

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 $C_6H_3N(COOH)_2$
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 Schmelzpunktserhöhung 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 ( $158-163^{\circ}$ ) Anteile 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 Anteile 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.

besonders über die Salze des  $\beta$ -Picolins in der Literatur sich vorfinden. Ich habe nun dieses  $\beta$ -Methylpyridin in grösserer Menge aus Strychnin erhalten und die Base selbst, sowie einige ihrer Salze nochmals einer Untersuchung unterzogen behufs Aufklärung der beobachteten Abweichungen von anderweitigen Angaben.

Bei Wiederholung der Destillation von Strychnin mit Kalk konnte durch Abänderung des früher angegebenen Mengenverhältnisses ein bedeutend günstigeres Resultat erzielt werden. Die Verarbeitung der Destillationsproducte geschah in der Weise, dass der wässrige Antheil von dem dickflüssig-ölichen Theil abgegossen, mit einigen Cubikcentimetern starker Kalilauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherischen Auszüge wurden mit dem ölichen Antheil des Destillates vereinigt, dieser völlig in Aether gelöst und der ätherischen Lösung die Base mittelst Salzsäure entzogen. Nach Verjagung des Aethers aus der salzsauren Lösung durch Kochen ging nach Zusatz von Natronlauge bei der Destillation mit den Wasserdämpfen eine theils in Wasser sich lösende, theils als schwach gelbes Oel auf dem wässrigen Destillat schwimmende Base über, welche — wie bereits früher angegeben — mit Natriumnitrit behandelt wurde behufs Ueberführung einer beigemengten kleinen Quantität secundärer Base in deren Nitrosoverbindung. Nach Entfernung der letzteren mittelst Aether aus der stark sauren Lösung wurde abermals mit Kali destillirt und zum Destillat noch Wasser zugegeben, bis die Base gelöst war. Ungelöst blieben einige wenige tiefgelbe, dickflüssig-ölige Tropfen vom ungefährnen specifischen Gewicht des Wassers, die theils auf, theils in der Flüssigkeit schwammen, theils auch zu Boden sanken und durch Filtriren leicht entfernt werden konnten. Die wässrige Lösung wurde zur Concentration der Base nochmals mit Kali versetzt und destillirt, die Base aus dem wässrigen Destillat mit festem Kali abgeschieden, getrennt und über Stangenkali getrocknet. Es resultirten so gut 12 g einer Base, welche bei zweimaliger fractionirter Destillation zum grössten Theil (ca. 7 g) zwischen 145—150° übergingen. Unterhalb dieser Temperatur waren nur 0.6 g, oberhalb derselben und zwar von 150—160° etwa 3 g destillirt. Wie die Analysen zeigten, bestand auch diese letztere Fraction aus methylirtem Pyridin.

I. 0.1332 g der Fraction 145—150° gaben 0.3776 g Kohlensäure und 0.0976 g Wasser.

II. 0.1219 g der Fraction 150—160° gaben 0.3450 g Kohlensäure und 0.0934 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
	I.	II.	
C	77.3	77.1	77.4 pCt.
H	8.1	8.4	7.5 »

Da nun bei der Oxydation (s. unten) nur Nicotinsäure erhalten wurde, also reines  $\beta$ -Picolin vorlag, andererseits aber der Siedepunkt dieser Base von Weidel<sup>1)</sup> zu  $140.1^\circ$ , von Zanoni<sup>2)</sup> zu  $144-146^\circ$  und von Hesekiel<sup>3)</sup>, der nach Zanoni's Methode die Base darstellte, zu  $141.5-143.5^\circ$  angegeben wird, so wurde zur nochmaligen Siedepunktsbestimmung die Gesammtmenge der Base, mit Ausnahme des zur Oxydation verbrauchten Anteils, in das Quecksilbersalz verwandelt und daraus das Picolin wieder regenerirt. Das so gereinigte Product (gegen 8 g) destillirte nun ziemlich vollständig zwischen  $146-151^\circ$ , das meiste bei  $148-149^\circ$ , also ca.  $6^\circ$  über dem zuletzt von Hesekiel angegebenen Siedepunkt; es zeigt starkes Lichtbrechungsvermögen und riecht ziemlich milde im Vergleich zu dem scharfen Geruch des künstlichen Picolins. Der niedrige Siedepunkt, das unwahrscheinliche optische Verhalten<sup>3)</sup>, sowie die schlecht ausgebildeten Formen des Platinsalzes lassen die Reinheit der aus Acetamid und Glycerin dargestellten Base zweifelhaft erscheinen.

### Oxydation.

Hatte die Base sich auch nach den Analysen als reines Picolin erwiesen, so konnte doch möglicherweise auch ein Gemenge zweier methylirter Pyridine vorliegen und wurde daher zur Oxydation jener geringe, unter  $145^\circ$  übergegangene Anteil von 0.6 g mit 1.4 g der hochsiedenden Fraction  $150-160^\circ$  verwandt, zusammen also 2 g. Die Oxydation wurde mit einer 2 prozentigen Lösung von 7.2 g Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade vorgenommen. Nach 10- bis 12 stündigem Erhitzen und Stehen über Nacht war Entfärbung eingetreten, der Geruch nach Picolin indess noch nicht völlig verschwunden. Nach Abfiltriren vom Manganhyperoxyd wurde mit Schwefelsäure genau neutralisiert, eingedampft, das schwefelsaure Kali durch Alkohol verdrängt und das so gereinigte Kalisalz der Säure mittelst essigsaurer Kupfers in das Kupfersalz übergeführt. Der amorphe, blau-grüne, voluminöse Niederschlag enthielt keine in Wasser löslichen Antheile (Abwesenheit von  $\alpha$ -Picolin) und wurde mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, was ca. 7 Stunden in Anspruch nahm. Die so gewonnene, in farblosen, kuglig gruppierten Nadeln krystallisierte Säure (fast 1 g Rohproduct) löste sich leicht und ohne jeden Rückstand in Alkohol (Abwesenheit von  $\gamma$ -Picolin) und schmolz roh bei  $221-222^\circ$ , nach dem Umkristallisiren aus Wasser bei  $227^\circ$  zu einer dunklen Flüssigkeit. Demnach war nur Nicotinsäure erhalten worden bei der Oxydation, das methylirte Pyridin also die reine  $\beta$ -Verbindung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1989.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 528; Ann. di chim. 1882, 13.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3091.

Bei Analyse der Säure gaben:

0.1343 g, bei 110° getrocknet, 0.2884 g Kohlensäure und 0.0556 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N . COOH
C	58.5	58.5 pCt.
H	4.5	4.0 >

### S a l z e.

Das Platinsalz, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N . HCl)<sub>2</sub> · PtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, wurde bereits von Baeyer<sup>1)</sup> eingehend untersucht. Zu seiner Darstellung habe ich Picolin der Fraction 145 — 150° benutzt. Das Salz löst sich, ganz den Angaben von Baeyer entsprechend, leicht in heissem Wasser, ist auch in kaltem Wasser nur mässig schwer löslich, kaum löslich in Alkohol. Verdünnte Platinchloridlösung (ca. 5 prozentige) erzeugt in der salzauren Lösung der Base einen erst nach und nach auftretenden und zunehmenden Niederschlag, bestehend aus regelmässig vierseitig begrenzten oder auch langgestreckten mikroskopischen Rhomben mit abgestumpfter Ecke. Beim allmählichen Abscheiden aus der heiss bereiteten wässrigen Lösung erhält man das Salz — und zwar am schönsten bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure — in sehr einfach und scharf ausgebildeten Krystallen mit stark glänzenden Flächen. Dieses Salz kann selbst in kleinsten Mengen leicht in krystallographisch bestimmmbaren Formen erhalten werden und erscheint daher geeignet, das β-Picolin leicht und mit Sicherheit nachzuweisen auch bei kleineren, zur Ausführung einer Oxydation kaum zureichenden Mengen.

Mr. Dr. H. Traube, der die krystallographische Untersuchung übernommen, wofür mir auch an dieser Stelle zu danken gestattet sei, fand die Krystalle völlig übereinstimmend mit den von Groth gemessenen, auch genau den gleichen Prismenwinkel, während letzterer nach den Messungen Hjortdahl's an den von Hesekiel dargestellten Krystallen über 1° Differenz zeigt.

Die Krystalle werden an der Luft, wenn auch erst nach wochenlangem Liegen, allmäglich matt, rasch dagegen im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure unter Verlust von Krystallwasser.

0.2238 g verloren über Schwefelsäure bei 15ständigem Stehen 0.0044 g, das ist 1.96 pCt.

0.2238 g verloren über Schwefelsäure bei 24 stündigem Stehen 0.0062 g, das ist 2.77 pCt.

0.2238 g verloren über Schwefelsäure bei 40ständigem Stehen 0.0064 g, das ist 2.85 pCt.

Es war also nach 40 Stunden gerade 1 Mol. Wasser verloren gegangen; die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N . HCl)<sub>2</sub> · PtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O verlangt 2.9 pCt.

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 285.

Wasser. Bei  $100^{\circ}$  verloren diese über Schwefelsäure entwässerten Krystalle nichts mehr an Gewicht, dagegen fand noch ein kleiner Gewichtsverlust von 0.0004 g (also zusammen 0.0068 g, das ist 3 pCt.) statt bei Erhöhung der Temperatur auf  $120^{\circ}$ ; mit den letzten Spuren Wasser war also wohl auch etwas Salzsäure entwichen.

0.2142 g des so getrockneten Salzes hinterliessen 0.0702 g Platin.

Gefunden	Ber. für $(C_6H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt 32.7	32.7 pCt.

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes, den Hesekiel irrtümlich zu  $214^{\circ}$  angiebt, liegt nach mehrfachen Bestimmungen bei  $195^{\circ}$ , wobei zugleich unter Gasentwicklung Zersetzung eintritt.

Wird das Platin-Salz behufs Krystallwasserbestimmung gleich auf  $120^{\circ}$  erhitzt, wie ich es, den Angaben Baeyer's folgend, zuerst ausgeführt, so erhält man nicht einen Gewichtsverlust von 2.48 pCt., wie Baeyer wohl in Folge eines Versehens angiebt, sondern von 10.7 pCt., was einem Krystallwassergehalt von 4 Mol. Wasser entsprechen würde.

0.2416 g verloren durch 2 stündiges Trocknen bei  $115-120^{\circ}$  an Gewicht 0.0259 g, d. i. 10.7 pCt.

Die Platinbestimmung des so getrockneten Salzes zeigte nun aber, dass mit dem Molekül Krystallwasser auch 1 Mol. Salzsäure entwichen war, die Krystallwasserbestimmung also nur im Exsiccator ausgeführt werden kann; denn

0.2078 g, bei  $115-120^{\circ}$  getrocknet, hinterliessen 0.0736 g Platin.

Gefunden	Ber. für $\left. \begin{matrix} C_6H_7N \cdot HCl \\ C_6H_7N \end{matrix} \right\} Pt + Cl_4$
Pt 35.4	34.8 pCt.

Beim Zurückrechnen der zur Platinbestimmung angewandten 0.2078 g auf ihr Gewicht vor dem Trocknen (0.2327 g) ergiebt sich, auf letzteres — also das wasserhaltige Salz — bezogen, ein Platin gehalt von 31.6 pCt.; die Formel  $(C_6H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$  verlangt 31.7 pCt. Platin.

Baeyer, der das gleiche Salz in anderer Weise erhalten, fasste es auf als ein Doppelsalz des normalen Salzes mit dem Andersonschen Platinopicolin. Der Schmelzpunkt dieses Salzes wurde bei  $211-212^{\circ}$  gefunden und dürfte also die Hesekiel'sche Angabe über das normale Salz hierauf zu beziehen sein.

Das Goldsalz,  $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , krystallisiert wasserfrei. In der salzauren Lösung der Base erzeugt Goldchlorid einen voluminösen krystallinischen Niederschlag dieses Salzes, das sich in Wasser unter Zusatz von Salzsäure in der Hitze ziemlich leicht löst; noch leichter ist es in Alkohol löslich und krystallisiert daraus in hübschen Nadeln, die bei  $182-183^{\circ}$  schmelzen.

Das Quecksilbersalz hat die Zusammensetzung  $C_6H_7N \cdot HCl + 2HgCl_2$ <sup>1)</sup>, also ganz in Uebereinstimmung mit den Quecksilbersalzen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolin<sup>2)</sup>, während ihm Hesekiel merkwürdigerweise die Formel  $2(C_6H_7N \cdot HCl) \cdot HgCl_2$  beilegt; auch soll es nach letzterem »nicht in beliebig saurer und beliebig concentrirter Lösung entstehen, sondern eine stark angesäuerte zu seiner Bildung verlangen<sup>3)</sup>. Dagegen fand ich, dass es immer entsteht bei genügendem Zusatz von Quecksilberchlorid und vor allem gerade bei Vermeidung eines grösseren Ueberschusses von Salzsäure, worin das Salz sehr leicht löslich ist.

Das Quecksilbersalz ist in reinem Wasser in der Kälte fast unlöslich, löst sich auch in der Hitze nur sehr schwer und in viel Wasser und krystallisiert aus der heissen, wässrigen Lösung beim Abkühlen in zarten, baumartig verzweigten Nadeln, die zu grossen Kugeln gruppiert sind und die ganze Flüssigkeit erfüllen. In salzsäurehaltigem Wasser ist es bei weitem leichter löslich und krystallisiert aus den heiss bereiteten Lösungen, anscheinend je nach deren Gehalt an Salzsäure, in gestreiften, zackigen Blättern oder langen, gestreiften, derben Nadeln; bei allmählichem Ausscheiden, d. i. aus stärker sauren Lösungen, erhält man auch kleine, wohlausgebildete, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 139—140°. Das Salz wurde etwas eingehender untersucht, da es gelegentlich zur Isolirung von  $\beta$ -Picolin aus dem käuflichen Product benutzt werden soll.

Das Pikrat krystallisiert aus Wasser in schönen, gelben Nadeln, beim langsamen Ausscheiden in glänzenden, sechsseitigen Blättchen, und löst sich auch leicht in Alkohol; es schmilzt bei 142—143°.

#### $\beta$ -Methylpiperidin.

Diese Piperidinbase wurde zuerst von Hesekiel<sup>4)</sup> dargestellt durch Reduction von  $\beta$ -Picolin in alkoholischer Lösung mittelst Natrium nach der bewährten Methode Ladenburg's. Das aus Strychnin erhaltenen Picolin wurde in gleicher Weise der Reduction unterworfen und dabei gefunden, dass das Hexahydroproduct im Gegensatz zum  $\beta$ -Picolin und analog dem von Ladenburg<sup>5)</sup> dargestellten  $\alpha$ -Methylpiperidin in Wasser sehr leicht löslich und anscheinend in jedem Verhältniss mischbar ist, während es nach Hesekiel schwerlöslich sein soll.

<sup>1)</sup> Analyse, siehe diese Berichte XX, 812.

<sup>2)</sup> O. Lange, diese Berichte XVIII, 3436.

<sup>3)</sup> Hesekiel, Dissertation, Hamburg 1886, 121.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 910 und Hesekiel, Dissertation, 129.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVIII, 47.

**Das Chlorhydrat** löst sich sehr leicht in Wasser wie in Alkohol und hinterbleibt beim Abdampfen der Lösungen krystallinisch; es ist hygroskopisch. Aus der Lösung in möglichst wenig absol. Alkohol erhält man das Salz auf Zusatz von trocknem Aether in blendend weissen Nadeln.

Die physiologische Untersuchung desselben hat Hr. Professor Dr. Falck übernommen; außerdem beabsichtige ich diese Piperidinbase zu benutzen zur Darstellung von Tetrahydro- $\beta$ -Methylpyridin behufs Vergleich, möglicherweise Identificirung mit der von mir aus Strychnin erhaltenen secundären Base.

Kiel, im October 1887.

### 568. C. Stoehr: Strychninsulfonsäuren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. October.)

Das letzte Heft dieser Berichte enthält S. 509 ein Referat über eine Arbeit von Guareschi: Ueber einige Strychninsulfosäuren. Die Originalpublication ist mir leider augenblicklich nicht zugänglich, doch enthält dieselbe nach erwähntem Referat im Wesentlichen nichts Anderes, als was ich schon vor längerer Zeit in diesen Berichten<sup>1)</sup> mitgetheilt habe. Da der Autor hiervon nicht Notiz genommen, dagegen auf die Arbeit von Loebisch und Schoop hinweist, so möchte ich demgegenüber hier feststellen, dass die letzteren allerdings zuerst eine Strychninmonosulfosäure dargestellt haben wollen, dass indess diese vermeintliche Monosulfosäure nach Eigenschaften, Darstellungsweise und nach den eigenen Analysen der HHrn. Loebisch und Schoop<sup>2)</sup> nicht darauf Anspruch machen kann, als solche betrachtet zu werden, vielmehr wohl ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure repräsentirte. Das Baryumsalz einer Monosulfosäure des Strychnins,  $(C_{21}H_{21}N_2O_2 \cdot SO_3)_2Ba$ , verlangt nämlich 14.2 pCt. Baryum und 6.6 pCt. Schwefel, während genannte Autoren 15.8 pCt. Baryum und 10.37 pCt. Schwefel fanden, mit welch' letzterem Resultat übereinstimmend sie allerdings 10.17 pCt. Schwefel irrtümlicherweise berechnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3429.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte VI, 857—858.