

669. C. Stoehr und M. Wagner: Ueber $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 31. December.)

In ähnlicher Weise wie das Methylpyridin der α -Reihe¹⁾ haben wir auch das β -Methylpyridin mittelst metallischen Natriums in das $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl übergeführt. Die Umwandlung vollzieht sich auch hier schon in der Kälte und während einer Einwirkungsdauer von etwa acht Tagen. Wird dieselbe auch auf mehrere Monate ausgedehnt, so ist das Resultat weder qualitativ noch quantitativ ein wesentlich verschiedenes. Im Unterschiede zum α -Methylpyridin wirkt das Natrium rascher und energischer auf das Isomere der β -Reihe ein, doch verwandelt sich das Ganze nicht in ein trocknes, pulveriges Product schliesslich wie dort, sondern in eine dunkelgefärbte zähhflüssige Masse, in welcher unangegriffene Theile des Metalles eingeschlossen bleiben. Dies Reactionsproduct kann ohne jegliche Explosionsgefahr in Wasser eingetragen werden und man erhält dann eine auf der alkalischen Lauge schwimmende Oelschicht, deren weitere Verarbeitung nach dem Trocknen für sich oder in ätherischer Lösung über festem Kalhydrat am vortheilhaftesten bewerkstelligt wird durch fractionirte Destillation. Man gewinnt zunächst — bis ca. 170° — gegen die Hälfte der angewandten Pyridinbase unverändert zurück, dann aber steigt das Thermometer ziemlich schnell über 200° und von 250° bis gegen 300° destillirt ein blassgelbes Oel, in welchem sich beim Stehen rasch Krystalle ausscheiden, oft in so reichlicher Menge, dass sie die ganze Flüssigkeit erstarren machen. Diese kry stallinische Abscheidung, das $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl, wird am besten isolirt durch Behandeln mit wenig alkohol- und wasserfreiem Aether, der in der Kälte die flüssig gebliebenen Antheile leicht löst, die festen Antheile dagegen als blendend weisse Krystallmasse hinterlässt.

Das $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl ist im Gegensatte zum $\alpha\alpha$ -Dimethyl-dipyridyl in Wasser auch beim Erhitzen schwer löslich und scheidet sich aus der heißen wässrigen Lösung beim Abkühlen ziemlich rasch wieder in kleinen, glänzenden Krystallen aus. Benzol und namentlich Alkohol lösen die Base leicht. Aus der alkoholischen, mit Wasser versetzten Lösung krystallisiert sie am schönsten in grossen, glänzenden, vierseitigen Tafeln ohne Krystallwasser. Ein gutes Krystallisierungs mittel ist auch das Ligroin. Die wässrige Lösung des $\beta\beta$ -Dimethyl-dipyridyls reagiert kaum alkalisch. Mit Wasserdämpfen ist die Base nur wenig flüchtig. Die trockene Substanz sublimirt leicht schon bei ca. 100° in farblosen, vierseitigen Täfelchen. Schmelzpunkt 125°.

¹⁾ Heuser und Stoehr, Journ. f. prakt. Chemie 42, 430; 44, 404.

| | |
|---|------------|
| Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ | Gefunden |
| C 78.26 | 77.75 pCt. |
| H 6.52 | 6.78 > |

Aus der wässrigen Lösung ihres Chlorhydrates scheidet sich die Base auf Zusatz von Alkali in Form feiner Oeltröpfchen ab, welche die Flüssigkeit milchig trüben, rasch indess in festen krystallinischen Zustand übergehen. Ferrocyanikalium ist kein charakteristisches Reagens für den Körper, so wenig als für das $\alpha\alpha$ -Dimethyldipyridyl. Mit Brom entsteht ein in Wasser schwerlösliches Bromid.

In seinen Salzen erweist sich das $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl als eine zweisäurige Base. Die Salze mit Mineralsäuren lösen sich sehr leicht in Wasser, von den Doppelsalzen sind viele schwer löslich und zeigen grosses Krystallisationsvermögen.

Das Chlorhydrat, C₁₂H₁₂N₂. 2HCl, ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer löslich in Alkohol. Leitet man trockene gasförmige Salzsäure in eine Lösung der Base in absolutem Alkohol, so scheidet sich das salzaure Salz ab in Form von kleinen, glänzenden Krystallen, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern leicht und ohne jeglichen Rückstand sublimiren.

| | |
|--|------------|
| Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ . 2HCl | Gefunden |
| Cl 27.57 | 27.41 pCt. |

Das Platinsalz, C₁₂H₁₂N₂. 2HCl + PtCl₄, krystallisiert stets wasserfrei und ist in Wasser sehr schwer löslich.

| | |
|--|------------|
| Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ . 2HCl . PtCl ₄ | Gefunden |
| Pt 32.78 | 33.04 pCt. |

Das Quecksilbersalz, C₁₂H₁₂N₂. 2HCl + 4HgCl₂, ist in reinem Wasser auch in der Siedehitze fast unlöslich, dagegen löst es sich in salzsäurehaltigem Wasser beim Erhitzen leicht und krystallisiert daraus beim Abkühlen in breiten, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 221—222°.

| | |
|---|------------|
| Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ . 2HCl + 4HgCl ₂ | Gefunden |
| Hg 59.70 | 59.80 pCt. |

Das Pikrat, C₁₂H₁₂N₂. 2[C₆H₂(NO₂)₃OH], ist gleichfalls in kaltem Wasser fast unlöslich und scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in centimeterlangen, glänzenden, gelben Nadeln ab, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

| | |
|---|------------|
| Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ . 2[C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH] | Gefunden |
| C 44.85 | 45.08 pCt. |
| H 2.80 | 3.36 > |

Auch mit Silbernitrat bildet die Base eine in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Verbindung gleich dem β -Methylpyridin selbst.

Das $\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl verbindet sich auch leicht mit Halogenalkylen und zwar mit 2 Molekülen derselben zu Ammoniumsalzen.

Das Jodmethyлат, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$, entsteht aus der Base und Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer dagegen löslich in Alkohol. Aus der heißen alkoholischen Lösung krystallisiert es beim Abkühlen ziemlich vollständig wieder aus in glänzenden, gelblichen Nadeln, die in höherer Temperatur ohne zu schmelzen sich allmählich unter Verkohlung zersetzen.

| | |
|---|------------|
| Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$ | Gefunden |
| J 54.04 | 53.95 pCt. |

Mit Jodcadmium bildet das Jodmethyлат ein schwer lösliches, schön krystallisirendes Jodcadmiumdoppelsalz.

670. Victor Meyer: Beiträge zur Kenntniß des Knallgases.

(Eingegangen am 28. December.)

Im Laufe der Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen, über welche Dr. A. Krause und ich (Ann. Chem. Pharm. 263, 85) in einer ersten Publication vor einiger Zeit in Liebig's Annalen berichteten, während die zweite abschliessende Abhandlung von P. Askenasy und mir sich gegenwärtig im Drucke befindet, wurde eine Anzahl Beobachtungen über das Knallgas gemacht, von denen einige, wie mir scheint, zur Charakterisirung dieses Gasgemisches in den Vorlesungen über unorganische Chemie experimentell vorgeführt werden sollten. Nachdem ich kürzlich im Laufe meiner Wintervorlesung Gelegenheit hatte, diese Versuche meinen Zuhörern zu demonstrieren, scheint es mir angemessen, über die Ausführung derselben einige kurze Mittheilungen zu veröffentlichen, da manche dieser Experimente sich recht wohl in den Rahmen der üblichen Vorlesungsversuche einfügen lassen.

Bisher pflegte ich, ähnlich wie wohl die meisten Lehrer der Experimentalchemie, zur Charakterisirung des Knallgases die folgenden Versuche auszuführen:

1. Mit Knallgas gefüllte Seifenblasen werden zur Explosion gebracht;
2. ein starkwandiger Cylinder von 25 cm Höhe, 3.5 cm Weite und 7 mm Wandstärke wird mit Knallgas gefüllt, mit einem