

aus Alkohol in schönen derben Nadeln krystallisirendes Bromadditionsproduct vom Schmelzpunkt 166—167°, welches nach der Analyse 2 Atome Brom im Molekül enthält:

Ber. für $C_{13}H_{11}NBr_2$		Gefunden
C	45.81	45.79 pCt.
H	3.23	3.51 »

Analog der Bildung von Tolan aus Stilbenbromid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, habe ich auch hier aus dem eben besprochenen Bromadditionsproducte eine neue Base erhalten, welche wahrscheinlich um 2 Atome Wasserstoff ärmer ist als die ursprüngliche, während ich andererseits durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das  $\alpha$ -Styryl-Pyridin eine, voraussichtlich dem Dibenzyl entsprechende Base erhalten habe. Durch Reduction nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol habe ich schliesslich eine weitere Base erhalten, welche eine Nitrosoverbindung liefert und wohl als eine Octohydroverbindung des  $\alpha$ -Styryl-Pyridins anzusprechen ist. Letztere Base dürfte ein gewisses physiologisches Interesse haben, da sie als ein Coniin aufzufassen ist, in welchem eine Methylgruppe durch Phenyl ersetzt ist.

Die Untersuchung der zu dieser Gruppe gehörenden Körper möchte ich mir für einige Zeit vorbehalten, und hoffe ich, der Gesellschaft bald einen ausführlichen Bericht vorlegen zu können.

#### 566. Moritz Schultz: Ueber $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethyl- und $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpyridin und ihre zugehörigen Hexahydrobasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die von genanntem Forscher angegebene allgemeine Methode zur Darstellung von monoalkylyrten Pyridinbasen <sup>1)</sup> angewendet zur Synthese von dialkylsubstituirtten Pyridinbasen.

Aus käuflichem, von Kahlbaum bezogenem Picolin wurde durch wiederholtes Fractioniren das  $\alpha$ -Picolin vom Siedepunkt 128—134° gewonnen und dieses mit Jodäthyl im Verhältniss von 4:7 gemischt. Das Gemisch trübt sich bei längerem Stehen und wird allmählich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1410 und 2059; XVII, 772.

krystallinisch, indem sich höchst wahrscheinlich das Picolinjodäthylat bildet.

Das Gemisch wurde alsdann 1—1½ Stunden, in Glasröhren eingeschmolzen, auf 280—300° erhitzt; das tief braunschwarz gefärbte, harzige Reactionsproduct wurde mit heissem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure versetzt und der Destillation unterworfen, wobei sehr geringe Mengen eines aromatisch riechenden Kohlenwasserstoffes übergingen, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt und unter Zusatz von Thierkohle abermals destillirt; es ging mit den Wasserdämpfen eine beträchtliche Menge Base über, die theils auf dem Wasser schwamm und abgehoben wurde, theils in dem Wasser gelöst war und dann in das Chlorhydrat übergeführt wurde und aus sehr concentrirter Lösung desselben mittelst Kalihydrat freigemacht wurde. Die gesammten Basenmengen wurden vereinigt, über Kali anhaltend getrocknet und alsdann der fractionirten Destillation unterworfen; die Base sott dabei zwischen 100° und 200° und wurde in folgende Fractionen zerlegt: 100—128°, 128—134°, 134—145°, 145—156°, 156—166°, 166—172°, 172—182° und 182—200°.

Es war anzunehmen, dass ich aus obiger Reaction zwei Collidine erhalten würde: die Aethylgruppe würde einmal in die  $\alpha'$ -Stellung, das andere Mal in die  $\gamma$ -Stellung treten, ebenso wie Ladenburg<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Pyridinjodäthylat zwei Lutidine, und zwar  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Lutidin, Lange<sup>2)</sup> aus dem Pyridinjodmethylat  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolin und Reher<sup>3)</sup> aus dem Chinolinjodäthylat  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Aethylchinolin erhalten hatte. Ich erwartete also  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpyridin und  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpyridin.

Aus den Siedepunkten des  $\alpha$ -Methylpyridins bei 128°, des  $\alpha$ -Aethylpyridins bei 150° (Zunahme ca. 20°) und des  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins bei 142° einerseits, des  $\gamma$ -Methylpyridins bei 142°, des  $\gamma$ -Aethylpyridins bei 162° (Zunahme 20°) und des  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylpyridins bei 157° andererseits konnte ich den Siedepunkt des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpyridins ungefähr bei 162°, des  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpyridins bei 177° vermuthen, womit auch der von Weidel<sup>4)</sup> für ein aus dem Thieröl isolirtes  $\alpha$ -Methyläthylpyridin gefundene Siedepunkt von 177.8° annähernd übereinstimmte. Ich konnte daher mit einiger Sicherheit das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpyridin in der Fraction 156—166°, das  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpyridin in derjenigen von 172—182° erwarten; in beiden Fractionen zeigten sich auch thatsächlich beträchtliche Anreicherungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1410; XVIII, 2961.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3436.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2995.

<sup>4)</sup> Wiener Monatshefte f. Chemie 1885, V, 656.

an Base, abgesehen von der Fraction 128—134°, die am stärksten war und aus unverändertem, zur Darstellung von Collidin wieder zu benutzendem  $\alpha$ -Picolin bestand. Die Fractionen 156—166°, 166—172° und 172—182° wurden nun ferner in kleinere getheilt; nach etwa 25maliger Fractionirung enthielten die Fractionen 158—163° und 169—174° die relativ grössten Mengen Base, und zwar war in der ersten das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpyridin, in der zweiten das  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpyridin vorauszusetzen.

#### $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpyridin.

Die Fraction 158—163° bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von aromatischem, süsslichem Geruch, der an Picolin erinnert. Im feuchten Zustand reagirt sie alkalisch und hat den Charakter einer einwerthigen Base. An der Luft zieht sie leicht Wasser an; sie muss daher, über festem Kali getrocknet, verwahrt werden. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig, in Wasser ziemlich schwer löslich; Mineralsäuren lösen sie leicht unter Bildung der betreffenden Salze, die jedoch an der Luft zerfliesslich und zur Analyse daher ungeeignet sind.

Zwei Elementaranalysen und eine Stickstoffbestimmung ergaben Werthe, die für ein Collidin gut passten.

	Gefunden			Ber. für $C_8H_{11}N$
	I.	II.	III.	
C	79.04	79.49	—	79.34 pCt.
H	9.63	9.41	—	9.09 »
N	—	—	11.73	11.57 »

Das Chloroplatinat bildet, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, tafelförmige, trikline Krystalle, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt des bei 110° getrockneten Salzes liegt bei 173—174°.

Analysen desselben:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$
C	29.16	29.37 pCt.
H	3.74	3.67 »
Pt	30.01	30.21 »

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zu einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats ölig aus, ist jedoch durch Umkrystallisiren aus verdünnter salzsaurer Lösung in schönen gelben Nadeln erhaltbar, die in Wasser schwer, in Aether-Alkohol leicht löslich sind, sich leicht in Lösung unter Abscheidung metallischen Goldes partiell reduciren und bei 110° nach anhaltendem Trocknen im Exsiccator schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_8H_{11}N \cdot HCl, AuCl_3$ .

	Gefunden	Berechnet
C	20.77	20.86 pCt.
H	2.87	2.61 „
Au <sup>1)</sup>	42.78	42.74 „

#### Reduction des Collidins.

10 g des  $\alpha\alpha'$ -Collidins wurden in zwei Pörtionen von je 5 g nach der von Ladenburg<sup>2)</sup> angegebenen Methode mit Natrium in heisser absolut-alkoholischer Lösung reducirt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt und destillirt; das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und alsdann zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine gelblichweisse, selbst bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht völlig trocknende Krystallmasse, die das Chlorhydrat des gebildeten  $\alpha\alpha'$ -Copellidins darstellte und höchst wahrscheinlich mit geringen Mengen unzersetzt gebliebenen Collidinchlorhydrats verunreinigt war. Behufs Reinigung führte ich das Chlorhydrat mittelst Kaliumnitrit in die Nitrosoverbindung, ein angenehm riechendes, braunes Oel über, das ich wieder mit Salzsäure zersetzte. So gelangte ich zu einem jedenfalls von salzsaurem Collidin freien Copellidinchlorhydrat, aus dem ich mit Kali die Base frei machte. Dieselbe wurde über festem Kali gut getrocknet; sie sott zwischen 140 und 155°, der Haupttheil ging zwischen 147 und 151° über. Diese Fraction konnte als  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylhexahydropyridin angesehen werden, was zwei Elementaranalysen und eine Stickstoffbestimmung bestätigten.

	Gefunden			Ber. für $C_8H_{11}N$
	I.	II.	III.	
C	75.14	75.21	—	75.59 pCt.
H	13.57	13.54	—	13.39 „
N	—	—	11.58	11.02 „

Die Base stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction dar. Sie ist eine secundäre, einwerthige Base, was aus ihrem Verhalten zu salpetriger Säure und dem Verhalten ihrer Salze hervorgeht. Sie hat den charakteristischen Geruch der Piperidinbasen, riecht stechend ammoniakalisch, an den Geruch von faulendem Heu erinnernd, und raucht schwach an der Luft.

Das Chlorhydrat bildet rein weisse, zierliche Nadeln, die nur wenig hygroskopisch, aber äusserst leicht in Wasser und Alkohol

<sup>1)</sup> Das Atomgewicht des Goldes wurde nach Krüss, diese Berichte XX, 205 und 2365, zu 196,64 angenommen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 156.

löslich sind. Eine Chlorbestimmung und eine Verbrennung ergaben die für die Formel  $C_8H_{17}N \cdot HCl$  erforderlichen Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	58.51	58.77 pCt.
H	11.32	11.02 »
Cl	21.16	21.64 »

Platin- und Golddoppelsalze waren trotz mannigfacher Versuche nicht zu erhalten.

#### Oxydation des $\alpha\alpha'$ -Collidins.

Um über die Constitution des Collidins vom Siedepunkt  $158-163^\circ$  einen Aufschluss zu bekommen, wurde dasselbe mit der theoretisch erforderlichen Menge Kaliumpermanganat in 2 procentiger wässriger Lösung in der Siedhitze oxydirt. Nach völliger Entfärbung der Flüssigkeit wurde von dem gebildeten Braunstein abfiltrirt, das alkalisch reagirende Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und bis zur starken Concentration eingengt. Alsdann wurde die grösste Menge des gebildeten Kaliumsulfats durch Alkohol gefällt, abfiltrirt und das Filtrat, nach Vertreibung des Alkohols durch Eindampfen, mit Silbernitrat-Lösung gefällt. Es fiel ein stark voluminöser, schleimiger Niederschlag des Silbersalzes der entstandenen Säure; derselbe verfärbte sich in der Kälte am Licht nur wenig und wurde bei längerem Stehen krystallinisch. Er wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser anhaltend ausgewaschen, in Wasser suspendirt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zerlegt; darauf wurde vom gebildeten Schwefelsilber abfiltrirt, das Filtrat, das schwach gelb gefärbt war und die freie Säure enthalten musste, stark concentrirt, worauf sich schon in der Wärme Krystalle in reichlichem Maasse abschieden. Sie wurden isolirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, unter Zusatz von etwas Thierkohle in Wasser durch Erhitzen gelöst und die Lösung filtrirt. Das Filtrat war nun farblos, und schied beim Einengen auf dem Wasserbade schon in der Wärme, mehr noch beim Erkalten zarte, stark lichtbrechende, glänzende Blättchen ab, die bei  $110^\circ$  getrocknet, einen Schmelzpunkt von  $221^\circ$  zeigten. Die Krystalle wurden nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, bräunten sich nun bei  $225^\circ$  und schmolzen glatt bei  $226^\circ$ .

Eine Verbrennungsanalyse ergab die Zahlen, die auf eine Dicarbonsäure hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3N(COOH)_2$
C	49.92	50.30 pCt.
H	3.50	3.00 »

Wir haben es hier also unzweifelhaft mit einer Dicarbonsäure zu thun, und zwar mit der  $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure, da sie in ihrem

ganzen Verhalten mit der von Ladenburg und Roth<sup>1)</sup> beschriebenen und als Dipicolinsäure erkannten Säure übereinstimmt. Es ist somit erwiesen, dass der wesentliche Theil der Fraction 158—163° ein  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethyl-Pyridin ist.

#### $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpyridin.

In der Fraction 169—174° war von vornherein die obengenannte Base zu erwarten. Sie war in ihren äusseren Eigenschaften der vorher beschriebenen Base äusserst ähnlich: ein öliges, farbloses Liquidum mit süsslichem, picolinartigem Geruch. In feuchtem Zustande reagirt auch sie alkalisch und hat den Charakter einer einwerthigen Base. Sie ist hygroscopisch und muss daher über festem Kali aufbewahrt werden. Ihre Löslichkeit und ihr Verhalten gegen Säuren sind denen des  $\alpha\alpha'$ -Collidins analog.

Zwei Verbrennungen und eine Stickstoffbestimmung lieferten Werthe, die auf ein Collidin passten:

	Gefunden			Ber. für $C_8H_{11}N$
	I.	II.	III.	
C	79.48	79.42	—	79.34 pCt.
H	9.49	9.35	—	9.09 „
N	—	—	11.78	11.57 „

Das Platindoppelsalz ist dem des  $\alpha\alpha'$ -Collidins in Löslichkeit und äusserem Habitus sehr ähnlich; es bildet schön rothgelbe, tafelförmige Krystalle, die, bei 110° getrocknet, bei 190° schmelzen. Analyse desselben:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$
C	29.69	29.37 pCt.
H	3.89	3.67 „
Pt	29.81	30.21 „

Das Golddoppelsalz ist gleichfalls dem der  $\alpha\alpha'$ -Base sehr ähnlich, fällt zunächst ölig aus, wird bei längerem Stehen krystallinisch, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich und löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Es bildet gleichfalls schön gelbe Nadeln, die nach dem Trocknen im Exsiccator bei 90° schmolzen, nachdem sie schon bei 83° anfangen weich zu werden.

Auch hier ergaben die Analysen die für  $(C_8H_{11}N \cdot HClAuCl_2)$  erfordernten Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	20.98	20.86 pCt.
H	2.71	2.61 „
Au	42.74	42.74 „

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 47.

## Reduction des Collidins.

Auch hier wurde das Collidin der Reduction mit metallischem Natrium in absolut-alkoholischer Lösung unterworfen und die reducirte Base ganz in derselben Weise behufs Reinigung behandelt, wie dies bei dem  $\alpha\alpha'$ -Copellidin beschrieben worden ist. Man erhielt so ein Basengemisch, das von  $150-165^{\circ}$  sott, dessen Hauptmenge aber zwischen  $155^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  überging. Es wurde dies noch verschiedene Male destillirt und dann analysirt, wobei man zu Werthen gelangte, die einem Copellidin entsprechen.

	Gefunden			Ber. für $C_8H_{17}N$
	I.	II.	III.	
C	75.29	75.21	—	75.59 pCt.
H	13.31	13.65	—	13.39 „
N	—	—	11.63	11.02 „

Die Base ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt, sie hat fast denselben Geruch, wie die entsprechende  $\alpha\alpha'$ -Base; auch sie ist eine einwerthige, secundäre Base.

Eine Chlorbestimmung des ebenfalls rein weisse, wenig hygroskopische, in Wasser und Alkohol ungemein lösliche Nadeln bildenden Chlorhydrats ergab ein befriedigendes Resultat.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{17}N \cdot HCl)$
Cl	21.52	21.64 pCt.

Auch hier wurde der Versuch gemacht, Gold- und Platindoppelsalze darzustellen, jedoch mit demselben negativen Erfolge.

## Oxydation des Collidins.

Dieselbe wurde einmal nach dem Vorgange Dürkopff's<sup>1)</sup> mit der nöthigen Menge Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung langsam in der Kälte ausgeführt, ein anderes Mal in der vorher beschriebenen Weise in der Siedhitze; die Isolirung der Säure geschah auch hier nach der oben angegebenen Methode. In beiden Fällen krystallisirte nach dem starken Einengen der Lösung der freien Säure unter dem Exsiccator über Schwefelsäure allmählich eine bräunlich gefärbte Säure aus, die nach dem Reinigen mit Thierkohle ein sandiges, fein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver darstellte. Die bei  $110^{\circ}$  getrocknete Substanz zeigte anfangs einen Schmelzpunkt von  $204-205^{\circ}$ , nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schmolz sie bei  $207^{\circ}$ , bei nochmaligem Umkrystallisiren bei  $211^{\circ}$ .

Die Säure zeigt demnach grosse Unterschiede von der von Ladenburg und Roth<sup>2)</sup> beschriebenen Lutidinsäure, für die ein Schmelz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 920 und 3432.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 913.

punkt von  $235^{\circ}$  angegeben ist, die ferner in zarten, rosettenförmig zusammenhängenden, silberglänzenden, farblosen Blättchen mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisiren soll. Dennoch stimmte auch die Analyse der hier vorliegenden Säure mit den für eine Pyridindicarbonsäure berechneten Werthen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3N(COOH)_2$
C	50.61	50.30 pCt.
H	3.62	3.00 „

Ich glaube nun kaum annehmen zu dürfen, dass hier eine neue bisher unbekannte Pyridincarbonsäure vorliegt. Vielmehr halte ich meine ursprüngliche Ansicht aufrecht, nach welcher hier im wesentlichen Lutidinsäure vorliegt, die durch geringe Mengen Dipicolinsäure ( $\alpha\alpha'$ ) verunreinigt sein mag. Für diese Ansicht spricht einmal die zunehmende Schmelzpunkterhöhung beim Umkrystallisiren, ferner der Umstand, dass die zur Oxydation verwandten Collidine ja nicht als chemisch völlig reine Substanzen betrachtet werden können. Vielmehr wird die niedrig siedende Fraction ( $158-163^{\circ}$ ) Antheile der höheren ( $169-174^{\circ}$ ) enthalten und umgekehrt. Die Dipicolinsäure war nun leicht völlig rein zu erhalten in Folge ihrer Schwerlöslichkeit; die Lutidinsäure aber ist leicht löslich und enthält daher wahrscheinlich noch geringe Antheile der Dipicolinsäure, die ihren Schmelzpunkt wesentlich erniedrigen, die aber durch wiederholtes Umkrystallisiren wohl zu entfernen sind. Leider reichte zu dieser Manipulation das vorhandene Material nicht aus; doch behalte ich mir vor, in nächster Zeit die Verhältnisse dieser fraglichen Säure noch aufzuklären.

#### 567. C. Stoehr: Ueber $\beta$ -Methylpyridin und $\beta$ -Methylpiperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. October.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurden die Ergebnisse der Destillation von Strychnin über Kalk kurz skizzirt. Als das hauptsächlichste Product war eine leicht flüchtige Base erhalten worden, welche den analytischen Daten, sowie ihrem ganzen Verhalten gemäss zu betrachten war als ein methylirtes Pyridin. Ob  $\gamma$ -Picolin, ob  $\beta$ -Picolin vorlag, blieb zweifelhaft, und zwar, wie sich im Verlauf der weiteren Untersuchung herausstellte, in Folge einiger irrthümlichen Angaben, welche

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 810.