facher Weise darzustellen und zu gewinnen. Allerdings haben wir gerade das betreffende Derivat der Palmitinsäure noch nicht eingehend untersuchen können, sondern unsere Untersuchung bald nach Ausarbeitung der Darstellungsmethode unterbrechen müssen. Ich behalte mir daher die ausführliche Beschreibung dieses Palmitinsäurederivates um so mehr für später vor, als ich augenblicklich in der Lage bin, über die inzwischen von mir in Gemeinschaft mit O. Pfeiffer genauer studirte Nitroverbindung der Stearinsäure in einer folgenden Abhandlung (s. nächstes Heft dies. Journ.) nähere Angaben niederzulegen.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

5. Synthetische Pyridinbasen der β -Reihe;

von

C. Stoehr.

Um das synthetische β -Methylpyridin mit der aus Strychnin, sowie der aus Brucin erhaltenen Base einer direct vergleichenden Untersuchung unterziehen zu können, stellte ich ersteres aus Glycerin in grösserer Menge dar. Dabei fand ich meine Vermuthung bestätigt, dass das β -Picolin, wenn auch das hauptsächlichste, so doch keineswegs das einzige Produkt der Reaction ist. Zunächst entsteht Pyridin selbst in nicht unbeträchtlicher Menge, und es gelang mir ferner, auf diesem Wege eine Synthese des β -Aethylpyridins, was um so mehr Interesse für mich hatte, als ich in Gemeinschaft mit meinem Collegen Berend gerade mit der Untersuchung der gleichen, aus Brucin gewonnenen Base beschäftigt war.

Bei der fractionirten Destillation der Rohbase wurde als erste Fraction Pyridin erhalten, ca. 10% der Gesamtbasis; Siedep. 115°, Schmelzp. des Quecksilbersalzes 177°—178°.

Die Fractionen von 120°—140° waren hinsichtlich ihrer

Menge unbedeutend gegenüber der Gesamtheit und es wurde vorläufig nur festgestellt, dass sie kein α -Methylpyridin enthalten, wenigstens konnte bei ihrer Oxydation mittelst Permanganat Picolinsäure nicht aufgefunden werden.

Am weitaus beträchtlichsten erwies sich die Fraction 140° bis 146°, aus welcher das β -Picolin mit Hülfe seines Quecksilbersalzes isolirt und in absoluter Reinheit dargestellt wurde. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen fiel die bereits früher erwähnte ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit dieses Salzes in die Augen; es wurde in breiten, gestreiften Nadeln erhalten von oft 12—15 Cm. Länge. Die über Kali sorgfältig getrocknete freie Base sott glatt bei 142°—143° am gleichen Thermometer wie die Base aus Strychnin resp. Brucin; corrigirter Siedep. 144°—145°. Das specifische Gewicht dieses synthetischen β -Methylpyridins erwies sich = 0,9751 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°; bei der Base aus Strychnin war es unter gleichen Bedingungen gefunden worden = 0,9756.

Jetzt bestand nur noch als einzige Differenz die Ladenburg'sche Angabe über den Schmelzpunkt des Platinsalzes der synthetischen Base. Ich habe auch dieses Salz nochmals zum directen Vergleich dargestellt und genau den gleichen Schmelzp. 201°—202° beobachtet, wie ich dies früher angegeben für das gleiche Salz der Base aus Strychnin. Uebrigens möchte ich hier erwähnen, dass die Schmelz- oder besser gesagt die Zersetzungspunkte solcher Platinsalze fast stets und auch am gleichen Material innerhalb einiger Grade schwankend gefunden werden, je nachdem man rascher oder langsamer erhitzt.

Die krystallographische Untersuchung dieses Platinsalzes (aus Strychninpicolin) wurde in eingehender Weise vorgenommen von Herrn Dr. H. Fock-Berlin, dem ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank hierfür aussprechen möchte. Dieselbe hat ergeben, dass an der völligen Identität dieses Präparats mit dem von Groth und Hjortdahl untersuchten Körper nicht im geringsten zu zweifeln ist, dass aber die Krystalle des β -Picolinplatinchlorids nicht dem monosymmetrischen, sondern dem asymmetrischen Systeme angehören. Ueber die Messungsergebnisse erfolgt demnächst ausführliche Mittheilung.

Mit diesen Ergebnissen muss die Identificirung des syn-

thetischen β -Methylpyridins mit der Base aus Strychnin resp. Brucin als vollständig erledigt angesehen werden.

Was nun das nächst höhere Homologe dieses Picolins, das β -Aethylpyridin betrifft, so wurde dasselbe gleichfalls mit Hülfe seines Quecksilbersalzes isolirt und gereinigt und hierauf einer vergleichenden Untersuchung mit der aus Brucin gewonnenen Base gleicher Zusammensetzung unterzogen. Dies synthetische β -Aethylpyridin erwies sich dabei gleichfalls als völlig identisch mit der Base aus Brucin. Sein Siedep. liegt bei 162° — $162,5^{\circ}$ (corr. 165°) in völliger Uebereinstimmung mit dem Produkt aus Brucin.

0,1518 Grm. gaben 0,1202 Grm. Wasser und 0,4374 Grm. Kohlensäure.

	Ber. für C_7H_9N :	Gefunden:
C	78,50	78,52 %
H	8,41	8,76 „

Das specifische Gewicht wurde ermittelt an der synthetischen Base = 0,9585, an der Base aus Brucin = 0,9590, in beiden Fällen bei 0° , bezogen auf Wasser von 4° . Im Gegensatz zum β -Methylpyridin ist das β -Aethylpyridin im Wasser nur sehr wenig löslich, in heissem Wasser so gut wie gar nicht; es zeigt noch intensiver den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen der β -Reihe als sein niederes Homologe. Bei der Oxydation mit Permanganat wurde in fast quantitativer Ausbeute Nicotinsäure vom Schmelzp. 230° — 231° erhalten.

Das Platinsalz, $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt stets wasserfrei in rothen, glänzenden Krystallen, scheint im Wasser schwerer löslich zu sein als das β -Picolinplatinchlorid und schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung bei 208° .

Das Quecksilbersalz, $C_7H_9N.HCl + 2HgCl_2$, ist in salzsäurehaltigem Wasser schwerer löslich als das Quecksilbersalz von β -Picolin, zeigt gleichfalls grosse Krystallisationsfähigkeit, doch auch die Tendenz, aus concentrirten heissen Lösungen sich zunächst als Oel abzuscheiden, auch beim Erhitzen unter Wasser zu schmelzen. Die Krystalle sind derbe Prismen, welche bei 131° — 132° ohne jede Zersetzung zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmelzen.

Auch das Goldsalz, sowie das Pikrat krystallisiren schön.

Eine genaue Beschreibung der beiden Basen, des synthetischen β -Aethylpyridins, sowie der Base aus Brucin und ihres Reductionsproductes, des β -Aethylpiperidins, erfolgt in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift.

Kiel, 24. December 1890.

6. Ueber eine neue Classe von organischen Basen;

von

C. Stoehr.

(Vorläufige Mittheilung.)

Neben den in vorstehender Abhandlung erwähnten Pyridinbasen gelang es mir auch aus Glycerin und Ammoniaksalzen Basen darzustellen, welche in ihrem Verhalten, in ihrem ganzen Habitus den Basen der Pyridinreihe zum Verwechseln ähnlich sind, jedoch nicht ein, sondern zwei Atome Stickstoff im Molekül enthalten, der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}N_2$ entsprechende Zusammensetzung zeigen, also Isomere sind der aromatischen Diamine und Hydrazine, der Ketine, Pyrimidine und Pyridazine und wohl aufzufassen sind als höhere Homologe des Diamins $C_4H_4N_2$.

Die eine der bis jetzt näher untersuchten Basen siedet sehr constant bei 151^0 — $151,5^0$ (corr. $153,5^0$ — 154^0).

0,1481 Grm. gaben 0,1027 Grm. Wasser und 0,3652 Grm. Kohlensäure.

0,1197 Grm. gaben 25,8 Ccm. N bei 764,5 Mm. und $9,5^0$.

	Ber. f. $C_6H_8N_2$:	Gefunden:
C	66,66	67,25 %
H	7,40	7,69 „
N	25,92	26,01 „

Diese analytischen Resultate, sowie das Ergebniss der Dampfdichtebestimmung (nach V. Meyer in Naphtalindampf) ergeben als Molekularformel dieser Base $C_6H_8N_2$. Ihr specifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers und wurde gefunden