

Natriumsperoxyd gesehen werden. Ich habe damit in diesem Falle keine schlechteren Erfahrungen gemacht als mit irgend einem anderen Oxydationsmittel. Das Natriumsperoxyd ist nur dann gefährlich, wenn es in Berührung mit feuchten brennbaren Substanzen kommt⁴⁾, was hier nicht der Fall ist. Man muß es nur in gutverschlossenen Büchsen mit eingeschliffenen Stöpseln aufbewahren und in geeigneten Gefäßen aus Porzellan oder Glas abwägen.

Ich gebe zum Schluß die nach meinem Verfahren gewonnenen Resultate. Die unter II aufgeführten Zahlen wurden bei denselben Proben nach der Methode von Mastbaum erhalten:

	a.	b.	c.
Sn %: I.	1,61	4,10	3,25
II.	1,64	3,98	3,29

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen habe ich das Schmelzen mit Natriumsperoxyd auch für die Trennung von Zinn und Antimon und ihre Bestimmung in den Legierungen benutzt. Ich werde darüber Bericht erstatten, sobald ich genug Resultate gesammelt habe.

Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers.

Von Dr. H. IHDLER.

(Eingeg. d. 4./3. 1904.)

Seit einer Reihe von Jahren liegen Arbeiten vor, die sich mit der Untersuchung der basischen Bestandteile des Braunkohlenteeres befassen. Rosenthal¹⁾ hat das Pyridin, Döbener²⁾ das Chinolin, Oehler³⁾ das Anilin und kürzlich Frese⁴⁾ das α -Pikolin aus demselben als chemisches Individuum isoliert. Während im Steinkohlenteer durch ältere Arbeiten bereits eine große Anzahl von Basen nachgewiesen ist, und neuerdings durch englische Chemiker das Schieferteeröl nach gleicher Richtung untersucht wird, fehlen die entsprechenden Arbeiten bisher beim Braunkohlenteer.

Es war zu erwarten, daß von den basischen Bestandteilen des Steinkohlenteers die meisten sich auch im Braunkohlenteer wiederfinden würden. Ich habe mich nun mit der Isolierung der Pyridinbasen aus dem letzteren befaßt, einmal um überhaupt die Anwesenheit der einzelnen Homologen festzustellen, vor allem aber, um zu untersuchen, ob sich Pyridinderivate im Teere befinden, die eine größere Seitenkette als das einfache $-\text{CH}_3$ enthalten. Bei der Rosenthal'schen Arbeit⁵⁾ über die Fettsäuren des Schweißwassers war aufgefallen, daß sich Säuren

mit verzweigten Kohlenstoffketten nicht hatten nachweisen lassen. Es war von Interesse festzustellen, ob sich ähnliche Verhältnisse bei den Pyridinabkömmlingen wiederholen würden.

Als Ausgangsmaterial diente ein Basengemisch, das auf bekannte Weise⁴⁾ gewonnen war, und das von ca. 100—280° siedete. Es wurde durch vielfach wiederholte fraktionierte Destillation in Anteile zerlegt, die von 5 zu 5° übergingen. Da die niederen Angehörigen der Pyridinreihe bereits bekannt sind, begann ich meine Untersuchungen mit der Fraktion 141—146°.

1. Fraktion 141—146°.

Dieselbe wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst und mit kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung sukzessive gefällt. Das in schönen farblosen Blättchen auskristallisierende Salz wurde aus angesäuertem Wasser vielfach umkristallisiert, bis es dauernd den Schmelzpunkt 187° zeigte. Dasselbe enthielt 48,44% Hg, für ein Lutidinsalz mit 2 Mol. HgCl_2 sind 48,25% berechnet.

Um die Vermutung, das vorliegende Salz sei das Quecksilberdoppelsalz des α - α -Lutidins, zu bestätigen, wurde aus dem Salz mit Natron die Base freigemacht, im Dampfstrome abdestilliert und nach Weidel und Herzog⁶⁾ mit der berechneten Menge KMnO_4 in neutraler 3%iger Lösung oxydiert, wobei das Kochen der Lösung durch Einleiten von Wasserdampf bewirkt wurde, da bei direktem Erhitzen durch die Bildung von MnO_2 ein sehr heftiges Stoßen der Flüssigkeit, einmal sogar explosionsartige Zertrümmerung des Kolbens hervorgerufen wurde.

Aus der vom Mangansperoxyd abfiltrierten Lösung wurde nach dem Einengen und Neutralisieren das Silbersalz der gebildeten Säure durch Zusatz von AgNO_3 und etwas Essigsäure gefällt, ausgewaschen, mit Salmiak umgesetzt, vom ausgeschiedenen AgCl abfiltriert und die heiße Lösung des Ammoniaksalzes mit Salzsäure übersättigt. Beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt in feinen, haarförmigen Nadeln, die mehrfach umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 240° (frühere Angaben 226⁷⁾, 236⁸⁾. Bei einer Titration wurde für eine zweibasische Säure gefunden: Mol.-Gew. 167,8 ber. für $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2$ — 167; die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol rot gefärbt, mit Bleiacetat gibt sie keinen Niederschlag; sämtliche Eigenschaften weisen auf die α - α -Pyridindicarbonsäure hin.

Das Kupfersalz der Säure kristallisierte in kurzen, dunkelblauen Prismen mit 27,68% Cu, ber. 27,82% Cu, das Silbersalz in kleinen, farblosen Prismen. Die Säure selbst ließ sich auch in der zweiten Modifikation in Form von Prismen erhalten.

Die Base, von der ausgegangen wurde, ist daher als α - α -Dimethylpyridin anzusprechen. Sie siedet bei 142—144° und zeigt den charakteristischen pfefferminzartigen Geruch. Ihr Platindoppelsalz schmilzt bei 208°.

¹⁾ Z. anal. Chem. 34, 598.

¹⁾ Chem.-Ztg. 14, 870.

²⁾ Berl. Berichte 28, 106.

³⁾ Diese Z. 1899, 561.

⁴⁾ Diese Z. 1903, 12.

⁵⁾ Diese Z. 1903, 221.

⁶⁾ Wiener Monatshefte 1, 10.

⁷⁾ Berl. Berichte 18, 53. 19, 289, 786.

⁸⁾ Berl. Berichte 18, 1744. 19, R. 18.

Die Mutterlauge, aus der das beschriebene Quecksilbersalz auskristallisiert war, wurde durch Zusatz von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in der Wärme völlig neutralisiert. Beim Erkalten schieden sich verschiedene Kristalle aus, unter denen zunächst lange Nadeln vorherrschten. Durch weiteren Zusatz von Sublimatlösung erhielt ich eine Anzahl von Kristallfraktionen, aus den durch häufiges Umkristallisieren sich folgende vier Salze isolieren ließen: 1. lange Nadeln, F. 135°; 2. Kleine Blättchen, F. 152—153°; 3. Größere schöne Blättchen, F. 185—187° (dem Aussehen und Verhalten nach das Doppelsalz des beschriebenen α - α -Lutidins); 4. Feine, büschelförmige Nadeln, F. 126—130°.

1. Die Nadeln enthielten 63,71, resp. 63,64% Hg und 26,21% Cl, für ein Salz C_6H_7N , $HCl + 3HgCl_2$ sind 63,66% Hg und 26,34% Cl berechnet. Aus ihnen wurde die Base, wie oben beschrieben regeneriert und alsdann oxydiert. Aus der Säurelösung wurde durch Kupferacetat ein Kupfersalz gefällt, das einen blaugrünen Niederschlag bildete und 20,52% Cu enthielt — ber. für $(C_6H_4NCO_2)_2Cu$ 20,68% Cu. — Aus ihm wurde die Säure mit H_2S freigemacht und durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht. Die Säure wurde in Form feiner weißer Nadeln erhalten, die nach dem Umkristallisieren bei 229/30° schmolzen. Eisenvitriollösung nicht färbten und also als Nikotinsäure⁹⁾ anzusprechen waren. Demnach war das vorliegende Quecksilbersalz dasjenige des β -Pikolins. Die Base siedet bei 143—144°. Ihr Platinsalz von der Farbe des Kaliumbichromats schmilzt bei 217° (214°¹⁰⁾.

2. Die kleinen Blättchen, die 59,47%, resp. 59,67% Hg enthielten — ber. für C_6H_7N , $HCl + 2HgCl_2$ 59,57% Hg — wurden ebenso wie unter 1. beschrieben behandelt. Ich erhielt ein Kupfersalz, das in schönen, blauvioletten Blättchen kristallisierte, die für die α -Pikolinsäure charakteristisch sind. Die Säure selbst schmolz bei 136° und färbt Eisenvitriollösung gelb. Das Quecksilberdoppelsalz ist also das des bereits früher nachgewiesenen α -Pikolins.

4. Die letzte Fraktion war leider nur in geringer Menge zu erhalten, immerhin gelang es, nachzuweisen, daß das Doppelsalz des γ -Pikolins vorlag. Die Nadeln enthielten 59,66%, resp. 59,63% Hg. — ber. für C_6H_7N , $HCl + 2HgCl_2$ — 59,57% Hg. — aus ihnen wurde auf dem bekannten Wege eine Säure in Form eines amorphen, weißen, in Alkohol kaum löslichen Pulvers vom F. 300° erhalten, die ein in Wasser schwer lösliches Kupfersalz bildet: Isonicotinsäure. Das Platinsalz der Base bildet schöne viereckige Sterne oder Trapezoide. Es schmilzt bei 242° und enthält 32,72% Pt. (ber. 32,79% Pt.).

II. Fraktion 150—155°.

Lunge und Rosenberg¹¹⁾ haben durch Oxydation die Anwesenheit von α - β -Lutidin im Stein-

⁹⁾ Oechsner de Coninck (Bll. Ass. Belg. 42, 100) hat ein nikotinsaures Kupfersalz dargestellt, dem er die Formel $C_6H_7NCO_2$ — Cu — OH gibt. Ein solches Salz konnte ich nicht erhalten.

¹⁰⁾ Liebigs Ann. 247, 9 ff.

¹¹⁾ Berl. Berichte 20, 134.

kohlenteer festgestellt, Smythe und Garriet¹²⁾ dasselbe aus dem Broxburner Schiefererdeöl isoliert, leider geben dieselben aber nichts über den Gang der Untersuchung an. Da diese Base nach ihnen bei 154—155° siedet soll, versuchte ich, sie aus der Fraktion 150—155° zu isolieren.

Ich verfuhr wieder, wie mit der vorigen Fraktion und erhielt aus saurer Lösung zunächst lange, feine Nadeln in büschelförmiger Anordnung, die umkristallisiert bei 132° schmolzen. Sie enthielten 58,47% Hg. — ber. für C_6H_7N , $HCl + 2HgCl_2$ 58,57% Hg. — Aus ihnen wurde die Base regeneriert, wie beschrieben oxydiert, und die Säure durch ihr Kupfersalz isoliert, das als blaugrüner Niederschlag erhalten wurde. Dies Salz enthält 27,77% Cu, — ber. für C_5H_3N , $(CO_2)_2Cu$ 27,82 — und ergibt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, eine Säure in Form farbloser Blättchen, die bei 240° unter Zersetzung schmolzen. Mit Eisenvitriollösung gibt die Säure eine blutrote Färbung, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, somit unzweifelhaft α - γ -Pyridindicarbonsäure. Die Base, aus der sie gewonnen wurde, ist also α - γ -Lutidin, Kp. 159°; ihr Platinsalz schmilzt bei 230—233° unter Zersetzung.

Neben dem Salze dieser Base fiel aus der sauren Quecksilberlösung nur noch das des α - α -Lutidins in kleinen Mengen aus.

Ich neutralisierte daher dieselbe mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in der Wärme. Beim Erkalten kristallisierten kleine, spröde Kristalle aus, deren Menge durch weiteren Zusatz von Sublimat sich noch erheblich vermehrte; der Schmelzpunkt lag bei 164°. Das Salz enthielt 67,75% Hg, für ein Salz C_6H_7N , $HCl + 6HgCl_2$ sind 67,82% Hg berechnet. Aus diesem Salze wurde nach bekanntem Verfahren die Base freigemacht und aus dieser die zugehörige Säure dargestellt, deren Silbersalz durch $AgNO_3$ in essigsaurer Lösung als schleimiger Niederschlag gefällt wird. Durch Dekantieren wurde dasselbe gereinigt und mit H_2S zersetzt. Ich erhielt so die Säure in Form eines farblosen, scheinbar kristallinischen Pulvers, das in Wasser nur auf Zusatz von wenig Säure löslich ist, mit Bleiacetat eine kristallinische Fällung gibt. Ferrosulfatlösung gelbrot färbt und bei 236° schmilzt, demnach als Isocinchomeronsäure = α - β -Pyridindicarbonsäure anzusprechen ist.

Danach ist die Base, aus der diese Säure erhalten wurde, α - β -Lutidin. Die Angaben der englischen Forscher über dieselbe kann ich nur bestätigen. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von intensivem Pyridingeruch, siedet bei 152—154° (Smythe und Garriet 154—155°), ihr Pikrat, gelbe feine Nadeln, schmilzt bei 150—152° (151—152°), das Platinsalz bei 236° (238°) unter Zersetzung. Das beschriebene Quecksilbersalz mit 6 Mol. $HgCl_2$ hat den F. 164° (163°).

III. Fraktion 170—175°.

In der Fraktion 170—175° isolierte ich zunächst das s -Collidin, indem ich sie in wenig überschüssiger Salzsäure löste und mit konzen-

¹²⁾ Proc. Chem. Soc. 1902. 49.

trierter Ferrocyanikaliumlösung fällt. Der feinkörnige, gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, mit Natron die Base wieder freigemacht und im Dampfstrome abdestilliert. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und sukzessive mit konzentrierter Sublimatlösung versetzt. Aus den erhaltenen Kristallfraktionen ließ sich durch vielfaches Umkristallisieren eine solche vom F. 158—160° in größerer Menge in Form kleiner, harter Kristalle isolieren. Diese enthielten 57,29% Hg — ber. für $C_8H_{11}N \cdot HCl + 2HgCl_2$ 57,18% Hg. Aus dem Salz wurde die Base regeneriert und aus dieser die zugehörige Säure dargestellt, die mit Hilfe ihres Kupfersalzes isoliert wurde. Die Säure erhielt ich in Form feiner, sehr kleiner Nadeln vom F. 228°. Sie ist in Wasser ziemlich löslich, färbt Eisenvitriollösung prächtig violettrot, die charakteristische Färbung der α - γ - α -Pyridintrikarbonsäure. Das Kupfersalz enthielt 31,25% Cu, ber. für $C_5H_2N(CO_2Cu)_3$ 31,41% Cu. Demnach ist die zugehörige Base das α - γ - α -Collidin. Dasselbe siedet bei 170—171° und bildet ein Pikrat in gelben Nadeln vom F. 155—156°.

Die weitere Untersuchung dieser und der übrigen Fraktionen wird Gegenstand einer späteren Veröffentlichung sein.

Von ungleich größerem Interesse, als die Isolierung der einzelnen Homologen, war für uns die Feststellung, ob Pyridinderivate mit einer größeren Seitenkette im Braunkohlenteer vorkommen. Ich beschränkte mich hierbei darauf, die Anwesenheit von α - und γ -Äthyl-, sowie von α -Propyl- und α -Isopropylpyridin zum Gegenstand der Untersuchung zu machen.

α -Äthylpyridin siedet bei 148°. Ich fraktionierte daher aus dem Basengemisch, das von 145—150° überging, sehr sorgfältig alle unter 146° siedenden Anteile heraus, wobei es mir vor allem darauf ankam, das α -Pikolin (Kp. 129°) völlig zu entfernen. Nach dreimaliger Destillation erhielt ich 15 g eines Basengemisches, das, mit n. Schwefelsäure titriert¹³⁾, eine Zusammensetzung zeigte, die 71% C_7H_9N und 29% C_6H_7N entsprach.

Die Basen wurden nunmehr mit einer berechneten Menge $KMnO_4$, wie oben beschrieben,

¹³⁾ Als Indikator verwandte ich mit gutem Erfolg eine Alaunlösung, die durch Verschwinden der Opaleszenz einen sehr scharfen und leicht beobachtbaren Neutralisationspunkt angibt.

oxydiert und aus dem erhaltenen Säuregemisch die α -Pikolinsäure, die entstanden sein mußte, wenn α -Äthylpyridin vorhanden war, zu isolieren versucht. Das charakteristische blaurote, schon in der Kälte fallende Kupfersalz dieser Säure ließ sich aber nicht erhalten, woraus auf die Abwesenheit des α -Äthylpyridins geschlossen werden muß.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangte ich hinsichtlich des γ -Äthylpyridins, das bei 164—166° siedet. Die Fraktion 160—165° wurde mit Ferrocyanikalium behandelt, wodurch γ -Äthylpyridin, nicht aber γ -Pikolin gefällt wird. Aus dem gelben Niederschlag wurden die Basen wieder frei gemacht und wie bekannt oxydiert. Auch hier ließ sich Isonikotinsäure, die durch ihr hellgrünes, schwerlösliches Kupfersalz ausgezeichnet ist, nicht nachweisen. Demnach konnte auch kein γ -Äthylpyridin vorhanden gewesen sein.

Mit gleichfalls negativem Erfolge versuchte ich, in der Fraktion 155—160° das α -Isopropylpyridin (Kp. 158—159°) und in der Fraktion 165—170° das α -Propylpyridin (Kp. 165—168°) nachzuweisen. In keinem Falle ließ sich nach der Oxydation in dem Säuregemisch α -Pikolinsäure nachweisen.

Aus der hierdurch bewiesenen Abwesenheit der genannten Pyridinabkömmlinge darf man wohl ohne weiteres den Schluss ziehen, daß im Braunkohlenteer überhaupt keine Pyridinderivate mit größeren Seitenketten vorhanden sind, ein Schluss, der mit den beim Steinkohlenteer gemachten Erfahrungen im Einklang steht, nachdem Lunge und Rosenberg¹⁴⁾ ziemlich einwandsfrei nachgewiesen haben, daß das γ -Äthylpyridin, das Oechsner de Coninck¹⁵⁾ aus dem Steinkohlenteer isoliert haben wollte, mit dem γ -Lutidin identisch ist.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Dr. Rosenthal, dem ich für die vielseitige Unterstützung, die ich bei der Durchführung derselben erfuhr, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank sage.

Aus den Laboratorien
der Sächs.-Thür. Aktien-Gesellschaft
für Braunkohlenverwertung
zu Halle a./S. Fabrik Teuchern.

¹⁴⁾ Berl. Berichte 20, 136.

¹⁵⁾ Berl. Berichte 17, 100. Bih. Ass. Belg. 42, 252.

Sitzungsberichte.

In der Sitzung des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Darmstadt am 8./3. 1904, an welcher auch die Ortsgruppe Darmstadt des Oberrheinischen Bezirksvereins teilnahm, berichtete der Vorstand der bakteriologischen Abteilung der Merckschen Fabrik, Dr. med. Landmann, über seine bakteriologischen Untersuchungen des Bohnensalats, der in Darmstadt im Februar d. J. den Tod von elf Personen verursacht hatte. Die Untersuchungen, welche dadurch erschwert wurden, daß nur eine kleine

Menge Material, welches schon in einem Kohlen-eimer gelegen hatte, zur Verfügung stand, ergaben zunächst die Anwesenheit eines Giftes in der keimfrei gefilterten Spülflüssigkeit. Dieses Gift tötete in sehr kleinen Mengen Mäuse und Meerschweinchen innerhalb 1—3 Tagen unter den Symptomen des Botulismus (schlaffe fortschreitende Lähmung der gesamten Körpermuskulatur, Pupillenerweiterung usw.).

Kulturversuche ergaben die Anwesenheit eines anaerobwachsenden ziemlich plumpen