

4. Ueber methyilirte Dipyridyle;

von

A. Heuser und C. Stoehr.

I. Abhandlung.

Unter den Pyridinbasen entsprechen die Dipyridyle den Diphenylderivaten der aromatischen Reihe; ihre Bildungsweisen zeigen vielfach Analogien. Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens sind diese Dipyridyle noch wenig untersucht, namentlich nicht in ihren höheren Homologen. Zwar ist gerade ein solches, das sogenannte Parapicolin, durch Anderson¹⁾ zuerst dargestellt worden, doch kann diese so benannte Base schon mit Rücksicht auf das Ausgangsmaterial, Picolin vom Siedep. 135°, nicht als ein einheitlicher Körper betrachtet werden. Anderson beschreibt sein Parapicolin als ein bei 260°—315° unter theilweiser Zersetzung siedendes, blassgelbes Oel von der Consistenz der fetten Oele, das sich an der Luft braun färbt, unlöslich ist in Wasser, empyreumatischen Geruch zeigt und Salze giebt, die meist nicht krystallisiren. Auch die von F. B. Ahrens²⁾ aus Picolin vom Siedep. 128°—134° dargestellte, als Dipicolyl bezeichnete Base war keineswegs rein und einheitlicher Natur in Anbetracht ihrer Charakterisirung als ein bei 295°—298° destillirender, im Destillat zum allergrössten Theil zu äusserst schnell zerfliesslichen Nadeln erstarrender Körper.

Wir haben die Reindarstellung dieser Base unternommen, weil das α -Picolin von allen höheren Homologen des Pyridins am leichtesten und in grösseren Mengen rein zu beschaffen ist, und um an ihr die homologen Dipyridyle zu untersuchen hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Oxydation und auch Reduction. Diese Untersuchungen sind zwar noch nicht zum Abschluss gelangt, müssen aber leider durch den Eintritt der Ferien eine längere Unterbrechung erleiden. Wir theilen daher nachfolgend die bisherigen Ergebnisse mit, aus denen hervorgeht, dass sich

¹⁾ Ann. Chem. 105, 344.

²⁾ Ber. 21, 2929.

ein solches Homologes des Dipyridyls ebenso verhält bei der Oxydation wie die Homologen des Diphenyls, dass nicht wie beim Dipyridyl selbst, resp. den verschiedenen Isomeren ein Pyridinkern der Oxydation zur Carboxylgruppe unterliegt, sondern dass zunächst nur die Seitenketten oxydirt werden unter Erhaltung des Dipyridylkerns.

Statt der unbestimmten Benennung „Dipicolyl“ soll diese aus α -Picolin beim Behandeln mit Natrium entstehende Dipyridylbase bezeichnet werden als $\alpha\alpha$ -Dimethyl-dipyridyl, wobei zunächst noch unentschieden bleiben soll, welches der isomeren Dipyridyle dem Körper zu Grunde liegt. Nur in dieser Weise lässt sich wohl eine rationelle Bezeichnung der homologen Dipyridyle bei deren ungemeinen Mannigfaltigkeit durchführen.

$\alpha\alpha$ -Dimethyl-dipyridyl, $C_{13}H_{13}N_2$.

Die Darstellung der Base geschah nach der bereits von Anderson gegebenen Methode, jedoch mit der Modification, dass wir die Einwirkung des metallischen Natriums bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen liessen, unter welchen Umständen nach Anderson keine Einwirkung stattfinden soll. Als Ausgangsmaterial diente reinstes α -Picolin vom Siedep. 128° (uncorr.), das mittelst des Quecksilbersalzes isolirt und gereinigt worden war. Dieses Picolin wurde in völlig wasserfreiem Zustande in Antheilen von je 20 Grm. oder 30 Grm. in Kolben gebracht, hier mit der halben Gewichtsmenge, also 10 Grm., resp. 15 Grm., zu dünnen Streifen geschnittenen metallischen Natriums versetzt und die Kolben verkorkt, da in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Anderson bei wasserfreiem Picolin gasförmige Produkte — etwa Wasserstoff, wie Ahrens meint — nicht auftreten. Bald zeigen sich gelbe bis rothbraune, zuletzt tief indigoblaue Färbungen, das Natrium verliert ziemlich rasch seinen Metallglanz, vergrößert allmählich sein Volumen, blättert auf und nach eintägigem Stehen ist das Ganze zu einer gelblichen, festen Masse verwandelt, die noch weitere 7–8 Tage sich selbst überlassen blieb, ohne weitere sichtbare Veränderung zu erleiden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das feste, bröckliche und sehr hygroskopische Reactionsprodukt in kleinen Antheilen in Wasser eingetragen. Für gewöhnlich ist dabei eine besondere Vorsicht kaum nöthig;

es genügt, den Kolben öfters zu kühlen und umzuschütteln, denn im Innern der Reactionsmasse sind noch kleine Theilchen unveränderten Natriums eingeschlossen, die nach Auflösung der umhüllenden Theile mit dem Wasser in Reaction treten. Durch fleissiges Umschütteln wird indess jede Explosionsgefahr vermieden. Nur in einem Falle zeigte sich ein völlig verändertes und unaufgeklärtes Verhalten. Sobald nämlich das Reactionsprodukt mit Wasser auch nur in Berührung kam, verursachten selbst die kleinsten Theilchen heftige Explosionen, so dass die Kolben unter Knall zertrümmert wurden. Wir nahmen an, dass vielleicht noch zu viel unverändertes Natrium vorhanden sei und erwärmten zur Vervollständigung der Reaction schwach auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Obgleich nun bei der Anordnung des Apparates ein Zutritt von Wasser zu dem Kolbeninhalt nicht denkbar ist, erfolgte doch schon nach kurzer Zeit, als eben die Dämpfe von unverändertem Picolin sich im Kühlrohr zu condensiren begannen, eine Explosion von solcher Heftigkeit, dass der ganze Apparat zertrümmert, das Wasserbad völlig deformirt und die Ringe desselben in die Zimmerdecke hineingetrieben wurden. Die Operation erfordert also bei Anwendung von Wärme Vorsicht. Verarbeitet wurden in dieser Weise vorläufig 160 Grm. α -Picolin.

Ist die Reactionsmasse in Wasser eingetragen, so hat man die Base als ölige Schicht auf der alkalischen Lauge schwimmend; zweckmässig bewirkt man durch weiteren Zusatz von festem Natronhydrat völliger Abscheidung, trennt im Scheidetrichter die Basenschicht ab, trocknet mit festem Kali und unterwirft die getrocknete Base der fractionirten Destillation. Dabei tritt Ammoniak auf und als erstes Destillationsprodukt erhält man bis ca. 150° das unveränderte Picolin, gewöhnlich 50%—60% des Ausgangsmaterials, das dann von neuem der Behandlung mit Natrium unterworfen wird. Von 150° ab destilliren nur noch wenige Tropfen; das Thermometer steigt, ohne dass bis 300° irgend erhebliche Mengen destilliren, nur tritt schwache Ammoniakentwicklung auf. Lässt man jetzt abkühlen, so erstarrt der braungelbe Destillationsrückstand zu einer blättrig-krystallinischen Masse, die sich bei gelindem Erwärmen wieder verflüssigt. Diese Krystallmasse

bringt man zweckmässig in eine tubulirte Retorte und unterwirft sie hier, behufs Reinigung, der Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck. Von 300° an destillirt ein blassgelbes Oel, das in der Vorlage und schon im Retortenhals erstarrt zu einer matt gelb gefärbten krystallinischen Masse. Zwischen 303° — 306° destillirte die Hauptmenge — 35 Grm. von 45 Grm. krystallinischem Rohprodukt —, dann begann das Thermometer wieder zu sinken und zurück blieb in der Retorte eine schwarzbraune, nicht flüchtige Masse, die beim Abkühlen fest wurde, in Wasser wie in verdünnter Salzsäure unlöslich war und vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Das krystallinische Destillat ist indess keineswegs ein reines Produkt, ein völlig einheitlicher Körper. In verdünnter Salzsäure löst es sich nicht vollständig; es hinterbleiben, wenn auch in sehr geringer Menge, ölige Tröpfchen eines Kohlenwasserstoffes, dem Geruch nach zu urtheilen. Ausserdem enthält dieses Destillat ganz geringe Mengen einer mit Wasserdampf flüchtigen, in Wasser unlöslichen Pyridinbase und grössere Mengen einer nicht flüchtigen Base, die wie die vorige einstweilen nicht näher untersucht wurde und sich von dem Dimethyldipyridyl unterscheidet durch die Leichtlöslichkeit ihres Chlorhydrates in absolutem Alkohol. Zur Reinigung und Isolirung des Dimethyldipyridyls löst man daher zweckmässig dieses zwischen 303° — 306° übergegangene Destillat in absolutem Alkohol und leitet trockne, gasförmige Salzsäure in diese alkoholische Lösung. Die Dipyridylbase scheidet sich allmählich als Chlorhydrat ab, während alles Andere in Lösung bleibt. Man filtrirt dasselbe ab und krystallisirt aus absolutem Alkohol um, in dem es in der Kälte schwer und nur beim Kochen löslich ist. Aus dem Filtrat erhält man noch einen weiteren kleinen Antheil, indem man dasselbe zur Trockne eindampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, wobei das Dipicolyl-chlorhydrat als farbloser, krystallinischer Rückstand hinterbleibt.

Aus diesem reinen Chlorhydrat gewinnt man die Base, indem man dasselbe in wenig Wasser löst und mittelst einer ganz concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Die Base scheidet sich dabei als farbloses oder matt gelblich gefärbtes Oel ab, das man mittelst Aether aufnimmt und ab-

trennt von der alkalischen Lauge. Uebrigens ist die Base nicht sehr leicht und in jedem Verhältniss in Aether löslich. Es bedarf mehrfachen Ausschüttelns mit grösseren Mengen alkoholfreien Aethers, um die Base vollständig zu isoliren. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Dimethyldipyridyl als blendendweisse, blättrig-krystallinische Masse, die in nicht völlig trockenem Zustande schon bei Handwärme schmilzt und in Wasser sich leicht löst.

Man reinigt die Base durch Umkrystallisiren aus Wasser. Sie scheidet sich daraus ab in grossen, glänzenden, blendendweissen Blättern, die an der Luft getrocknet werden können, also nicht hygroskopisch, noch weniger zerfliesslich sind, wenn auch die letzten Antheile des anhaftenden Wassers schwer weggehen. Im Exsiccator über Schwefelsäure werden sie unter Verlust von Krystallwasser rasch matt und verwittern.

0,5154 Grm. an der Luft getrocknete Base verloren nach 16 stündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure 0,1497 Grm., d. i. 29,04 %, nach weiteren 8 Stunden nichts mehr.

0,1498 Grm. lufttrockene, krystallwasserhaltige Base lieferten beim Verbrennen 0,1176 Grm. Wasser und 0,3050 Grm. CO₂.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ + 4H ₂ O:	1.	2.
H ₂ O	28,12	29,04	—
C	56,25	—	55,47 %
H	7,81	—	8,67 „

Stimmen diese analytischen Resultate auch nicht gerade sehr scharf, so beweisen sie jedoch hinreichend den Gehalt von 4 Mol. Krystallwasser; der Mehrgehalt an Wasser, der Mindergehalt an Kohlenstoff ist zurückzuführen auf die Schwierigkeit, die Base völlig trocken zu erhalten ohne auch zugleich Krystallwasser zu entziehen. Andererseits ergab die über Schwefelsäure im Vacuum vollständig entwässerte Base einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt:

1. 0,1334 Grm. gaben 0,0882 Grm. Wasser und 0,3860 Grm. Kohlensäure.

2. 0,1360 Grm. gaben 0,0880 Grm. Wasser und 0,3930 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ :	1.	2.
C	78,26	78,86	78,75 %
H	6,52	7,34	7,13 „

Die Base zeigt in wässriger Lösung nur äusserst schwach alkalische Reaction, ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und specifisch schwerer als Wasser. Sie besitzt in festem Zustande oder gelöst einen nur äusserst schwachen, nicht unangenehmen, charakteristischen Geruch, der in keiner Weise an Pyridinbasen erinnert; deutlicher tritt dieser Geruch hervor beim Erwärmen, besonders in wässriger Lösung. Dabei zeigt die Base die Eigenschaft der meisten Pyridinbasen, nämlich in heissem Wasser weniger löslich zu sein als in kaltem; beim Erhitzen in wässriger Lösung trübt sich dieselbe, und das Dimethyldipyridyl scheidet sich ab in Form eines in Wasser unter-sinkenden farblosen Oeles, welches beim Abkühlen rasch wieder in Lösung geht. Auch durch Alkalien wird die Base aus ihrer wässrigen Lösung als Oel abgeschieden. Noch leichter als in Wasser löst sich die Base in Alkohol; geringer als in Alkohol ist ihre Löslichkeit in Aether. Auch Chloroform und Benzol lösen leicht. Ein vorzügliches Lösungsmittel zum Umkrystallisiren neben Wasser ist das Ligroin. Die Base löst sich darin leicht beim Erhitzen und krystallisirt beim Abkühlen in büschelförmig gruppirtten, verzweigten Nadeln. Der Siedepunkt der reinen Base wurde nicht nochmals bestimmt; sie charakterisirt sich ja leicht durch ihren Schmelzpunkt. Der Krystallwasser haltende Körper schmilzt bei 37° — 38° , die über Schwefelsäure völlig entwässerte Substanz bei 84° zu einem farblosen Oel, welches beim Abkühlen sofort wieder blättrig-krystallinisch erstarrt.

Mit Jodmethyl bildet die Base ein festes, krystallinisches Additionsprodukt. Bromwasser erzeugt in der wässrigen Lösung der Base oder ihres salzsauren Salzes die Abscheidung eines schwer löslichen Bromides. Ferrocyankalium, das von Anderson als charakteristisches Reagens für $\gamma\gamma$ -Dipyridyl angeführt wird, giebt keinen Niederschlag, weder in der wässrigen Lösung der Base, noch in der ihres Chlorhydrates; es entsteht nur eine gelbrothe Färbung und allmählich scheiden sich schöne, braun-rothe Täfelchen ab (Ferrocyanat?), am schönsten wenn man die wässrige Lösung der Base mit Ferrocyankalium versetzt und nun ein wenig Salzsäure zugiebt; bei Säureüberschuss geht die gelbrothe Färbung allmählich in Blaugrün über. Kocht man die gelbrothe Lösung, so entsteht sofort ein schmutzig blau-

grüner Niederschlag, der auch in kochendem Wasser unlöslich ist, und mit einigen Tropfen Salzsäure in ein schönes Blau übergeht (Berlinerblau?).

Salze.

Das $\alpha\alpha$ -Dimethyldipyridyl ist eine zweisäurige Base. Die Salze mit Mineralsäuren krystallisiren schön und sind in Wasser sehr leicht löslich. Näher untersucht wurde nur das chlorwasserstoffsäure Salz.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, ist leicht löslich in Wasser mit saurer Reaction, schwer löslich in Alkohol, namentlich in absolutem Alkohol, noch weniger löslich in Aether. In kochendem Alkohol gelöst, krystallisirt das Salz beim Abkühlen in farblosen, glänzenden Blättern, aus verdünnteren Lösungen auch in wohlausgebildeten Krystallen, anscheinend mit Krystallwasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch und schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern sublimirt wie Salmiak.

0,1690 Grm., im Trockenschrank bei Wasserdampf Temperatur, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0950 Grm. Wasser und 0,3480 Grm. Kohlensäure.

	Ber. f. $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$:	Gefunden:
C	56,07	56,15 %
H	5,45	6,21 „

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist in Wasser äusserst schwer löslich, noch weniger löslich in Alkohol. Bezüglich der Löslichkeit diene als Anhaltspunkt, dass 0,2 Grm. Chlorhydrat in 10 Grm. Wasser gelöst und diese heisse Lösung mit einer gleichfalls heissen Lösung von 1 Grm. Pikrinsäure in 150 Grm. Wasser versetzt wurde, wobei sich das Pikrat sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag abschied, der sich rasch zu Boden setzte und beim Abkühlen kaum mehr vermehrte. Er wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, aus 150 Grm. Wasser umkrystallisirt und so erhalten etwas über 0,4 Grm. pikrinsaures Salz (berechnet 0,55 Grm.), das aus dieser Lösung sich abschied in einzelnen kleinen, wohlausgebildeten, rautenförmigen Täfelchen oder in centimeterlangen, zackigen, derben

436 Heuser u. Stoehr: Ueber methyilirte Dipyridyle.

Blättern, aus an- und übereinander gelagerten Täfelchen bestehend. Das Pikrat krystallisirt wasserfrei; beim Erhitzen beginnt es oberhalb 230° missfarbig zu werden, was mit steigender Temperatur zunimmt, und schmilzt, schon ganz dunkel gefärbt, unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung bei 240°.

1. 0,1340 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0446 Grm. H₂O und 0,2224 Grm. CO₂.

2. 0,1224 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0422 Grm. H₂O und 0,2022 Grm. CO₂.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ · 2[C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH]:	1.	2.
C	44,85	45,22	45,01 %
H	2,80	3,65	3,75 „

Wie das Pikrat, sind auch viele Doppelsalze in Wasser schwer löslich. Durch grosse Krystallisationsfähigkeit zeichnet sich namentlich das Zinndoppelsalz aus, welches aus heisser wässriger oder salzsaurer Lösung in langen, prismatischen Nadeln von glänzend gelber Farbe krystallisirt. Es schmilzt bei 179°—180° zu einer tiefgelben Flüssigkeit, anscheinend ohne Zersetzung.

Das Zinksalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in büschelförmig gruppirten Nadelchen oder Prismen.

Näher untersucht wurden das Platinsalz, das Goldsalz und das Quecksilbersalz, unter denen das Goldsalz noch am leichtesten in Wasser löslich erscheint.

Das Platinsalz, C₁₂H₁₂N₂ · 2HCl + PtCl₄, krystallisirt wasserfrei. Wegen der Schwerlöslichkeit des einmal abgeschiedenen Salzes auch in stark salzsaurem Wasser stellt man es am zweckmässigsten so dar, dass man zu der heissen, sehr verdünnten, ca. 0,5 procentigen Lösung des Chlorhydrates in Wasser eine heisse Lösung von Platinchlorid zugiebt. Die anfangs klare Lösung scheidet rasch beim Abkühlen das Salz ab in grossen, rothgelben, glänzenden Blättern von zackig-farnkrautähnlichem Aussehen; aus 0,5 Grm. Chlorhydrat wurde so erhalten 1 Grm. Platinsalz, berechnet 1,15 Grm. Es schmilzt nicht, sondern verkohlt beim Erhitzen über freiem Feuer. Das einmal abgeschiedene Salz löst sich sehr schwer in Wasser, auch bei Zusatz von viel Salzsäure; in Alkohol ist es fast unlöslich.

Heuser u. Stoehr: Ueber methyilirte Dipyridyle. 437

0,1682 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0548 Grm. Pt
 Ber. f. $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$: Gefunden:
 Pt 32,78 32,58 %.

Das Goldsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3$, hat nicht die von Ahrens gegebene Zusammensetzung, zeigt auch in keiner Weise die Zersetzlichkeit, wie sie Ahrens gefunden hat. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt es auf Zusatz von Goldchlorid in feinen, mikroskopischen Nadelchen und kann aus reinem, salzsäurefreiem Wasser umkrystallisirt werden, ohne irgend welche Zersetzungserscheinungen zu zeigen. Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt es in tiefgelben, bis centimeterlangen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen beginnt das Salz oberhalb 200° sich dunkler zu färben und schmilzt bei 209°—210° zu einem rothgelben Oel. In Alkohol ist es noch schwerer löslich als in Wasser, doch gleichfalls ohne Zersetzung.

0,1729 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0788 Grm. Au.
 Ber. f. $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3$: Gefunden:
 Au 45,51 45,57 %.

Das Quecksilbersalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 6HgCl_2$, ist in reinem Wasser äusserst schwer löslich und deshalb vorzüglich geeignet, die Base auch aus verdünnten wässrigen Lösungen abzuscheiden. Leichter löst sich das Salz in salzsäurehaltigem Wasser, krystallisirt aber selbst aus verdünnter heisser Salzsäure, falls die Lösung nicht zu verdünnt ist. Am schönsten krystallisirt das Quecksilbersalz aus salzsäurehaltendem Wasser, in derben, zackigen Blättern, die aus treppenförmig an- und übereinander gelagerten, glänzenden, vierseitigen Täfelchen bestehen. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt es sich von 210° ab dunkler und schmilzt bei 220° zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit.

Das auf dem Wasserbade getrocknete Salz gab folgende analytische Resultate:

1. 0,5058 Grm. gaben 0,1468 Grm. Kohlensäure u. 0,0474 Grm. Wasser.
2. 0,3858 Grm. gaben 0,2820 Grm. Schwefelquecksilber, entspr. 0,2431 Grm. Quecksilber.
3. 0,1492 Grm. gaben 0,1102 Grm. Schwefelquecksilber, entspr. 0,0950 Grm. Quecksilber.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 6HgCl_2$:	1.	2.	3.
C	7,65	7,30 %	—	—
H	0,74	1,02 "	—	—
Hg	63,77	—	63,01	63,66 %.

α -Methyl-dipyridyl- α -carbonsäure,

Unterwirft man das dimethyilirte Dipyridyl der Oxydation, so wird zunächst nur die eine Methylgruppe angegriffen, in Carboxyl übergeführt unter Bildung einer methyilirten Dipyridylmonocarbonsäure.

Die Oxydation der Base wurde ausgeführt mit Permanganat in wässriger Lösung. Zunächst wurde verwandt jenes zwischen 303°—306° erhaltene Destillationsprodukt, nicht die völlig reine Base. Zweimal je 3 Grm. dieses Produktes wurden je in 100 Grm. Wasser gelöst (wobei indess nicht Alles in Lösung ging) und nach und nach je eine Lösung von 11 Grm. Permanganat in 300 Grm. Wasser aus einem Scheidetrichter zufließen lassen. Die ersten Antheile der Permanganatlösung wurden sofort entfärbt, allmählich nahm der Oxydationsprocess langsameren Verlauf und nach halbtägigem Stehen wurde die ganze Lösung des Oxydationsmittels zugegeben, zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und dann einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt bis zum völligen Verbrauch des Permanganats. Nun wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, letzterer mehrere Male mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Kohlensäurestrom eingedampft auf ein kleines Volumen, dann mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation des Kaliumsulfates eingeengt und letzteres jetzt mittelst Alkohol abgeschieden. Aus dem Filtrat vom schwefelsauren Kali wurde nach Verjagung des Alkohols die Säure mit Hilfe ihres Silbersalzes abgeschieden, welches sich als das zweckmässigste erwies. Das Silbersalz ist fast völlig unlöslich in Wasser und fällt als weisser, amorpher, ziemlich voluminöser Niederschlag aus. Man wäscht sorgfältig mit Wasser aus und zerlegt mit Schwefelwasserstoff, kocht das eingedampfte, etwas gelb gefärbte Filtrat vom Schwefelsilber mit etwas Thierkohle und engt nun die wässrige Lösung der Säure auf ein kleines Volumen ein. Die Säure scheidet sich nun beim Abkühlen krystallinisch ab, hinterlässt jedoch auf dem Platinblech noch einen anorganischen Rückstand. Um sie von diesem zu befreien, lässt man

sie zweckmässig nochmals durch das Silbersalz gehen, und nun krystallisirt die Säure in glänzenden, büschelförmig gruppirten, schwach gelb gefärbten Nadeln, die über Schwefelsäure verwittern, also Krystallwasser enthalten.

1. 0,5696 Grm. verloren nach 20^h Stunden im Vacuum über Schwefelsäure 0,1618 Grm., nach 40 Stunden desgl. 0,1644 Grm., nach 1 Stunde und 2 Stunden bei 103^o—110^o getrocknet 0,1656 Grm.

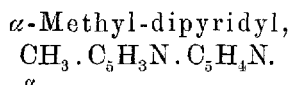
2. 0,5852 Grm. verloren über Schwefelsäure und bei 108^o—110^o getrocknet 0,1702 Grm.

3. 0,1318 Grm., entwässert, gaben 0,0630 Grm. Wasser und 0,3250 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{10}H_8N_2 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} + 5H_2O:$	1.	2.	3.
H ₂ O	29,60	29,07	29,08 %	—
C	67,28	—	—	67,24 %
H	4,67	—	—	5,31 „

} f. wasserfreie Säure.

Diese α -Methyl-dipyridyl- α -carbonsäure giebt wie alle α -Pyridincarbonsäuren mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, schwerer in kaltem und krystallisirt daher ziemlich vollständig aus der heissen, wässrigen Lösung aus; auch in Alkohol löst sie sich leicht. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 193^o unter Kohlensäureentwicklung. Noch glatter erfolgt die Abspaltung des Carboxyls beim Erhitzen der Säure mit Eisessig.



Diese Base entsteht, wie wir eben gesehen haben, beim Erhitzen ihrer Carbonsäure mit Eisessig im geschlossenen Rohr während 2—3 Stunden auf 180^o—190^o. Das Rohr öffnet sich unter schwachem Druck; der Inhalt zeigt nicht mehr die Eisenvitriolreaction. Man verjagt den Eisessig auf dem Wasserbade, nimmt mit etwas Wasser auf und scheidet die neu gebildete Base mittelst einer ganz concentrirten Lösung von kohlen-saurem Natron ab. Die ölig abgeschiedene Base zeigt viel Aehnlichkeit, auch im Geruch, mit dem ursprünglichen Körper, dem Dimethyl-dipyridyl und ist ihrer Entstehung gemäss ein Monomethyl-dipyridyl. Die ölig abgeschiedene Base

wird mit alkoholfreiem Aether aufgenommen, worin dieselbe indess noch schwerer löslich erscheint als das dimethylirte Dipyridyl, der Aether verjagt und die zurückbleibende feste Base aus Wasser krystallisirt.

Das Monomethyl-dipyridyl scheint in Wasser leichter löslich zu sein als das Dimethyl-dipyridyl und schmilzt, über Schwefelsäure getrocknet, bei 94° zu einem farblosen Oel, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt.

Ueber diese Base, ihr Oxydationsprodukt, die Dipyridyl-monocarbonsäure, sowie über das daraus zu erhaltende Dipyridyl selbst soll demnächst weitere Mittheilung folgen, desgleichen über die Produkte der Reduction.

Kiel, im September 1890.

Arbeiten aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden mitgetheilt von Prof. R. Schmitt.

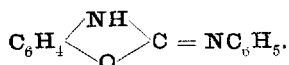
I. Beitrag zur Kenntniss des Carbonyl-o-amidophenols und des Thiocarb-o-amidophenols;

von

St. von Chelmicki.

Zu den auszugsweise aus meiner Dissertation¹⁾ bereits in den Berichten der deutschen chem. Ges. 20, 177 mitgetheilten Daten über das Carbonyl-o-amidophenol und das Thiocarb-o-amidophenol möchte ich noch Folgendes hinzufügen.

1. Verhalten des Carbonylamidophenols gegen Anilin:



Carbonylamidophenol wurde mit Anilin eingeschlossen und auf 200°—210° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war kein Druck zu bemerken. Der Inhalt, welcher zu einer Krystall-

¹⁾ St. v. Chelmicki, Ueber das Carbonylamidophenol etc. Bern, Wyss. 1887.