

Das Chloroplatinat krystallisierte in schwer löslichen Nadeln und Blättchen, die bis 285° nicht schmolzen. Die getrockneten Krystalle ergaben:

$C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Ber. C 20.83, H 3.82, Pt 33.68.
Gef. » 20.85, » 4.03, » 33.78.

Das Platinsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem in Krystallnadeln gewonnenen Chlorhydrat das Golddoppelsalz dargestellt, welches Nadeln bildete, die sich oberhalb 210° allmählich zersetzen.

$C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Ber. Au 46.38. Gef. Au 46.00.

Aus dem Reste des Chlorhydrats wurde in gewöhnlicher Weise die Nitrosoverbindung dargestellt und in Krystallnadeln vom Schmp. 138—139° erhalten.

Damit war die Base als γ -Dipiperidyl charakterisiert. Die Ausbeuten bei diesen Reactionen lassen zu wünschen übrig.

Breslau, den 3. August 1898.

392. Franz Huth: Ueber das $\alpha\alpha'\alpha'$ -Tetramethyldipyridyl.

(Mittheilung aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.)

[Vorläufige Mittheilung.]

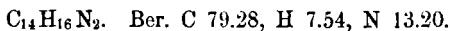
(Eingegangen am 15. August.)

Das zu dieser Arbeit nothwendige $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin wurde aus oberschlesischem Steinkohlentheeröl gewonnen. Ueber die dabei befolgte Methode zur Abscheidung des Anilins, der Phenole u. s. w. wird später ausführlich berichtet werden. Zur Reindarstellung des Lutidins wurde der von Ladenburg angegebene Weg beschritten und auf diese Weise ein ganz reines Lutidin vom Sdp. 142—143° erhalten.

Das Lutidin wurde nun mit blankem, metallischem Natrium zusammengebracht, doch zeigte sich auch nach wochenlangem Stehen im verschlossenen Kolben keinerlei Einwirkung. Dasselbe Resultat erhielt ich beim Erhitzen in kochendem Wasser bei zugeschmolzener Röhre. Die Einwirkung begann erst bei höherer Temperatur. Am günstigsten erwies sich folgende Versuchsanordnung. 10 g der Base wurden mit 5 g metallischem, blankem Natrium in eine Röhre eingeschmolzen und 8—10 Stunden auf 180—200° erhitzt. Das Reactionsproduct ist eine schwarze, feste Masse mit eingeschlossenen Stückchen unveränderten

Natriums, die fest an den Röhrenwandungen haftet. Die Röhre wird nun zerschlagen und das Reactionsproduct nach und nach in Wasser eingetragen. Nach einem Stehen scheiden sich — die ganze Flüssigkeit erfüllend — dünne, weisse Nadeln ab. Zur Reinigung des Reactionsproductes können nun zwei Wege beschritten werden. Man treibt entweder die neu gebildete Base mittels Wasserdämpfen über, es scheidet sich dann im Destillate die Base in schneeweissen Nadeln ab. Hierzu ist aber zu bemerken, dass dies sehr langsam vor sich geht, da die Base schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist; oder man saugt die Base, nachdem sie sich ausgeschieden, ab und reinigt sie durch Umkristallisieren aus heissem Wasser. Zum Zwecke der Analyse wird die Base durch Umwandeln in das Quecksilberdoppelsalz gereinigt. Zu bemerken ist noch, dass beim Oeffnen der Röhren ein beträchtlicher Druck vorhanden war, trotzdem die Röhren vor dem Zuschmelzen längere Zeit im warmen Wasser gehalten wurden, um sämmtliche etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen und Wasserstoffentwickelung bei der späteren Reaction auszuschliessen. Die Ausbeute ist keine gute, es bilden sich ölige Nebenprodukte, die später untersucht werden.

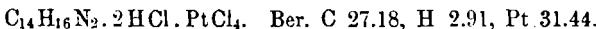
Die Base kristallisiert aus kochendem Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, in langen, dünnen, weissen Nadeln vollständig aus. Sie schmilzt bei $148-149^{\circ}$, ist in Alkohol und Aether löslich und hat nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2$.



Gef. » 79.88, » 7.92, » 13.85.

Zur weiteren Charakterisirung wurde die Base übergeführt in das Platindoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

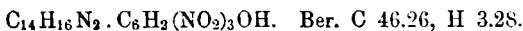
Rothgelbe, lange Nadeln aus Wasser; bei 280° noch nicht geschmolzen.



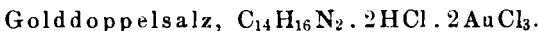
Gef. » 27.73, » 3.32, » 31.27.



Kristallisiert in langen, gelben Nadeln aus Wasser; beginnt sich bei 230° zu schwärzen und schäumt auf bei 273° .



Gef. » 45.67, » 3.35.



Bildet schöne, gelbe Nadeln und ist leicht umzukristallisieren; bei 216° zersetzt es sich unter Aufschäumen nach vorhergehender Schwärzung.



Quecksilberdoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2HgCl_2$.

Weisse, perlmutterartig glänzende Blättchen, oder bei langsamer Krystallisation centimeterlange, sehr schöne Spiesse; bei 280^0 tritt Verkohlung ein.

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2HgCl_2$. Ber. C 20.33, H 2.17, Hg 48.43.

Gef. » 20.76, » 2.88, » 48.82.

Um die Constitution der neuen Base zu bestimmen, wurde dieselbe der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und zwar in folgender Weise: 4 g der reinen Base wurden eingetragen in eine Lösung von 18 g übermangansaurem Kalium in 1500 g Wasser; es erwies sich als am günstigsten, den Oxydationsprocess bei etwa 45^0 verlaufen zu lassen, er nimmt dann 8—10 Tage in Anspruch. Nach Verlauf dieser Zeit war völlige Entfärbung eingetreten. Es wurde von Braunstein abfiltrirt und der Braunstein mit Wasser ausgekocht. Die so erhaltene klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich die Säure als unlöslicher, weisser Niederschlag abschied. Sie wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt und der Analyse unterworfen.

$C_{14}H_{12}(COOH)_4N_2$. Ber. C 50.60, H 2.40, N 8.43.

Gef. » 50.86, » 2.79, » 8.83.

Die vier Carboxylgruppen mussten sich nun als α -Carboxyle nach der bekannten Methode mit Eisessig abspalten lassen. Diese Voraussetzung erwies sich als richtig, denn die vorgedachte Abspaltung ging quantitativ vor sich, und es restirte eine krystallisirte Base.

Die Ausführung geschah in folgender Weise: 0.2 g der Säure wurden mit 5 g Eisessig bei 200^0 im zugeschmolzenen Rohre 4 Stunden lang erhitzt. Das Reactionsproduct, eine trübe Flüssigkeit, wurde filtrirt, das Filtrat zur Vertreibung des überschüssigen Eisessigs im Wasserbade eingedampft, mit Ligroin aufgenommen und schiesslich aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die restirende Base krystallisiert in weissen Nadeln, die bei 80^0 schmelzen. Dies ist annähernd der Schmelzpunkt des wasserhaltigen γ -Dipyridyls. Zur weiteren Identifizierung wurde noch die für das γ -Dipyridyl charakteristische Reaction mit Ferrocyanalkalium ausgeführt, die auch prompt eintrat. Demnach ist die neue Base als $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ -Tetramethyl- γ -Dipyridyl anzusprechen.

Breslau, im August 1898.