅H₂N(COOH)₃ + 2 H₂O hin. So ergibt sich die Konstitution des Kollidins als α - α' - β -Trimethylpyridin.



¹ M., 34, 521 (1913).

α - β - γ -Trimethylpyridin.

Aus dem Pikrat vom Schmelzpunkt 179° wurde nach dem Zerlegen mit Kali die Base mit Wasserdampf abgetrieben, abgeschieden und mit Kali getrocknet. Die Base destillierte dann zwischen 182 und 183° (739 mm). Sie wurde durch die Analyse als Kollidin charakterisiert.

6·216 mg Substanz gaben 17·971 mg CO_2 und 5·11 mg H_2O .

| | Berechnet für Kollidin | Gefunden |
|---------|---------------------------|-----------|
| C | 79·3 0/10 | 78·9 0/10 |
| H | 9·1 | 9·2 |

Die Base ist ein nicht unangenehm riechendes Öl, schwer löslich in Wasser.

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser bei 211 bis 212° schmelzen.

Bei der Platinbestimmung ergaben 13·023 mg Substanz 3·898 mg Platin.

| | Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2\text{H}_2\text{Pt}\cdot\text{Cl}_6$ | Gefunden |
|----------|---|-----------|
| Pt | 29·9 0/10 | 29·9 0/10 |

Das Goldsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, krystallisiert in Nadeln und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 144° .

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigester. Schmilzt bei 179° .

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 8·734 mg Substanz, ergab $1\cdot260\text{cm}^3$ N bei 19° und 744 mm.

| | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ | Gefunden |
|---------|---|-----------|
| N | 16·0 0/10 | 16·5 0/10 |

Zur Oxydation mußte eine aus dem (auch schon bei 169° schmelzenden) Rohpikrat gewonnene Base genommen werden, die daher nicht ganz so rein war wie die untersuchten Salze.

1.8 g wurden mit 14.2 g Kaliumpermanganat in 2 prozentiger Lösung zuerst bei Zimmertemperatur und dann auf dem Wasserbade oxydiert. Die Verarbeitung geschah wie bei dem α - α' - β -Trimethylpyridin angegeben. Die Reinigung der entstandenen Säure geschah durch das Silbersalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff.

Es wurde so eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Säure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 237 bis 239° schmilzt.

Analyse der Säure:

4.863 mg Substanz gaben 7.423 mg CO₂ und 1.39 mg H₂O.

| | Berechnet für $C_5H_2N(COOH)_3 + H_2O$ | Gefunden |
|---------|---|-----------|
| C | 41.9 0/10 | 41.6 0/10 |
| H | 3.1 | 3.2 |

Die Säure gab die Skraup'sche Reaktion, es war also ausgeschlossen, daß die Säure die β - γ - β' -Pyridintricarbonsäure wäre: Carboisocinchomeronsäure zeigt ebenfalls ganz andere Eigenschaften; ebenso ausgeschlossen war es, daß die Säure die α - γ - α' -Pyridintricarbonsäure oder die α - β - β' -, die Carbo-dinikotinsäure wäre. Es bleibt nur noch zwischen der α - β - γ -Pyridintricarbonsäure (α -Carbocinchomeronsäure), von Weidel zuerst »Oxycinchomeronsäure« genannt, und der α' - β - γ -Pyridintricarbonsäure der Berberonsäure oder α' -Carbocinchomeronsäure zu unterscheiden.

Zu diesem Zwecke wurde die Säure in ihren Methylester übergeführt. Die gut getrocknete und pulverisierte Säure wurde in trockenem Äther verteilt und dazu eine ätherische Lösung von Diazomethan allmählich zugefügt, das Gemisch bis zum Aufhören der Reaktion stehen gelassen, mit Natriumcarbonatlösung und Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kohle geschüttelt, abfiltriert und zur Trockene eingedampft. Der Rest wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert; dabei scheidet sich eine geringe Menge von feinen Krystallnadeln ab, von denen abfiltriert wurde. Diese Krystallnadeln sind aschehaltig und schmelzen bei 157 bis 158°. Der Geschmack

dieser Nadeln ist intensiv bitter. Aus der Mutterlauge dieser Krystallnadeln schied sich die Hauptmenge des Esters beim Abdunsten des Alkohols rasch aus. Der so gewonnene Ester schmilzt roh bei 98 bis 100°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde er gereinigt und schmilzt dann bei 101 bis 102°.

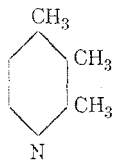
Er konnte leicht als α - β - γ -Pyridinricarbonsäuretrimethylester identifiziert werden, als zum Vergleich reine α - β - γ -Pyridinricarbonsäure (Originalpräparat von Weidel) mit Diazomethan esterifiziert wurde. Der so dargestellte Ester schmolz bei 101 bis 102°, löste sich leicht in Methylalkohol, schwer in Petroläther und krystallisierte in feinen Nadelchen.

4·220 mg Substanz gaben 11·44 mg AgJ.

| | Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N$ | Gefunden |
|------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| OCH ₃ | 36·8 $\frac{0}{10}$ | 36·1 $\frac{0}{10}$ |

In Wasser ist der Ester leicht löslich; die frisch dargestellte wässrige Lösung gibt mit Ferrosulfat keine Reaktion.

Unsere Base war also identisch mit dem von Guareschi¹ synthetisch dargestellten Kollidin



Dies geht auch aus dem Vergleich mit den allerdings nur kurzen Angaben des italienischen Forschers hervor.

| | Unsere Beobachtungen ergaben: | Guareschi fand: |
|------------------------|--|--|
| Siedepunkt der Base... | 182 bis 183° (739 mm) | 185 bis 188° |
| | Riecht nicht unangenehm, pyridinähnlich. Bleibt an der Luft farblos. | Farblos, von scharfem Pyridingeruch. Färbt sich an der Luft gelb. ² |
| | Schwer löslich in Wasser. | Löslich in Wasser. |

¹ Atti Acc. d. Sc. di Torino, 35 (1900).

² Offenbar infolge einer Verunreinigung.

| | Unsere Beobachtungen ergaben: | Guareschi fand: |
|----------------|--|--|
| Pt-Salz | Gelbe Nadeln. Schmelzp. 211 bis 212°. | Kurze gelbe Prismen. Schmelzp. 211 bis 212°. |
| Goldsalz | Ziemlich schwer löslich in Wasser, Schmelzp. 144°. Gelbe Nadeln. | Schwer löslich in kaltem Wasser. Gelbe Nadeln. Schmelzp. gegen 100°. |
| Pikrat | Gelbe Nadeln. Schmelzp. 179°. | Gelbe Krystalle. |
| Oxydation..... | Liefert Carbo- cinchomeronsäure. | Liefert Carbo- cinchomeronsäure. |

Die Darstellung des neutralen Carbocinchomeronsäureesters beansprucht ein gewisses Interesse, da bekanntlich Rint¹ in einer ausführlichen Arbeit: »Über die Esterifizierung der $\alpha\beta\gamma$ -Pyridintricarbonensäure« zu dem Schlusse gelangte: »Man scheint...genötigt zu sein anzunehmen, daß eine Esterifikation der dritten Carboxylgruppe infolge ihrer Stellung nicht herbeizuführen ist.«

Das weiter oben erwähnte aschehaltige Nebenprodukt von der Darstellung des neutralen Carbocinchomeronsäureesters ist nicht, wie man hätte denken können, unreiner saurer $\alpha\beta\gamma$ -Pyridintricarbonensäureester. Es ließ sich durch nochmalige Behandlung mit Diazomethan und die übliche Reinigung aschefrei erhalten, änderte aber den Schmelzpunkt nicht und reagierte neutral. Der Gedanke lag nahe, daß dieses Nebenprodukt aus einer kleinen Verunreinigung unserer Base mit symmetrischem Trimethylpyridin stamme.

Um darüber Klarheit zu erlangen, haben wir den neutralen Trimethylester der symmetrischen Pyridintricarbonensäure mit dem fraglichen Produkt verglichen.

Zur Darstellung des Esters wurde symmetrische Pyridintricarbonensäure in absolutem Methylalkohol suspendiert, Salzsäure in der Kälte bis zur Sättigung eingeleitet und 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert der Ester

¹ M., 18, 223 (1897).

in langen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 154.5° haben. Dieser Ester gibt mit dem obigen keine Depression des Schmelzpunktes. Beide Ester zeigen den gleichen bitteren Geschmack.

Analyse:

6.801 mg Substanz gaben 18.83 mg AgJ.

| | Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N$ | Gefunden |
|----------------------------|-------------------------------------|----------|
| OCH ₃ | 36.8 % | 36.6 % |

Sonach erscheint es sichergestellt, daß die Verunreinigung des von uns zur Oxydation verwendeten $\alpha\beta\gamma$ -Trimethylpyridins aus einer kleinen Menge $\alpha\alpha'\gamma$ -Trimethylpyridin bestand.