

| | |
|---|-------|
| C | 81,12 |
| H | 10,78 |
| O | 8,10. |

Es würde sich demnach nur durch 1 Aequivalent Wasserstoff, welches es weniger enthält, vom *Betulin* unterscheiden, dem es sich übrigens, so wie den Harzen überhaupt, auch hinsichtlich seiner Eigenschaften so sehr nähert, dafs ich es Anfangs für *Betulin* zu halten geneigt war. Indessen unterscheidet es sich doch, wie ich mich durch vergleichende Versuche überzeugt habe, in mehreren Punkten wesentlich von diesem.

Namentlich ist das *Betulin* flüchtiger, es riecht dabei anders und erstarrt nach dem Schmelzen stets wieder sehr krystallinisch, während das *Lactucon*, auch nach dem vorsichtigsten Schmelzen stets amorph bleibt.



Ueber *Picolin*;

eine neue Basis aus dem Steinkohlen-Theeröl,

von *Thomas Anderson*, Dr. med.

(Transactions of the royal society of Edinburgh. Vol. XVI.)

Die genaue Untersuchung der Producte der trocknen Destillation hat die organische Chemie mit einer Reihe von interessanten und wichtigen Resultaten bereichert. Diese Resultate hatten keinen geringen Einfluß auf die neuen Fortschritte dieser Wissenschaft, indem sie theils zur Erweiterung von einigen der wichtigsten Lehrsätze der organischen Chemie, theils zur besseren Kenntnifs der Constitution einiger Körper beitrugen

und die Auffindung des Zusammenhangs erleichterten, welchen die ursprünglichen Substanzen entweder gar nicht, oder nur in einer unvollkommenen und zweifelhaften Weise zeigen. Wenn man nun noch bedenkt, daß unter diesen Producten Substanzen sich befinden, die man theilweise in organischen Körpern antrifft, welche oder die größte Analogie mit den Producten der Lebenskraft zeigen, so wird man hinreichend dazu aufgefordert, die Untersuchung von Substanzen fortzusetzen, welche schon so interessante Resultate gegeben haben.

Wenn man die Substanzen ausnimmt, welche man so häufig antrifft, daß sie als die gewöhnlichen Producte der trocknen Destillation zu betrachten sind, wie Kohlensäure, leichtes Kohlenwasserstoffgas, ölbildendes Gas, Essigsäure etc., so kann man die Regel aufstellen, daß jede bestimmte Verbindung, welche bei einem solchen Prozeß erscheint, aus der Zerstörung einer begrenzten Anzahl von Substanzen entsteht, die unter einander und mit dem Product einen mehr oder weniger innigen Zusammenhang in der Constitution oder chemischen Beziehung zeigen. In allen Fällen, in denen man Substanzen von bestimmter und einfacher Zusammensetzung im Zustande der Reinheit, bei gleichförmiger Temperatur der trocknen Destillation aussetzen konnte, waren die Resultate außerordentlich einfach; aber je complexer das Atom wird, um so mehr findet dieß auch mit dem Zersetzungsproduct statt, und die Erklärung des Vorgangs wird verhältnißmäßig schwerer und unsicherer. Die Schwierigkeiten wachsen noch weit mehr, wenn die Substanz, wie die Steinkohle, nicht ein complexes Atom, sondern eine Mischung verschiedener enthält und der Prozeß von einer langen Reihe verschiedenartiger Einflüsse abhängig ist. Die Destillation der Steinkohlen ist in der That von der Bildung von ungefähr 20 verschiedenen Substanzen begleitet, deren Constitution und Eigenschaften mit ungleicher Genauigkeit erforscht wurden und unter denen sich Repräsentanten beinahe aller

Klassen der chemischen Verbindungen finden. Sechs von ihnen wurden von Runge *) entdeckt, der vor etwa 14 Jahren eine interessante Abhandlung darüber veröffentlichte und darin ihre hauptsächlichsten Eigenschaften angab. Von diesen Körpern besitzen drei saure und drei basische Eigenschaften und er gab den letzteren die Namen: Kyanol, Leucol und Pyrrol, von den verschiedenen Farben, welche ihre Salze mit gewissen Reagentien entwickeln. Die beiden ersteren dieser Basen wurden später von Dr. A. W. Hofmann **) genau untersucht und analysirt, wobei er das interessante Resultat fand, dafs beide identisch mit andern Substanzen sind, welche auf verschiedene Weise, durch Zersetzung von mehreren wohl bekannten Substanzen entstehen. Kyanol besitzt die Constitution und Eigenschaften des Anilins von Fritsche und des Benzidams von Zinin, während Leucol mit dem von Gerhardt unter dem Namen Chinolin beschriebenen Körper identisch ist, was durch Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit kaustischem Kali erhalten wird.

Dr. Hofmann gelang es indessen in keiner Weise, die Gegenwart von Pyrrol in dem von ihm untersuchten Oele nachzuweisen. Er läfst die Existenz einer solchen Verbindung zweifelhaft ***).

*) Poggend. Annal. Bd. 31 und 32.

**) Diese Annal. Bd. XLVII. S. 37.

***) Der einzige Satz, in welchem das Wort Pyrrol, in Hr. Dr. Hofmann's Abhandlung vorkommt, ist folgender S. 40: »Das braune« (durch Kali aus der rohen salzsauren Lösung geschiedene) »Oel ist ein Gemenge von Kyanol und Leukol — es enthält endlich Spuren eines flüchtigen, dem Oele den widerlichen Geruch ertheilenden Körpers (vielleicht Runge's Pyrrol?), dessen ich aber bis jetzt nicht habhaft werden konnte.« Hieraus kann wohl schwerlich entnommen werden, dafs Dr. Hofmann die Existenz des Pyrrols, dessen Darstellung Hr. Anderson nicht gelang, bezweifelt hat. Das Fragezeichen will sagen, dafs die widerlich riechende Substanz möglicherweise das Runge'sche Pyrrol seyn könne. D. Red.

Da ich Gelegenheit hatte, ein Gemenge der in dem Steinkohlen-Theeröl befindlichen Basen zu prüfen, die auf ähnliche Weise, wie die von Runge, dargestellt waren und wegen einer Aenderung des Processes nur die leichter flüchtigen Basen enthielten, so wurde ich zu dem Versuche geführt, ob Pyrrol darin sey oder nicht, wobei ich sogleich die Gewisheit seiner Anwesenheit durch die charakteristische rothe Farbe erhielt, welche ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan annahm. Der Versuch, dieses Pyrrol zu trennen, zeigte dafs es nur in äußerst geringer Menge vorhanden war, führte aber zu der Entdeckung einer neuen, von den Runge'schen verschiedenen Base, für welche ich den Namen Picolin vorschlage und deren Beschreibung in dem Folgenden enthalten ist.

Darstellung des Picolins.

Bei der Darstellung der Oele aus dem Steinkohlentheer wird das zuerst übergehende mit Schwefelsäure gemischt, um sowohl das Naphtalin, als eine Menge von Substanzen zu trennen, die nur in äußerst geringer Menge vorhanden sind, aber dem rohen Oel die Eigenschaft ertheilen, beim Aussetzen an die Luft dunkel zu werden; unter diesen Substanzen befinden sich daher alle in dem Oel enthaltenen Basen. Die Schwefelsäure wurde mit rohem Ammoniak neutralisirt, was durch einmalige Destillation der wässerigen Flüssigkeit aus einer Gasfabrik erhalten wurde. Bei der Neutralisation mit Ammoniak schied sich kein Oel in sichtbarer Menge aus, aber bei der Destillation gingen die Basen, welche in der Flüssigkeit gelöst waren, mit den ersten Portionen Wasser über und sonderten sich in einer Schichte in der Vorlage ab. Dieses Oel besafs, als ich es erhielt, eine sehr dunkelbraune Farbe, war etwas dickflüssig und von scharfem, unangenehmem Geruch. Es war schwerer wie Wasser, indem eine Schichte davon, das etwas Oel aufgelöst enthielt, darüber schwamm. Die Untersuchung zeigte, dafs es

aufser Picolin aus einer Mischung von Pyrrol, Anilin, einer ölartigen Basis, welche die Haupteigenschaften des Leukols besafs und einem dicken, schweren Oel, das keine basischen Eigenschaften besafs, bestand.

Zur Trennung des Picolins wurde das Oel mit dem darauf schwimmenden Wasser in eine Retorte gebracht und vorsichtig destillirt. Zuerst ging Wasser mit wenig Oel über, worauf ein Oel folgte, das sich vollständig in dem vorher übergegangenen Wasser löste. Bei fortschreitender Destillation erschien ein Oel, das sich in einer Schichte auf der Oberfläche des Wassers ansammelte. Nachdem etwa $\frac{3}{4}$ des Oels übergegangen war, wurde der Prozeß unterbrochen, wodurch das nicht basische Oel, das erst bei hoher Temperatur übergeht, in der Retorte zurückblieb. Die Flüssigkeit in der Vorlage wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction übersättigt. Der eigenthümliche Geruch der Flüssigkeit wurde dadurch gänzlich geändert, aber nicht zerstört und bei der Destillation nahm das übergehende Wasser alles Pyrrol mit über während die übrigen Basen mit Schwefelsäure verbunden zurückblieben.

Zu dem Rückstand in der Retorte wurde bis zur alkalischen Reaction Kali zugefügt und hierauf destillirt; das übergehende Wasser nimmt die Basen mit und behält sie theils aufgelöst, theils sondern sie sich oben ab, wie bei der früheren Destillation. Einige Stücke von geschmolzenem Kalihydrat wurden zu dem Destillat gebracht und dasselbe dann der Ruhe überlassen. Bei dem Auflösen des Kalis schied sich alles Oel, das in Kalilösung vollkommen unlöslich ist, auf der Oberfläche ab und sammelte sich zu einer blafsgelben Schichte, welche noch eine beträchtliche Menge von Wasser enthielt. Sie wurde durch eine Pipette abgenommen und so lange mit Kalihydrat zusammengebracht, als dasselbe noch feucht wurde. Das trockene Oel wurde in einer Retorte destillirt, wobei ein farbloses Oel

übergang, was von Zeit zu Zeit dadurch geprüft wurde, daß man einen Tropfen in eine Lösung von Chlorkalk fallen liefs. Sobald die Reaction des Anilins erschien, wurde die Vorlage gewechselt. Das zuerst Uebergehende war Picolin, in beinahe reinem Zustande. Das folgende bestand aus einer Mischung von Picolin und Anilin. Die erste Portion wurde abermals mit Kalihydrat zusammengebracht und destillirt, das bei 133° C. übergehende wurde besonders aufgefangen und stellt das eine Picolin dar.

Zusammensetzung des Picolins.

Die Analogie, welche das Picolin mit Anilin und den andern ölartigen Basen zeigt, erlaubte die Annahme, daß es gleich diesen keinen Sauerstoff enthält. Ich vernachlässigte daher bei der Analyse desselben die Bestimmung des Stickstoffs *).

- I. 5,630 Gran Picolin gaben 15,954 Gran Kohlensäure und 3,944 Gran Wasser.
- II. 5,347 Gran Picolin gaben 15,100 Gran Kohlensäure und 3,670 Gran Wasser.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel : $C_{12} H_7 N$, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

*) Herr Anderson hat später zur Sicherheit noch eine Stickstoffbestimmung nach der qualitativen Methode vorgenommen und in vier Röhren zusammen auf 67,5 CC Stickstoff 771,5 CC Kohlensäure erhalten, oder ein Verhältniß von 1 : 11½, woraus sich demnach das Verhältniß von 1 : 12 ergibt. Hierdurch wird die Abwesenheit des Sauerstoffs bestätigt.

| | Aeq. | berechnet | | gefunden | |
|-------------|------|-----------|--------|----------|---------|
| | | | | I. | II. |
| Kohlenstoff | 12 | 900 | 77,29 | 77,16 | 77,18 |
| Wasserstoff | 7 | 87,5 | 7,43 | 7,77 | 7,62 |
| Stickstoff | 1 | 177,0 | 15,28 | 15,07 | 15,20 |
| | | 1164,5 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Diese Formel ist genau diesselbe, wie die des Anilins. Um zu sehen, ob das Atomgewicht eben so identisch ist, stellte ich das Platinsalz von Picolin dar, und bestimmte dessen Platingehalt. Ich erhielt das Salz durch Zufügen von Platinchlorid zu einer Lösung von Picolin in überschüssiger Salzsäure; es entstand sogleich kein Niederschlag, aufser bei sehr concentrirten Lösungen, aber nach 24 Stunden hatten sich feine, orangefarbige Nadeln abgesetzt.

Bei 100° C. getrocknet gab die Analyse :

I. Von 9,670 Gran Substanz 3,147 Gran Platin.

II. „ 10,814 „ „ 3,517 „ „

oder :

| | I. | II. |
|------------------|------------------|--------------------------|
| | 32,54 pC. Platin | 32,52 pC. Platin, daraus |
| das Atomgewicht: | 1211,1 | 1213,7. |

Dieses stimmt hinlänglich mit dem theoretischen Atomgewicht 1164,5 überein, wonach es mit dem Anilin gleiches Aequivalent hat. Aber die Eigenschaften des Picolins sind von denen des Anilins verschieden, welches, mag es aus Steinkohlen-Theeröl, Indigo oder Nitrobenzid dargestellt seyn, vollkommene Identität zeigt.

Eigenschaften des Picolins.

Picolin ist vollkommen farblos, durchsichtig, leicht beweglich und dünnflüssig. Es besitzt einen starken, durchdringenden, etwas aromatischen Geruch, welcher bei grosser Verdünnung

durch einen eigenthümlichen, ranzigen Geruch ersetzt wird, der hartnäckig den Händen und Kleidern anhängt. Sein Geschmack ist scharf und brennend, aber bei großer Verdünnung ist er stark bitter, sowie der der Lösungen seiner Salze. Einer Temperatur von $-17,8^{\circ}$ C. ausgesetzt, ändert es sich nicht. Picolin ist außerordentlich flüchtig und verdampft an der Luft rasch. Es siedet bei 133° C. und das Thermometer bleibt während der ganzen Dauer des Siedens vollkommen stationär; es ist daher weit flüchtiger als Anilin, das nach Hofmann bei 182° C. siedet. Man kann es lange Zeit in einer Flasche aufheben, die nur wenig davon enthält und öfters geöffnet wird, ohne daß es sichtlich gefärbt wird, während Anilin schnell sich bräunt und nicht leicht farblos erhalten werden kann, außer durch Destillation im Wasserstoffstrom. Das specifische Gewicht desselben ist 0,955 bei 10° C., während das des Anilins nach Hofmann 1,020 bei 16° C. ist.

Picolin mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und bildet eine farblose Lösung; durch Zufügen von Kali oder Alkalisalzen wird es daraus sogleich abgeschieden, da es in den Lösungen dieser Substanzen unlöslich ist. Eben so leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Holzgeist, den fetten und flüchtigen Oelen. Es ist eine stark alkalische Base: ein in Salzsäure getauchter Glasstab, der über dasselbe gehalten wird, umgiebt sich sogleich mit einem reichlichen weissen Nebel. Es bläut geröthetes Lackmuspapier, coagulirt nicht Eiweiss, was Anilin thut.

Ebenso verschieden von denen des Anilins sind seine übrigen Reactionen. Mit Chlorkalklösung zusammengebracht, bringt es die für Anilin so charakteristische violette Farbe nicht hervor, sondern die Lösung bleibt farblos, außer wenn es nicht frei von Pyrrol ist, in welchem Falle sie eine hellbraune, aber nicht violette Farbe annimmt. Auch ist das Picolin nicht fähig, Fichtenholz oder Hollundermark gelb zu färben, was das Anilin so leicht thut. Mit Chromsäure behandelt, selbst mit sehr con-

centrirter und siedender, ändert sich die Farbe der Lösung nicht, sondern es setzt sich nur in geringer Menge ein gelbes Pulver ab, während Anilin damit einen reichlichen Niederschlag giebt, welcher je nach der Concentration der Flüssigkeit grün, blau oder schwarz ist.

Picolin schlägt aus einer Lösung von Kupferchlorid einen Theil des Kupferoxyds nieder, und es bleibt eine blafsblaue Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen eine Gruppe prismatischer Krystalle absetzt, wahrscheinlich ein Doppelsalz. Die Lösung schwärzt sich durchaus nicht wie bei Anilin. Bei einem Ueberschufs an Salzsäure erhält man durch Abdampfen ein anderes Salz in großen Krystallen, die offenbar dem rhombischen System angehören. Picolin bildet ebenfalls mit den Chloriden von Quecksilber, Platin, Gold, Zinn und Antimon Doppelsalze. Mit Goldchlorid bildet es eine sehr charakteristische Verbindung, in der Form von feinen citronengelben Nadeln, welche in beträchtlicher Menge in kochendem Wasser sich lösen und beim Abkühlen sich wieder ausscheiden. Anilin giebt unter denselben Umständen einen rothbraunen Niederschlag, der dem Ferrocyan-kupfer gleicht. Mit Gallustinctur giebt Picolin einen käsigen, reichlichen Niederschlag von blafsgelber Farbe, welcher in heißem Wasser sich löst und beim Abkühlen wieder abscheidet. Mit den Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Chlorbarium, Chlorstrontium und schwefelsaurer Magnesia giebt es keinen Niederschlag.

Durch die eben erwähnten Eigenschaften unterscheidet sich das Picolin bedeutend von dem Anilin; dagegen erinnerten sie mich stark an die einer Basis aus dem Dippel'schen Oel, von Unverdorben *) Odorin genannt. Nach diesem Chemiker enthält das Dippel'sche Oel vier verschiedene Basen, denen er

*) Poggend. Annal. Bd. XI.

die Namen : Odorin, Animin, Olanin und Ammolin gab. Die beiden ersten machen $\frac{19}{20}$ des ganzen Oels aus und das Odorin, das dem Picolin durch seine Löslichkeit in Wasser gleicht, wird aus dem animalischen Oel durch einfache Destillation erhalten, indem man das Destillat so lange sammelt, als es sich in Wasser löst. Diese Resultate wurden indessen von einigen Chemikern in Zweifel gezogen; Reichenbach namentlich versichert, daß es ihm nicht gelang, irgend eine basische Verbindung zu erhalten und er betrachtet die von Unverdorben erhaltenen Körper als Mischungen von empyreumatischem Oel mit Ammoniak. Da indessen die Eigenschaften, welche Unverdorben dem Odorin zuschreibt, in einiger Beziehung denen des Picolins gleichen, so hielt ich es für nothwendig, die Existenz dieser Substanz zu untersuchen und ob sie identisch ist mit Picolin oder nicht. Ich rectificirte daher das rohe Thieröl und destillirte darauf das erhaltene Product. Aber schon die ersten Tropfen lösten sich nicht in dem Wasser auf, wie Unverdorben angiebt, sondern schwammen ungeändert auf der Oberfläche desselben. Da ich so nicht zum Ziele gelangen konnte, so mischte ich das rohe Thieröl mit verdünnter Schwefelsäure; die saure Flüssigkeit nahm sogleich eine tief rothbraune Farbe an und schied, nach der Trennung von dem Oel mit Kali übersättigt, eine halb feste, zähe Masse ab. Diese wurde mit Wasser destillirt und lieferte eine Mischung von verschiedenen öligen Basen, während ein stark gefärbter harzartiger Rückstand, wahrscheinlich Unverdorben's Fuscine, in der Retorte blieb.

Die Mischung der Basen, welche ich so erhielt, bildete nur einen kleinen Theil des angewandten Oels. Sie wurden durch verschiedene Destillationen gereinigt und auf ähnliche Weise behandelt, wie bei der Darstellung des Picolins. Ich erhielt so ein farbloses Oel, das an der Luft braun wurde und einen ähnlichen, obgleich nicht denselben Geruch wie Picolin hatte. Mit

Goldchlorid gab es einen schmutzig gelben Niederschlag, der in kochendem Wasser gelöst, beim Abkühlen sich pulverförmig daraus absetzte und mit Platinchlorid rothe warzenförmige Krystalle bildete. Durch Zufall ging die kleine Menge, die ich zur Analyse bestimmt hatte, verloren, so dafs ihre Identität nicht hinreichend gesichert ist. Die von Unverdorben angegebenen Eigenschaften des Odorins stimmen weder mit denen des Picolins, noch mit denen der von mir erhaltenen Base vollkommen überein. Odorin siedet bei 100° C. und bildet mit den Säuren ölartige Verbindungen, während die des Picolins gröfstentheils krystallisirbar sind. Ich beschäftige mich gegenwärtig mit der Untersuchung dieser Substanzen.

Es ergibt sich aus den von Hofmann angeführten Beobachtungen, dafs Picolin mit dem Chinolin und Anilin in der von ihm untersuchten Substanz enthalten war. Er erwähnt ausdrücklich, dafs das durch blofse Destillation gewonnene Anilin einen höchst penetranten, widerlichen Geruch hatte, während das Anilin, aus mehrmals umkrystallisirtem oxalsaurem Salze dargestellt, diesen Geruch nicht mehr zeigte. Er bemerkt zugleich, dafs die Menge dieser Substanz aufserordentlich gering seyn mufs, da sie auf das Resultat der Analyse keinen Einflufs hat, was sich nun aus der Gleichheit der Zusammensetzung leicht erklärt. Hofmann erhielt das Picolin nicht für sich, weil er nur die weniger flüchtigen Theile des Steinkohlen-Theeröls nahm, welche nothwendig dasselbe nur in geringer Menge enthalten.

Verbindungen des Picolins.

Picolin bildet eine Reihe von Verbindungen, welche meistens denen des Anilins vollkommen analog sind, aber in geringerem Grade die Regelmäfsigkeit und Leichtigkeit der Krystallisation zeigen, welche die Salze der letzteren Basis auszeichnet. Doch bildet es mit der gröfseren Zahl der Säuren krystallisirbare

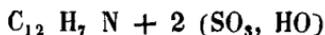
Salze. Sie sind alle sehr leicht in Wasser löslich und einige von ihnen zerfließen an der Luft; ebenso lösen sie sich größtentheils leicht in Alkohol, selbst in kaltem.

Sie werden am leichtesten durch Abdampfen ihrer wässerigen Lösungen bei 100° C. erhalten und nicht durch Zusatz von Säuren zur ätherischen Lösung der Basis, da in dem letzteren Falle die Gegenwart der geringsten Menge von Wasser hinreicht, sie in Form einer halbflüssigen Masse zu fällen. Picolin bildet eine Anzahl saurer Salze, in welcher Hinsicht es sich von Anilin unterscheidet. Seine Salze werden an der Luft nicht so leicht zersetzt, als die correspondirenden Anilinverbindungen, doch werden sie manchmal braun, ohne indessen die rosenrothe Farbe der letzteren anzunehmen.

Schwefelsaures Picolin.

Ich erhielt dieses Salz durch Uebersättigen von Schwefelsäure mit Picolin. Die erhaltene Lösung war vollkommen farblos und entwickelte beim Abdampfen im Wasserbade eine reichliche Menge von Picolin, bildete eine dicke ölige Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer zähen Masse von durchsichtigen und farblosen Krystallen gestand, von scheinbar tafelförmiger Gestalt. Beim Aussetzen an die Luft zerfließen sie rasch zu einem farblosen Oel, welches nach einiger Zeit eine schwach braune Färbung annimmt. Es ist unlöslich in Aether, aber leicht löslich in Alkohol, setzt sich indessen beim Abkühlen einer heißen alkoholischen Lösung nicht in Krystallen ab. Bei 100° getrocknet gaben 3,4364 Gran Substanz 5,230 Gran schwefelsauren Baryt = 41,20 pC. Schwefelsäure.

Dies führt zu der Formel :



welche 41,84 pC. Schwefelsäure verlangt.

Oxalsaures Picolin.

Dieses Salz wird durch Vermischen von Oxalsäure mit Picolin im Ueberschufs und Verdunsten der Lösung über Kalk erhalten. Es setzt sich in der Form von kurzen Prismen strahlenförmig ab, bei fernerm Verdampfen erstarrt die ganze Masse. Die Krystalle entwickeln an der Luft den Geruch nach Picolin und sind äußerst leicht in Wasser und Alkohol löslich. Auf 100° erhitzt schmelzen sie unter reichlicher Entwicklung von Picolindämpfen; beim Abkühlen wird die Flüssigkeit dick und setzt allmählig feine, nadelförmige Krystalle ab, die wahrscheinlich ein saures Salz sind. Ich erhielt kein oxalsaures Salz in für die Analyse hinreichend reinem Zustande.

Salpetersaures Picolin

erhält man in der Form einer krystallinischen, weissen Masse, wenn eine Mischung von Picolin und verdünnter Salpetersäure in mäßiger Wärme zur Trockne verdampft wird. Bei höherer Temperatur sublimiren federförmige Krystalle.

Salzsaures Picolin

läßt sich durch Vermischen von Picolin und Salzsäure und Abdampfen im Wasserbade darstellen. Beim Abkühlen wird die dickflüssige Masse zu prismatischen Krystallen, welche stark erhitzt sublimiren und sich an den Wänden des Gefasses in durchsichtigen Krystallen ansetzen, die an der Luft aber zerfließen.

Picolin-Platinchlorid.

Dieses Salz erhält man leicht beim Zufügen von Picolin zu einer Lösung von Platinchlorid, welche einen Ueberschufs von Salzsäure enthält; es setzt sich bei concentrirten Lösungen sogleich ab, bei ziemlich verdünnten erscheint es erst nach einiger Zeit. Die Krystalle enthalten leicht einen

Ueberschuß von Picolin, weshalb es rathsam ist, sie in verdünnter Platinchloridlösung bei Gegenwart von Salzsäure nochmals aufzulösen. Sie setzen sich hieraus als feine orangefarbige Nadeln ab, die sich selbst bei geringen Mengen von $\frac{1}{2}$ Zoll Länge erhalten lassen. Es ist viel leichter in Wasser und in Alkohol als das Anilinsalz löslich und in der That als die Platinsalze der übrigen organischen Basen. Es bedarf nur etwa vier Theile siedenden Wassers zur Lösung. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen bei 100° C. gaben von den Krystallen :

10,032 Gran 8,862 Gran Kohlensäure und 2,760 Gran Wasser.

Die Platinbestimmungen sind früher erwähnt.

Dies führt zu der Formel : $C_{12} H_7 N, HCl, Pt Cl_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

| | Aeq. | berechnet | | gefunden |
|-------------|------|-----------|--------|----------|
| Kohlenstoff | 12 | 900,0 | 24,07 | 24,09 |
| Wasserstoff | 8 | 100,0 | 2,67 | 3,05 |
| Stickstoff | 1 | 177,0 | 4,73 | " |
| Chlor | 3 | 1330,4 | 35,59 | " |
| Platin | 1 | 1232,0 | 32,94 | 32,53 |
| | | 3739,4 | 100,00 | 100,00. |

Picolin-Quecksilberchlorid.

Setzt man Picolin zu einer concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid, so fällt augenblicklich ein weißer, flockiger Niederschlag. Ist aber die Lösung verdünnt, so erscheinen erst später strahlenförmige, seidenglänzende Nadeln. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Es löst sich ziemlich reichlich in siedendem Alkohol und setzt sich beim Abkühlen daraus manchmal in prismatischen, zuweilen in federförmigen Krystallen ab. Es löst sich leicht in verdünnter

Salzsäure unter Bildung einer eigenthümlichen Verbindung, welche ich nicht näher untersucht habe. Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich; Picolin tritt aus und es setzt sich ein weißes Pulver ab.

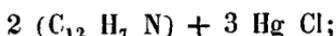
Bei der Analyse dieser Substanz brachte ich zwischen der Verbrennungsröhre und dem Chlorcalciumrohr eine kleine Röhre an, in der Quecksilber und Wasser sich condensirten und nach beendeter Verbrennung wurde ein auf 100° erwärmter Strom von trockner Luft durchgeleitet. Das Salz war nur an der Luft getrocknet, da es beim Erwärmen Picolin verliert; bei der Analyse roch es nach Picolin, wodurch der erhaltene Ueberschufs an Kohlenstoff sich erklärt.

10,962 Gran Substanz gaben 8,245 Gran Kohlensäure und 2,168 Gran Wasser.

Dies führt zu der Formel : $C_{12} H_7 N, 2 Hg Cl$.

| | Aeq. | berechnet | | gefunden |
|-------------|------|-----------|---------|----------|
| Kohlenstoff | 12 | 900 | 19,63 | 20,51 |
| Wasserstoff | 7 | 87,5 | 1,90 | 2,19 |
| Stickstoff | 1 | 177,0 | 3,86 | „ |
| Chlor | 2 | 887,0 | 19,35 | „ |
| Quecksilber | 2 | 2531,6 | 55,26 | „ |
| | | 4583,1 | 100,00. | |

Dieses Salz unterscheidet sich durch seine Formel von dem entsprechenden Anilinsalz, dessen Formel :



doch ist es der Chinolinverbindung $C_{18} H_8 N + 2 Hg Cl$ analog.

Zersetzungsproducte des Picolins.

Die geringe Menge des Picolins, die mir zu Gebot stand, hat mich bis jetzt gehindert, seine Zersetzungsproducte zu untersuchen, welche viele interessante Punkte darbieten. Die Resultate indessen, welche ich erhielt, zeigen einen deutlichen Unterschied

zwischen den Producten, welche es liefert und denen des Anilins an. Wenn man es mit Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht behandelt, so löst sich das Picolin augenblicklich auf, ohne indessen der Flüssigkeit die schöne indigoblaue Farbe mitzutheilen, welche das Anilin unter ähnlichen Umständen erzeugt. Bei Anwendung von Wärme entwickeln sich außerordentlich wenig rothe Dämpfe, was stark von der stürmischen Einwirkung auf Anilin abweicht. Nach langer Behandlung mit Salpetersäure wurde die Flüssigkeit stark eingedampft und setzte dann große Krystalle in der Form von rhombischen Tafeln ab. Diese Krystalle gaben bei der Behandlung mit Kali ungeändertes Picolin ab. Die Kalilösung war roth, enthielt aber keine Pikrinsalpetersäure, oder gab wenigstens beim Abdampfen kein pikrinsalpetersaures Kali.

Setzt man zu Picolin einen Ueberschufs von Bromwasser, so entsteht augenblicklich ein reichlicher Niederschlag von röthlicher Farbe, welcher über-Nacht sich als durchsichtiges röthliches Oel absetzt. Dieser Körper hat keine basischen Eigenschaften mehr und löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser. Anilin giebt bekanntlich auf dieselbe Art behandelt Bromaniloid, das fest ist, in seidenartigen Nadeln krystallisirt und bei 111° C. schmilzt. Es ist wahrscheinlich, daß die aus dem Picolin erhaltene ölige Flüssigkeit dieselbe

Constitution besitzt und daher durch die Formel : $C_{12} \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} N$

ausgedrückt wird. Ich hatte nicht genug Substanz zur Analyse.

Die Wirkung von Chlor auf Picolin ist der desselben Körpers auf Anilin merklich analog. Von wasserfreiem Picolin wird es rasch absorbirt und farblose Krystalle, offenbar salzsaures Picolin, scheiden sich aus. In kurzer Zeit wird indessen die Flüssigkeit dunkelbraun und endlich harzartig. Dieses Harz wurde mit Wasser vermischt und einige Zeit ein Chlorstrom durchgeleitet.

Die Flüssigkeit wurde dann in eine Retorte gebracht und destillirt, wobei mit dem Wasser eine krystallinische Substanz übergang; nachdem alles Wasser übergegangen, erschien ein anderer Körper und in der Retorte blieb eine große Menge von Kohle. Ich erhielt die Substanzen in viel zu geringer Menge, um sie genau untersuchen zu können, aber der Geruch der letzteren schien mir verschieden von dem der Chlorophenensäure, welche sich bei der Einwirkung des Chlors auf Anilin bildet.

Die vorstehende Untersuchung genügt, die Gleichheit der Zusammensetzung und die Verschiedenheit der Eigenschaften des Picolins und Anilins sicher zu stellen. Beide Substanzen sind isomer in dem strengsten Sinne des Wortes, sie besitzen gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht. Anilin ist ein Glied einer ausgedehnten und interessanten Gruppe von Körpern, mit der uns die neueren Untersuchungen der organischen Chemie bekannt gemacht haben, nämlich der Indigo-, Salicyl- und Benzoëreihe. Die Glieder dieser Gruppe bieten schon eine Mannigfaltigkeit von isomerischen und polymerischen Verbindungen dar, von denen ich einige hier zusammenstelle, nur um die merkwürdigen Beziehungen zwischen Anilin und Picolin zu der Gruppe darzustellen.

| | | |
|--------------------|--------------------------|------------------------|
| Weißer Indigo | $C_{16} H_6 N O_2$ | Indin. |
| Benzoësäure | $C_{14} H_6 O_4$ | Salicylige Säure. |
| Nitrobenzoësäure | $C_{14} H_5 (N O_4) O_4$ | Nitrosalicylige Säure. |
| Chlorbenzoësäure | $C_{14} H_5 Cl O_4$ | Chlorsalicylige Säure. |
| Benzoylwasserstoff | $C_{14} H_6 O_2$ | Benzoin. |
| Benzonitril | $C_{14} H_5 N$ | Azobenzoid. |
| Anilin | $C_{12} H_7 N$ | Picolin. |

Die Leichtigkeit mit der Anilin aus verschiedenen Gliedern dieser Gruppe erhalten werden kann, liefs es nicht unmöglich scheinen, auch Picolin künstlich zu erzeugen.

Da man von Benzoësäure ausgehend nach und nach Benzin, Nitrobenzid und endlich durch Schwefelwasserstoff Anilin darstellen kann, so ist es möglich, dafs durch analoge Behandlung der salicyligen Säure eine ähnliche Reihe von Körpern erhalten werden kann, deren Endglied Picolin oder ein ihm isomerer Körper ist. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde salicylige Säure mit ihrem gleichen Gewicht einer Mischung von Kalk und Baryt im Oelbade destillirt. Der gröfsere Theil der salicyligen Säure ging indessen ungeändert über; beim Zusammenbringen des Destillats mit Kalilauge blieb jedoch eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers ungelöst. Da auf diesem Wege zu wenig erhalten wurde, so liefs ich salicylige Säure in Dampf- form durch Platinschwamm, der in einer Glasröhre bis zum schwachen Rothglühen erhitzt war, streichen. Eine dunkle, öltartige Flüssigkeit ging in die Vorlage über, deren gröfster Theil sich in Kalilauge löste, unter Zurücklassung einer gröfseren Menge des festen Körpers, als in dem ersten Versuch. Durch Destillation ging diese Substanz in öligen Tropfen über, welche beim Abkühlen fest wurden und eine krystallinische Masse bildeten, in der sich kleine Nadeln unterscheiden liefsen. Sie hatte einen eigenthümlichen, dem Benzin ähnlichen, angenehmen Geruch; die Menge, in der ich sie erhielt, war indessen zu klein, um eine Analyse, oder den Versuch der Umwandlung in Picolin zu erlauben.
