

6. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Aethylenjodür auf Pyridin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Wolffenstein.]
 (Eingegangen am 31. December.)

Vor etwa 15 Jahren habe ich eine Methode zur Einführung von Alkylen in das Pyridin, Chinolin und deren Homologen beschrieben¹⁾), die ich seitdem vielfach verwertet habe und die u. A. auch zur Synthese des Coniins geführt hat.

Damals gelang aber nur die Einführung einwerthiger Alkyle. Jetzt erst habe ich die Reactionen auf 2-werthige Alkylene zu erweitern gesucht, stiess aber dabei auf Schwierigkeiten, da selbst bei 300° und bei 320° Aethylenjodür auf Pyridin nicht einwirkte oder wenigstens keine kohlenstoffreichere Basen erzeugte.

Als aber feuchtes, d. h. noch alkoholhaltiges Aethylenjodür zur Einwirkung benutzt wurde, entstanden höher siedende Basen, und es wurde daher diese Reaction näher verfolgt.

Etwa 180 Röhren, von denen jede 5.5 g Pyridin, 16 g Dijodäthan-1.2 und etwa 2 g absoluten Alkohol enthielten, wurden auf 310° bis 320° 10 Stunden lang erhitzt. Die Röhren zeigten nach dem Erkalten einen starken Druck, und der Inhalt war in eine dunkelviolette, zähe Masse übergegangen, dieselbe wurde aus den Röhren herausgespült und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein aromatisch riechender Kohlenwasserstoff abdestillirte. Dann wurde die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt, wonach bei abermaliger Destillation mit Wasserdampf ein Basengemenge überging, das durch Kali abgeschieden und über Kali in der Wärme getrocknet wurde.

Bei der fractionirten Destillation, die etwa fünfmal wiederholt wurde, schied sich das Gemenge in drei grössere Antheile:

- I. von 115—120° siedend (Pyridin) (etwa 250 g).
- II. von 150—164° " (67 g).
- III. von 164—180° " (41 g).

Fraction 150—164°.

Dieselbe wurde in der zur Neutralisation nöthigen Menge Salzsäure gelöst, und dann mit einer heissen, wässrigen Lösung der 6—7-fachen Menge Sublimat versetzt, wobei sich in reichlicher Menge ein Quecksilberdoppelsalz abschied, das aus heissem Wasser umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 106—109°, änderte sich aber bei weiterem Umkristallisiren sehr wesentlich, sodass davon abgesehen wurde, das Quecksilbersalz rein zu erhalten. Dasselbe wurde vielmehr durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das wieder-

¹⁾ Diese Berichte 16, 1410 etc.

gewonnene Chlorhydrat in Golddoppelsalz verwandelt. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser wurden schöne Nadeln erhalten, die bei 104° zusammensinterten, bei $109 - 112^{\circ}$ schmolzen und bei weiterer Krystallisation ihren Schmelzpunkt nur unerheblich änderten.

Bei der Analyse lieferte das Salz Zahlen, die zur Formel $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ stimmen.

Ber. C 18.84, H 2.24.

Gef. » 19.03, » 2.46.

Dieses Salz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem entstandenen Chlorhydrat die Base in gewöhnlicher Weise abgeschieden, die dann über Kali in der Wärme getrocknet wurde. Beim Fractioniren ging fast die ganze Menge der Base bei $148 - 153^{\circ}$ über, bei abermaliger Destillation sott dieselbe fast constant bei $150.5 - 152^{\circ}$.

Bei der Analyse lieferte diese Fraction Zahlen, die auf die Formel C_7H_9N stimmen.

Ber. C 78.51, H 8.42, N 13.07.

Gef. » 78.82, » 9.04, » 13.16.

Die Dampfdichtebestimmung, die nach Hofmann ausgeführt wurde, lieferte, auf $H = 2$ berechnet, die Zahl 104.1 während die Formel 107 verlangt.

Die Base ist in Wasser schwer löslich und besitzt eine Dichtigkeit von 0.9528 bei 0° . Das Platindoppelsalz bildet hübsche Tafeln oder Blättchen und schmilzt, nach dem Umkristallisieren, bei $204 - 205^{\circ}$ unter Zersetzung.

Als die Base in Quecksilbersalz verwandelt wurde, zeigte sich wieder dieselbe Erscheinung wie früher: es wurde durch Umkristallisieren kein constanter Schmelzpunkt erhalten. Schon dies machte die Einheitlichkeit der Base verdächtig, und dieser Verdacht wurde durch die Oxydation derselben zur Gewissheit. Dabei wurden nämlich Isonicotinsäure und Picolinsäure erhalten. Die letztere Säure, von der nur verhältnissmässig wenig entstanden war, wurde durch das charakteristische Kupfersalz erkannt. Die Isonicotinsäure dagegen wurde rein dargestellt, zeigte den Schmelzpunkt $299 - 300^{\circ}$ und gab bei der Analyse richtige, zur Formel $C_6H_5NO_2$ stimmende Zahlen:

Ber. C 58.53, H 4.07.

Gef. » 58.24, » 4.32.

Die Base ist also ein Gemenge von α - und γ -Aethylpyridin, womit sowohl der Siedepunkt der Base, der nahezu der des α -Pyridins ist, als die Eigenschaften der Base übereinstimmen. Hier wurde nämlich entweder wie beim Quecksilbersalz ein nicht trennbares Gemenge erhalten, oder wie beim Platinsalz fast reine γ -Verbindung, da diese weitaus die schwerer lösliche Verbindung erzeugt, oder schliesslich nicht ganz reine α -Verbindung wie beim Goldsalz.

Es zeigte sich also, dass die angewandte Methode zur Gewinnung der Base ungenügend war. Es wurde deshalb bei einer neuen Darstellung, die mit ähnlichen Quantitäten, wie das erste Mal. ausgeführt wurde, die Fractionirung viel weiter geführt, da es sich gezeigt hatte, dass die Trennung durch Salze keine guten Resultate liefert.

Es wurde jetzt die Base durch 12 Fractionirungen in einem Kolben, wie ich ihn seiner Zeit für solche Zwecke beschrieben habe¹⁾, sehr vollständig getrennt, wobei hauptsächlich 3 Fractionen gewonnen wurden, während die Mittelfractionen so gut wie vollständig verschwanden.

1. Pyridin (Sdp. 115—120°); 2. α -Aethylpyridin (Sdp. 146—153°); γ -Aethylpyridin (Sdp. 160—168°).

α -Aethylpyridin.

Die Fraction 146—153° wurde in Goldsalz verwandelt und dies zweimal umkristallisiert, wonach es den Schmelzpunkt 119—122° zeigte. Früher war als Schmelzpunkt 121° angegeben worden²⁾. Aus dem Goldsalz wurde die Base dargestellt, die nach dem Trocknen destillirt wurde.

Der corrigierte Siedepunkt der Base lag bei 148.65°, während früher³⁾ 148.5° angegeben war. Die Dichtigkeit der Base wurde bei 0° zu 0.9502 gefunden, früher war 0.9498 angegeben worden. Die Dichtigkeit bei 17° ergab sich zu 0.9371. Die Analyse lieferte zur Formel C₇H₉N stimmende Zahlen:

Ber. C 78.51, H 8.42.

Gef. „ 78.82, „ 8.87.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Es bildet nach dem Umkristallisiren schöne Blättchen, die unter Aufschäumen bei 165—167° schmelzen. (Früher war 164° angegeben worden.) Es krystallisiert ohne Wasser und hat die Formel (C₇H₉N · HCl)₂PtCl₄.

Ber. Pt 31.27. Gef. Pt 31.29.

Das Quecksilberdoppelsalz, das früher nicht beschrieben worden war, krystallisiert aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 103—106° schmelzen. Es enthält kein Krystallwasser und hat die Formel C₇H₉N · HCl, 2HgCl₂.

Ber. Hg 58.35. Gef. Hg 58.11.

Zur Oxydation der Base wurde dieselbe mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur behandelt, dann vom Braunstein abgesaugt und die mit Schwefelsäure genau neutralisierte Lösung eingedampft und mit verdünntem Alkohol ausgezogen. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurde dann das Kupfer-

¹⁾ Ann. d. Chem. **247**, 3 (Fig. 1, Taf. 1).

²⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. **247**, 15. ³⁾ loc. cit.

salz dargestellt, das in kochendem Wasser vollständig löslich war und als reines, picolinsaures Kupfer angesehen werden durfte.

Die Reduction des α -Aethylpyridins geschah wie gewöhnlich durch Natrium und Alkohol und lieferte eine Base, deren Siedepunkt bei $143-145^{\circ}$ gefunden wurde. Früher war für das α -Aethylpiperidin $142-145^{\circ}$ angegeben worden. Bei der Analyse lieferte die Base zur Formel $C_7H_{15}N$ stimmende Zahlen:

Ber. C 74.33, H 13.27.
Gef. » 73.92, » 13.10.

γ -Aethylpyridin.

Aus der Fraction $160-168^{\circ}$ lässt sich die reine γ -Base sowohl durch Vermittelung des Goldsalzes, als auch mittels des Platinsalzes darstellen. Nach einmaliger Krystallisation zeigen die Salze den richtigen Schmelzpunkt und lieferten durch Zerlegung die reine Base.

Der Siedepunkt des γ -Aethylpyridins wurde bei $164-165^{\circ}$ gefunden, während er früher zu $164-166^{\circ}$ angegeben worden war. Das specifische Gewicht der Base wurde bei 0° zu 0.9557 (früher zu 0.9522), bei 20° zu 0.9417 (früher 0.9358) gefunden. Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen:

C_7H_9N . Ber. C 78.50, H 8.42, N 13.07.
Gef. » 78.50, » 8.80, » 13.34.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet sehr glänzende Blätter oder undeutlich ausgebildete Prismen und schmilzt bei 2130 (früher war 208° angegeben). Es wurde aus wenig Salzsäure umkrystallisiert, da es in heissem Wasser zu schwer löslich ist. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Ber. Pt 31.27. Gef. Pt 31.28.

Das Goldsalz, $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisiert in prachtvollen, glänzenden Prismen, die selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich sind und daher zweckmäßig aus heißer, mäßig concentrirter Salzsäure umkrystallisiert werden. Das Salz schmilzt bei 145° (früher war 138° angegeben worden); die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen:

Ber. C 18.84, H 2.24, Au 43.93.
Gef. » 19.01, » 2.56, » 43.98.

Das Quecksilbersalz krystallisiert in sehr schönen Blättern, die kein Krystallwasser enthalten und bei $150-152^{\circ}$ schmelzen. (Früher war 150° angegeben worden.) Die Analyse stimmte zur Formel $C_7H_9N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$.

Ber. C 8.78, H 0.94, Hg 62.73.
Gef. » 8.93, » 1.12, » 62.74.

Die Oxydation der Base geschah durch die berechnete Menge Permanganat in 5-procentiger Lösung auf dem Wasserbad und lieferte, in bekannter Weise verarbeitet, reine Isonicotinsäure, die bei 299.5° schmolz. Die Analyse stimmte zur Formel C₆H₅NO₂.

Ber. C 58.53, H 4.07.

Gef. „ 58.56, „ 4.47.

Sehr charakteristisch für die Isonicotinsäure ist die Eigenschaft, beim Erhitzen in offenen Röhren nur theilweise unzersetzt zu sublimiren, dabei aber gleichzeitig sich in Pyridin und Kohlensäure zu spalten.

Aus diesen Resultaten glaube ich schliessen zu sollen, dass die Reactionsprodukte nicht direct aus Pyridin und Aethylenjodür entstehen, sondern dass die bei der Zersetzung des letzteren entstehende Jodwasserstoffsäure aus dem zugesetzten Alkohol Jodäthyl bildet, welches auf das Pyridin in bekannter Weise reagirt.

Meinem Assistenten Dr. Rosenzweig, der mich bei dieser Untersuchung bestens unterstützte, sage ich freundlichen Dank.

7. A. Ladenburg und C. Krügel: Ueber die specifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer, flüssiger Gase.
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.]

(Eingegangen am 31. December.)

Bei der grossen Verbreitung, welche die flüssige Luft neuerdings findet, schien es uns interessant, ihre chemische Zusammensetzung und ihr specifisches Gewicht zu bestimmen.

Schon früher sind einige Bestimmungen von Dichtigkeiten verflüssigter Gase ausgeführt worden. So haben Cailletet und Matthias¹⁾ die specifischen Gewichte von Kohlensäure, Aethylen, Stickoxydul und Schwefeldioxyd bestimmt, indem sie das Princip der communicirenden Röhren anwandten, während Wroblewski²⁾ und Olszewsky³⁾ die Dichtigkeiten des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs feststellten, indem sie Kugeln von bestimmtem Volum mit dem verflüssigten Gase füllten und dieses dann verdunsten liessen; durch Bestimmung des Volums des Gases bei bestimmter Temperatur und Druck liess sich danu das Gewicht berechnen.

¹⁾ Journ. de Phys. (2) 5, 549.

²⁾ Compt. rend. 98, 982.

³⁾ Wiedemann's Beibl. 10, 686.