

einem Gemisch von Wasser und Alkohol auf 180—200° erhitzt, bleibt er unverändert.

Ein Bromderivat erhielt ich durch Auflösen von 2 g des Körpers in Eisessig und Zufügen von Brom, bis kein weiterer Niederschlag mehr erfolgte, wozu 1 g Brom nöthig ist.

Der Niederschlag ist dunkelroth, löst sich recht schwer in heissem Eisessig und krystallisirt daraus wieder in kleinen, rothen Nadeln vom Schmp. 155° unter Zersetzung.

Das Bromderivat ist ziemlich unbeständig; es zersetzt sich langsam an der Luft, schneller, wenn es mit Wasser oder Alkohol in Berührung kommt. Dabei entsteht ein anderer bromhaltiger Körper, welcher aus Aether oder Alkohol in langen, zarten und rein weissen Nadeln krystallisirt. Schmp. 115°. Derselbe Körper bildet sich auch bei langsamer Verdunstung der Eisessiglösung, aus welcher das erst beschriebene Bromderivat erhalten wurde.

$C_{17}H_{14}BrO_3N$ . Ber. C 56.66, H 3.88, Br 22.22, N 3.88.

Gef. » 56.39, » 4.21, » 22.32, » 3.97.

Ein Nitroderivat des ursprünglichen Körpers erhielt ich mit rauchender Salpetersäure. Die Reaction ist eine heftige, wird aber durch Abkühlung gemildert. Beim Eingiessen in Wasser fällt der Körper aus und krystallisirt aus Eisessig in kleinen Warzen. Er ist unlöslich in allen anderen Lösungsmitteln. Schmp. 200°.

$C_{17}H_{13}O_7N_3$ . Ber. N 11.33. Gef. N 11.48.

Wir bemerken noch zum Schluss, dass diese Condensationen in der beschriebenen Art nur unter den angegebenen Temperaturbedingungen vor sich gehen.

### 342. Franz Huth: Ueber $\alpha\alpha'\alpha'$ -Tetramethyldipyridyl und die zugehörige Tetracarbonsäure.

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

(Eingegangen am 7. August.)

Im Jahrgang 31, S. 2280, habe ich bereits über den oben genannten Gegenstand einige Mittheilungen gemacht, welche ich heute vervollständigen will. Bei der Condensation des  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins durch Natrium in Einschmelzröhren war mir stets der erhebliche Druck aufgefallen, unter dem sich die Röhren öffneten; es wurde als Ursache Wasserstoffbildung bei der Reaction angenommen, doch schien ein directer Nachweis dafür erforderlich, weil die Natriumconden-

sationen von Pyridin und Picolin ohne Wasserstoffentwicklung vor sich gehen. Es wurden daher die aus den Einschmelzröhren beim Oeffnen entweichenden Gase aufgefangen und analysirt, wobei sich herausstellte, dass sie ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, in dem ersterer prävalirte, darstellten. Kohlendioxyd, Sauerstoff, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren nicht vorhanden.

Das Tetramethyldipyridyl,  $C_{14}H_{16}N_2$ , sein Pikrat und die Doppelsalze seines Chlorhydrates mit den Chloriden von Gold, Platin und Quecksilber wurden bereits beschrieben (l. c.).

Fügt man zur heissen, wässrigen Lösung der Base Silbernitratlösung hinzu, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich bei  $250^\circ$  schwärzt, aber bei  $280^\circ$  noch nicht geschmolzen ist.

0.1639 g Sbst.: 0.0606 g AgCl.

0.1336 g Sbst.: 12.5 ccm N ( $20^\circ$ , 722 mm).

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot AgNO_3$ . Ber. Ag 28.27, N 10.9.

Gef. » 28.96, » 10.44.

Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$ , bildet aus Alkohol kleine, weisse Nadeln, die bei  $260^\circ$  noch nicht schmelzen.

0.0908 g Sbst.: 0.2241 g  $CO_2$ , 0.0584 g  $H_2O$ .

0.1056 g Sbst.: 0.066 g AgCl.

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$ . Ber. C 67.74, H 6.85, Cl 14.67.

Gef. » 67.31, » 7.14, » 15.15.

Das Bromhydrat,  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HBr$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, derben Krystallen, die bis  $260^\circ$  nicht schmelzen.

0.3760 g Sbst.: 0.2183 g AgBr.

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HBr$ . Ber. Br 27.11. Gef. Br 27.31.

Das Jodhydrat,  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HI$ , wird aus der absolut alkoholischen Lösung durch trocknen Aether als krystallinischer Niederschlag gefällt, der bei  $270^\circ$  gebräunt, aber nicht geschmolzen ist.

0.1852 g Sbst.: 0.1272 g AgJ.

0.1141 g Sbst.: 8 ccm N ( $24^\circ$ , 766 mm).

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HI$ . Ber. J 37.01, N 8.12.

Gef. » 36.96, » 7.92.

Das salpetersaure Salz,  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , scheidet sich aus kochendem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen, wasserhellen, kleinen Prismen ab, die, wasserhaltig, bei  $145^\circ$  schmelzen; das entwässerte Salz schmilzt nicht bis  $280^\circ$ .

0.2981 g Sbst.: 0.0277 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  8.88. Gef.  $H_2O$  9.29.

0.1348 g Sbst.: 18 ccm N ( $20^\circ$ , 762 mm).

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HNO_3$ . Ber. N 15.16. Gef. N 15.31.

Das schwefelsaure Salz,  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2 H_2SO_4$ , erhält man durch Versetzen der wässrigen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen mit kochendem Alkohol; es krystallisirt beim Erkalten des Sulfats in derben Krystallen, die bei  $265^\circ$  unter Bräunung schmelzen.

0.1649 g Sbst.: 0.251 g  $CO_2$ , 0.0779 g  $H_2O$ .

0.1245 g Sbst.: 0.1408 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2 H_2SO_4$ . Ber. C 41.17, H 4.90,  $H_2SO_4$  48.03.

Gef. » 41.51, » 5.24, » 47.62.

Die  $\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$ -Dipyridyltetracarbonsäure, welche durch Oxydation des Dipyridyls mit Permanganat entsteht, und ihr Abbau zum  $\gamma$ -Dipyridyl wurden schon früher (l. c.) beschrieben. Nachzutragen ist, dass die Säure in salpetersäurehaltigem Wasser in der Hitze löslich ist und beim Erkalten in kleinen, weissen Nadeln auskrystallisirt. Es wurden folgende Salze durch Fällung des krystallisirenden Ammoniumsalzes der Säure mit Metallsalzen erhalten:

Das Baryumsalz,  $C_{14}H_4O_8N_2Ba_2$ , als unlöslicher Niederschlag.

0.111 g Sbst.: 0.1109 g  $CO_2$ , 0.0081 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_4O_8N_2Ba_2$ . Ber. C 27.90, H 0.66.

Gef. » 27.22, » 0.81.

Das Calciumsalz,  $C_{14}H_4O_8N_2Ca_2$ , ist ein unlöslicher krystallinischer Niederschlag.

0.0578 g Sbst.: 0.087 g  $CO_2$ , 0.0069 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_4O_8N_2Ca_2$ . Ber. C 41.17, H 0.97.

Gef. » 40.87, » 1.34.

Das Kupfersalz,  $C_{14}H_4O_8N_2Cu_2$ , ist ein grüner, amorpher Niederschlag.

0.0614 g Sbst.: 0.0167 g  $CuO$ .

$C_{14}H_4O_8N_2Cu_2$ . Ber. Cu 27.75. Gef. Cu 27.19.

Breslau, im Juli 1899.