

## 8. A. Ladenburg und C. F. Roth: Studien über das käufliche Picolin.

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns hat schon früher (diese Berichte XVII, p. 388) über die Reduktionsprodukte des käuflichen Picolins eine vorläufige Mittheilung gemacht und damals namentlich das  $\alpha$ -Methylpiperidin charakterisirt; doch ist auch dieses nicht rein erhalten worden, da von einem nicht einheitlichen Produkte ausgegangen war.

Der Zweck der im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen ist, die beiden in dem käuflichen Picolin nach Weidel vorkommenden Methylpyridine ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylpyridin) von einander zu trennen und nach der schon früher angegebenen Methode in die entsprechenden Piperidinbasen zu verwandeln.

Picolin aus der Fabrik von Kahlbaum, Sdp. 125—145<sup>o</sup>, wurde sehr häufigen Fraktionirungen unterworfen, wodurch es gelang, zwei Hauptfraktionen zu isoliren, deren Siedepunkte bei 132—135<sup>o</sup> resp. 139—142<sup>o</sup> liegen. Diese betrachteten wir nach Weidel's Angabe a priori als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin, wenigstens der Hauptmenge nach, und benutzten sie zur Reduktion.

### I. $\alpha$ -Picolin. Fraktion 132—135<sup>o</sup>.

Auf dem Wasserbade bei Siedetemperatur des Wassers wird Natrium in eine Lösung des Picolins in absolutem Alkohol eingetragen und damit so lange fortgefahren, bis das in grossem Ueberschuss angewendete Natrium verbraucht ist.

Nach Zusatz von Wasser wird bis zur neutralen Reaktion destillirt, das alkalische Destillat mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt und nach Destillation des Alkohols bis zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand besteht in einem wenig gelblich gefärbten, fast trockenen Chlorhydrat, welches durch Abpressen rein farblos erhalten wurde. Die Ausbeute an Chlorhydrat war beinahe eine quantitative.

Dasselbe wird mit Kalihydrat zerlegt. Auf der kalischen Lösung scheidet sich die Base als farbloses Oel ab, welches abdestillirt und über festem Kalihydrat getrocknet, beim Fraktioniren eine Hauptfraktion vom Siedepunkt 119—122<sup>o</sup> lieferte. Nebenbei erhielten wir eine geringe Menge wenige Grade niedriger und eine etwas grössere Menge wenige Grade höher siedender Base.

Die Base (Sdp. 119—122<sup>o</sup>) besitzt den der Piperidinreihe eigenthümlichen ekelhaften Geruch und ist in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich.

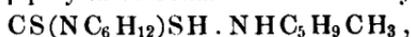
Die Elementaranalyse ergab keine gut stimmenden Zahlen, weshalb wir ein Derivat zu finden suchten, mit Hülfe dessen wir die Base voll-

kommen rein gewinnen konnten. In der Thiocarbaminsäureverbindung der Base gelang es uns, ein geeignetes Mittel zur Reindarstellung zu erlangen.

Am Rückflusskühler wird zu der in Wasser abgekühlten Base tropfenweise Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss hinzugefügt. Fast momentan erstarrt der Kolbeninhalt zu einer gelblichen Krystallmasse, die von einer zähen, dickfließenden, gelb gefärbten Mutterlauge eingeschlossen ist. Diese wird durch Aether, dem wenige Tropfen Alkohol hinzugefügt wurden, vollständig entfernt. Die Krystallmasse erscheint nun fast farblos; es bedarf jedoch noch eines weiteren Umkrystallisirens, bevor sie zur Analyse tauglich wird. Wasser, Alkohol, Aetheralkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Amylalkohol, Aceton sind zum Umkrystallisiren nicht tauglich, da die Verbindung in ihnen zu leicht löslich ist. Am geeignetsten erscheinen trockener Aether oder Schwefelkohlenstoff; aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich das Derivat in schönen, derben Nadeln ab. Da die aus Schwefelkohlenstoff ausfallenden Nadeln jedoch gelblich gefärbt sind und ein Abwaschen mit Aetheralkohol nöthig wird, wodurch grosser Verlust eintritt, so zogen wir Aether zum Umkrystallisiren vor.

In kaltem Aether ist das Derivat sehr schwer löslich, leichter in warmem. Aus diesem fallen die Krystalle bei langsamem Verdunsten des Aethers in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen aus.

Das  $\alpha$ -Methylpiperylthiocarbaminsäure- $\alpha$ -methylpiperidin,



verflüchtigt sich bereits bei  $100^\circ$  und sublimirt ohne sich zu zersetzen (Schmp.  $118^\circ$ ).

Die Schwefelbestimmung ergab 23.56 pCt. Schwefel.

Für  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N})_2\text{CS}_2$  berechnet 23.36 pCt. Schwefel.

Mässig verdünnte Salzsäure zersetzt den Körper unter Abscheidung von Schwefel bereits in der Kälte, energischer in der Hitze. Wird das entstehende Chlorhydrat mittelst Kalihydrat zerlegt, so scheidet sich die freie Base auf der kalischen Lösung ab und kann durch Abdestilliren gewonnen werden. Jetzt siedet die Base nach dem Trocknen über trockenem Kalihydrat glatt zwischen  $118$ — $119^\circ$ .

Die Elementaranalyse lieferte:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden
C	72.72	72.87 pCt.
H	13.13	13.58 »

Die Base ist in Wasser leicht löslich und wird durch Kali aus dieser Lösung abgeschieden. Sie besitzt einen durchdringenden Piperidingeruch. Ihr spezifisches Gewicht = 0.8601 auf Wasser von  $0^\circ$  bezogen.

Das Chlorhydrat derselben bildet ziemlich leicht lösliche, farblose, zarte Nadeln. Schmelzpunkt  $189^\circ$ .

Die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_6H_{13}NHCl$	Gefunden
C	53.18	53.54 pCt.
H	10.34	10.50 »

Mit Platinchlorid bildet das Chlorhydrat ein sehr leicht lösliches Doppelsalz, mit Quecksilberchlorid ein schwer lösliches, erst nach einiger Zeit in glänzenden, zarten Blättchen ausfallendes Salz; mit Jod in Jodkalium ein öliges Perjodid. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in der wässerigen Lösung der Base einen farblosen, im Ueberchuss des Füllungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Das Bromhydrat der Base bildet farblose, sich verfilzende, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind als die des Chlorhydrats. Schmp.  $182^{\circ}$ .

Brombestimmung:

	Ber. für $C_6H_{13}NHBr$	Gefunden
Br	44.44	44.62 pCt.

## II. Fraktion $139-142^{\circ}$ .

In der vorbeschriebenen Weise reducirt, lieferte diese Fraktion keine so guten Ausbeuten an reducirter Base, wie jene von  $132-135^{\circ}$ , obgleich die Methode verschieden variirt wurde.

Aus dem durch Kalihydrat zerlegten Chlorhydrat wurde eine Base gewonnen, welche keinen constanten Siedepunkt besass. Der grösste Theil derselben ging zwar zwischen  $125-128^{\circ}$  über, aber ein namhafter Theil sott zwischen  $123-125^{\circ}$ . Die Elementaranalysen der Fraktion  $125-128^{\circ}$  ergaben im Mittel: Kohlenstoff 73.14 pCt., Wasserstoff 13.46 pCt., Zahlen, die in der Mitte zwischen denen für  $C_6H_{13}N$ , Kohlenstoff 72.72 pCt., Wasserstoff 13.13 pCt., und für  $C_7H_{15}N$ , Kohlenstoff 74.33 pCt., Wasserstoff 13.26 pCt. berechneten liegen.

Daraus geht hervor, dass neben Mithylpiperidin noch ein höheres Homologes des Piperidins vorlag, ein Schluss, der durch die Untersuchung der Salze dieses Basengemenges bestätigt ward. Aus diesen konnten durch Abpressen, Umkrystallisiren u. s. w. leicht wohl charakterisirte Körper erhalten werden, welche durch die Analyse als Salze der Base  $C_7H_{15}N$  erschienen.

Das Chlorhydrat bildet in Wasser verhältnissmässig schwer lösliche Nadeln. Die Chlorbestimmung ergab:

	Ber. für $C_7H_{15}NHCl$	Gefunden
Cl	24.07	23.93 pCt.

während die Formel  $C_6H_{13}NHCl$  26.14 pCt. Chlor verlangt.

Das Bromhydrat bildet zarte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Ber. für $C_7H_{15}NHBr$	Gefunden
Br 41.23	41.51 pCt.

Für  $C_6H_{13}NHBr$  44.44 pCt. Brom berechnet.

Das Platindoppelsalz bildet grosse, messbare, dem Titanit ähnlich krystallisirende, orangerothe Krystalle, die bei  $212^\circ$  schmelzen und bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

Berechnet für $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 26.46	26.46 pCt.
H 5.03	5.05 »

Nach allen diesen Untersuchungen enthält die zur Reduktion benutzte Fraktion  $139-142^\circ$  offenbar neben Picolin ein Lutidin, was nun auch durch die Analyse dieser Flüssigkeit bestätigt werden konnte.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_9N$	$C_6H_7N$
C	78.22	78.58	78.50	77.42 pCt.
H	8.13	8.35	8.41	7.52 »
N	13.00	—	13.08	15.05 »

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_9N$	$C_6H_7N$
Auf H = 2 berechnet	104	103	107	193 pCt.

Hiernach musste sogar angenommen werden, dass die Fraktion  $139-142^\circ$  hauptsächlich das höhere Homologe  $C_7H_9N$  und nur verhältnissmässig wenig  $\beta$ -Picolin enthielt. Dass dieses übrigens darin enthalten war, geht unzweifelhaft aus einem Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat hervor. Dieser, in bekannter Weise ausgeführt, lieferte ein auch in heissem Wasser sehr schwer lösliches, gelbgrünes Kupfersalz, von dem Aussehen des nicotinsauren Kupfers.

Durch Schwefelwasserstoff zerlegt erhielten wir eine in farblosen Drusen krystallisirende, in kaltem Wasser mässig schwer, in Alkohol leicht lösliche Säure. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bestand sie in farblosen, mikroskopisch feinen Nadelchen. Schmp.  $228^\circ$ .

Die Elementaranalyse lieferte:

Ber. für $C_6H_5NO_2$	Gefunden
C 58.52	58.56 pCt.
H 4.06	3.91 »

Es ist demnach kein Zweifel, dass Nicotinsäure erhalten worden war.

Die nächste Aufgabe bestand in der Isolirung jener fraglichen Base  $C_7H_9N$  und der Bestimmung ihrer Constitution.

Nach vielfachen Bemühungen gelang es, durch partielle Fällung mit Quecksilberchlorid ein Quecksilberdoppelsalz von bestimmtem Schmelzpunkt zu erhalten.

Zwar geben auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin charakteristische Quecksilbersalze. Allein je nachdem man in saurer oder weniger saurer, in verdünnter oder concentrirter Lösung arbeitet, gewinnt man das Quecksilbersalz der einen oder anderen Base.<sup>1)</sup>

Das Quecksilbersalz der fraglichen Base besitzt, aus dem Basengemische gefällt, sofort einen fast glatten Schmelzpunkt 183°. Nochmals umkrystallisirt liegt der Schmelzpunkt bei 186°. Es bildet zarte, stark lichtbrechende, leichte Schuppen und ist in kaltem Wasser mässig leicht löslich. Dieses Salz konnten wir nicht allein aus der Fraktion 139—142° erhalten, sondern es gelang auch, eine, natürlich weit geringere Menge aus den Fraktionen 135—137°, 137—139° herauszufällen.

Die Elementaranalyse lieferte:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_9NHClHgCl_2$	
C	20.41	20.22 pCt.
H	2.43	2.65 »
Hg	48.40	48.56 »

Zunächst wurde das Quecksilbersalz zur Gewinnung der freien Base mit Schwefelwasserstoff zerlegt; später lernten wir diese Manipulation umgehen, indem wir das Quecksilbersalz sofort mit Kalilauge zerlegten. Das abgeschiedene voluminöse Quecksilberoxyd verblieb im Destillationskolben und erwies sich als ein gutes Mittel, das Stossen der Flüssigkeit zu verhindern.

Die übergelassene Base wird über Kalihydrat getrocknet. Sie ist mit Wasser schwerer mischbar als das Picolin, mit Wasserdämpfen in gleichem Grade flüchtig. Wesentlich verschieden vom Picolin ist ihr

<sup>1)</sup> Wir bemerken an dieser Stelle, dass wir für  $\alpha$ -Picolin bereits das Quecksilbersalz rein erhalten haben und behalten uns die nähere Untersuchung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolins nach dieser Richtung hin — die mögliche Trennung beider — für später vor. Das Quecksilbersalz des  $\alpha$ -Picolins schmilzt bei 150°. Nach dem Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff gelingt es, das  $\alpha$ -Picolin, Sdp. 133—34°, abzuscheiden.

Ferner bemerken wir noch, dass das Basengemisch »Picolin« noch eine bemerkenswerthe Menge Pyridin enthält; selbst in den höchsten Fraktionen finden sich noch Spuren desselben nach ungemein häufigem Fraktioniren. Dieses Pyridin lässt sich aus den Basen ausfällen, wenn man sie in geeigneter Weise mit Pikrinsäure behandelt.

Das Pyridinpicrat schmilzt bei 162°. Die Stickstoffbestimmung ergab 18.38 pCt. Stickstoff. Für die Formel  $C_5H_5NC_6H_2(NO_2)_3OH$  berechnet 18.18 pCt. Stickstoff.

Verhalten warmem Wasser gegenüber. Selbst in verhältnissmässiger Verdünnung trübt sich eine wässrige Lösung der Base beim Erwärmen, aus einer concentrirten Lösung scheidet sie sich beim Erwärmen als Oelschicht ab. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch, welcher an den des Pfeffermünzöles erinnert. Ihr specifisches Gewicht ist 0.9545 auf Wasser von 0° bezogen.

Bei der Destillation ging die Base vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 142—143° über. Die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_7H_9N$	Gefunden
C	78.50	78.69 pCt.
H	8.41	8.16 »

Es blieb jetzt noch zu entscheiden übrig, ob wir es hier mit einem Aethylpyridin oder einem Dimethylpyridin zu thun hatten.

Zur Lösung dieser Frage oxydirten wir die aus dem Quecksilbersalze gewonnene Base mit übermangansaurem Kali. Das Kaliumsalz der entstandenen Säure gab kein schwerlösliches Kupfersalz; es war also keine Pyridinmonocarbonsäure gebildet worden. Auch das Bleisalz war leicht löslich, dagegen war das Silbersalz schwer löslich und wurde zur Isolirung der Säure benutzt. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde daher mit Silbernitrat ausgefällt, wodurch ein schleimiger, wenig lichtempfindlicher, farbloser Niederschlag entstand. Dieser wurde nach sorgfältigem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit war farblos. Nach starker Concentration schied sich eine Säure in äusserst zarten, langen Nadeln ab, welche das ganze Volumen der Flüssigkeit ausfüllten. Abfiltrirt und ausgewaschen, wurde die Säure aus heissem Wasser, worin sie sich leicht löst, umkrystallisirt. Aus dieser Lösung schied sie sich beim Erkalten in stark lichtbrechenden, sehr harten, schiefen, farblosen Prismen oder glänzenden Blättern ab, welche nun in kaltem Wasser sehr schwer löslich und selbst in heissem Wasser nicht leicht löslich sind. In kaltem Alkohol ist die Säure schwer löslich, ebenso in warmem; erst in kochendem löst sie sich leicht. In kaltem und warmem Aether ist sie schwer löslich. Die Säure schmilzt bei 226°, bräunt sich bei 225° und zerlegt sich beim Schmelzen unter Aufschäumen in Kohlensäure und Pyridin. Den Beweis hierfür lieferte einerseits der entstehende Niederschlag von kohlen-saurem Baryt, wenn man das sich bei der Zerlegung entwickelnde Gas in eine Lösung von Barythydrat leitet, anderseits das Pikrat der zurückbleibenden Base, welches annähernd bei 162°, dem Schmelzpunkt des Pyridinpikrats, schmilzt.

Die Elementaranalyse der Säure ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_3N(COOH)_2$
	I.	II.	
C	50.50	50.21	50.29 pCt.
H	2.96	3.12	2.99 »

Die Darstellung von Derivaten der Säure machte Schwierigkeiten.

Mit kohlensaurem Kupfer gekocht, erhielten wir wohl ein Kupfersalz, welches in stark glänzenden, feinen Nadeln nach Einengen der Mutterlauge auskrystallisirte. Allein es scheint sich dieses Kupfersalz nicht so leicht zu bilden, denn es schied sich neben demselben noch unveränderte Säure aus. Und da wir durch anhaltendes Kochen diese Säure an Kupfer binden wollten, wurde das Kupfersalz reducirt. Mit Baryum und Strontium liefert die Säure keine schönen Salze. Das Calciumsalz aber kann leicht in schönen, mikrokrySTALLINISCHEN Prismen mit schräg abgestumpfter Basis erhalten werden, wenn man die Säure mit kohlensaurem Kalk kocht. Sie treibt die Kohlensäure sichtlich beim Erwärmen aus, und aus der abfiltrirten Lösung krystallisirt das ziemlich leicht lösliche Calciumsalz beim Erkalten aus. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Die Bestimmung desselben lieferte:

0.1550 Substanz enthielt 0.0200 Wasser, welches 14.81 pCt. Krystallwasser entspricht. Für  $C_7H_3NO_4Ca + 2H_2O$  werden 14.93 pCt. Wasser gefordert.

Die Calciumbestimmung lieferte 0.0360 CaO; angewandte Substanz 0.1340; das gefundene CaO entspricht 19.17 pCt. Ca. Für  $C_7H_3NO_4Ca$  berechnet 19.46 pCt. Ca.

Die Säure bildet in stark chlorwasserstoffsaurer Lösung und bei grossem Ueberschuss von Platinchlorid ein leicht lösliches, in derben Prismen anschliessendes Doppelsalz. Versucht man das überschüssige Platinchlorid zu entfernen, so zersetzt sich das Doppelsalz momentan und es entstehen Pseudomorphosen, indem die farblose Säure (oder deren Chlorhydrat) genau dieselben Formen beibehält, welche das orangegelb gefärbte Platindoppelsalz inne hatte. Wasser, ob mit oder ohne Säurezusatz, bewirkt die Zerlegung am schnellsten. Unsere Säure hat also den basischen Charakter, der den Pyridincarbonsäuren sonst eigen ist, nahezu verloren.

Nach dem Vorstehenden unterliegt es keinem Zweifel, dass bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure entstanden war, welche, wie es scheint, mit einer von Dewar (Zeitschr. f. Chem. 1871, 116) erhaltenen Säure identisch ist. Daraus folgt ohne weiteres, dass das im käuflichen Picolin vorkommende Lutidin ein Dimethylpyridin ist. Was nun die Stellung der Methylgruppen anbetrifft, so halten wir es für wahrscheinlich, dass sie sich beide in der  $\alpha$ -Stellung befinden und

leiten diese Annahme aus dem leichten und glatten Zerfall der Säure in Pyridin und Kohlensäure und aus dem niedrigen Siedepunkt ab.

Das von uns benutzte, aus Thieröl gewonnene, sogenannte Picolin besteht demnach aus 3 Basen: aus  $\alpha$ -Methylpyridin,  $\beta$ -Methylpyridin und (wahrscheinlich  $\alpha\alpha'$ ) Dimethylpyridin. Die Menge des  $\beta$ -Methylpyridins tritt gegen die der beiden anderen wesentlich zurück. In einer Sendung Picolin waren sogar kaum nennenswerthe Spuren desselben zu finden. Andererseits scheint das Picolin von Weidel (diese Berichte XII, 1989) nur aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylpyridin bestanden zu haben.

#### Reduktion des Lutidins.

Das in der vorbeschriebenen Weise gereinigte Lutidin vom Siedepunkt  $142-143^{\circ}$  wurde der Reduktion mittelst Natrium in alkoholischer Lösung unterworfen.

Wir erhielten eine Piperidinbase, welche den eigenthümlichen ekelhaften Geruch der Piperidine besitzt. Nach einmaligem Fraktionieren ging die Base fast vollständig zwischen  $127-130^{\circ}$  über.

Sie bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit und ist in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich; bei Gegenwart von Salzsäuregas entwickeln sich starke, weisse Nebel. Ihr specifisches Gewicht ist = 0.8492 auf Wasser von  $4^{\circ}$  bezogen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N$
C	74.45	74.33 pCt.
H	12.97	13.26 »
N	12.56	12.38 »

Bezüglich der Derivate dieser Base verweisen wir auf das, was wir oben von dem Chlorhydrat, Bromhydrat und Platindoppelsalz mitgetheilt haben.

Wir beabsichtigen sowohl die Trennungsmethoden, wie die Reduktion der höheren Homologen des Pyridins zu studiren, und behalten uns die Mittheilung der von uns bereits gemachten Erfahrungen für eine folgende Veröffentlichung vor.

Kiel. Neues chemisches Institut.