

benachbarten Eisentheilchen Veranlassung zur Bildung anderer Kohlenstoffverbindungen des Eisens giebt, welche in gehärtetem Stahl eine Rolle spielen; die Natur dieser Substanzen ist noch unbekannt; ihre Aufklärung erfordert weitere Untersuchungen.

Charlottenburg, im December 1896.

580. Felix B. Ahrens: Ueber Steinkohlentheerbasen.

(ll. Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. December.)

Von der Firma E. Merck-Darmstadt waren mir in liebenswürdiger Weise mehrere Kilo Theerbasen zur Verfügung gestellt worden, aus denen die zur Denaturirung von Spiritus zu verwendenden Be standtheile entfernt waren. Durch vielfaches Fractioniren und durch Salze gelang es bisher neben dem bereits in Steinkohlentheer anderer Provenienz von mir aufgefundenen Parvolin¹⁾ ein neues Lutidin und ein neues Collidin zu isoliren. Das

Lutidin

wurde aus der Fraction 164—165° dadurch isolirt, dass dieselbe in saurer Lösung mit 3 Mol. Quecksilberchlorid versetzt wurde. Es fielen in ziemlich concentrirter Lösung ein krystallisiertes und ein öliges Salz, welches letztere aus den Mutterlaugen noch in beträchtlicheren Mengen gewonnen werden konnte. Durch kalten Alkohol liess sich das ölige Salz von dem festen trennen, worauf letzteres bis zur Con stanz des Schmelzpunktes oftmals umkrystallisiert wurde. Durch Zersetzen des Quecksilberchloriddoppelsalzes mit Aetzlauge und Destillation mit Wasserdampf wurde die Base als ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von nicht unangenehmem Geruch gewonnen, das in Wasser schwer löslich war und aus dieser Lösung beim Erwärmen abgeschieden wurde. Der corrigirte Siedepunkt der durch Kali abgeschiedenen und über festem Kali getrockneten Base lag bei 163.5—164.5°.

Die Analyse der Base ergab:

Analyse: Ber. für C_7H_9N .

Procente: C 78.5, H 8.4.

Gef. » » 78.32, » 8.1.

Das Chlorhydrat, $C_7H_9N \cdot HCl$, kann durch Eindampfen der wässrigen durch Neutralisation der Base mit Salzsäure erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte 28, 796.

Lösung, wie durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether in hygroskopischen Nadeln erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N \cdot HCl$.

Procente: C 58.53, H 7.00, N 9.70, Cl 24.74.

Gef. » » 58.44, » 7.60, » 9.30, » 24.73.

Das Bromhydrat, $C_7H_9N \cdot HBr$, kann wie das Chlorhydrat erhalten werden und krystallisiert ebenfalls in Nadeln.

Analyse: Ber. für C_7H_9NHBr .

Procente: Br 42.05.

Gef. » » 42.13.

Das Jodhydrat bildet ebenfalls Nadeln, die sich aber leicht färben und daher nicht analysirt wurden.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet glänzende, in Wasser nicht schwer lösliche Krystalle, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 230° .

Analyse: Ber. für $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: Pt 29.48, H_2O 5.4.

Gef. » » 29.57, » 5.3.

Analyse: Ber. für $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 31.2.

Gef. » » 31.4.

Das Golddoppelsalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2AuCl_3$, scheidet sich beim Zusammengeben der Lösungen der Componenten allmählich in charakteristischer Weise in leichten, feinen, hellgelben Nadeln ab, die bei $160-162^\circ$ zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen; sie sind schwer löslich in kaltem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2AuCl_3$.

Procente: Au 52.04.

Gef. » » 52.27.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, bildet aus salzaurem Wasser feine Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$.

Procente: Hg 58.03.

Gef. » » 58.06.

Das Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_3$, bildet in Wasser ziemlich lösliche, wollige Nadeln, die bei 163° sintern.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 16.6.

Gef. » » 16.1.

Oxydation.

Zur Feststellung der Constitution der Base wurden 2 g derselben mit 12 g Kaliumpermanganat in 3 prozentiger Lösung auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Aus dem in gewöhnlicher Weise

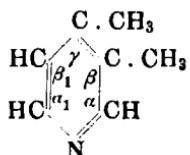
erhaltenen, farblosen und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierten Filtrate wurde ein schleimiges Silbersalz gefällt, das sorgfältig gewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das Filtrat davon lieferte beim Concentriren ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 255° schmolz, den Schmelzpunkt aber durch ein anderes Umkristallisiren auf $264-265^{\circ}$ erhöhte. Die Säure war schwer in Wasser löslich und gab mit Ferrosulfat keine Rothfärbung, was auf Abwesenheit einer α -Gruppe deutete. Die Analyse gab für eine Dicarbonsäure stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_5H_3N(COOH)_2$.

Procente: C 50.29, H 2.99.

Gef. » » 50.04, » 3.14.

Die oben skizzirten Eigenschaften der Pyridindicarbonsäure weisen mit Sicherheit auf Cinchomeronsäure, d. i. $\beta\gamma$ -Pyridindicarbonsäure, woraus sich für das Lutidin als Dimethylpyridin die Constitution ergibt



Collidin.

Das oben erwähnte ölige Quecksilbersalz liess sich durch Zusatz von viel Quecksilberchlorid in krystallinische Form bringen. Das so erhaltene Salz war in heissem Wasser reichlich löslich und krystallisierte daraus in kleinen schweren Krystallsternchen, die zwar völlig einheitlich aussahen, aber innerhalb weiter Grenzen schmolzen. Versuche ergaben denn auch, dass kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Collidin und Lutidin vorlag. Es wurde daher das Salz mit Kali zersetzt und die Basen mit Wasserdampf abgetrieben. Dieselben wurden alsdann in kalt concentrirter, warmer Pikrinsäurelösung aufgelöst; derselben Procedur wurden in ähnlicher Weise aus Fractionen der Rohbasen $164-175^{\circ}$ erhaltene Quecksilberdoppelsalze unterworfen. Es krystallisierte ein orangefarbenes Pikrat, das nach dem Umkristallisiren hübsche, lange Nadeln vom Schmp. $128-131^{\circ}$ bildete. Aus diesem Salze wurde nach Zerlegen mit Kali die Base mit Wasserdampf abgetrieben, aus dem Wasser abgeschieden und mit Kali getrocknet. Die Base destillirte dann zwischen $165-168^{\circ}$ und stellte ein auf Wasser schwimmendes, darin wenig lösliches Oel von würzigem Geruch dar. Dasselbe wurde durch die Analyse von Salzen als Collidin charakterisiert.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, krystallisiert in schönen, rothen Krystallen, die bei 205° lebhaft aufschäumen. Das Krystallwasser entweicht bei 100° .

Analyse: Ber. für $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_3 \cdot PtCl_4 + H_2O$.

Procente: C 28.74, H 3.9, Pt 29.04, H_2O 2.7.

Gef. » » 28.66, » 4.2, » 28.96, » 2.51.

Das Golddoppelsalz, $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt beim Vermischen der resp. Lösungen schnell in gelben Nadelchen aus; nach dem Umkristallisieren aus heissem, salzsäurehaltigen Wasser bilden sie glänzende Blättchen und lange Nadeln, die bei $129-131^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: C 20.86, H 2.60, Au 42.60.

Gef. » » 20.6, » 3.0, » 42.74.

Das Pikrat, $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, bildet aus Wasser lange, orange Nadeln, die bei $128-131^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 16.

Gef. » » 15.6.

Oxydation.

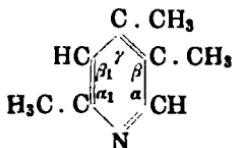
1 g Collidin wurde mit 9 g Kaliumpermanganat in 2 proc. Lösung auf dem Wasserbade oxydiert. Die Verarbeitung geschah, wie bei Lutidin angegeben. Die Reindarstellung der entstandenen Säure geschah durch das Silbersalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff. Es wurde so in guter Ausbeute eine schwer lösliche Säure in kleinen Krystallen erhalten, die nach dem Umkristallisieren bei 243° schmolz. Sie war frei von Krystallwasser und wurde durch die Analyse als Pyridintricarbonsäure charakterisiert.

Analyse: Ber. für $C_5H_2N(COOH)_3$.

Procente: C 45.4, H 2.3.

Gef. » » 44.9, » 2.8.

Die Eigenschaften der Säure weisen zweifellos auf die Berberonsäure d. i. $\alpha_1\gamma\beta$ -Pyridintricarbonsäure hin. So ergibt sich die Constitution des Collidins als $\alpha_1\gamma\beta$ -Trimethylpyridin oder schematisch dargestellt:



Der Firma E. Merck spreche ich für die freundliche Ueberlassung des Materials zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

Breslau, im December 1896.