

168. C. F. Roth und O. Lange: Ueber $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin und die zugehörige Dicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. März.)

Im verflossenen Jahre berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Ladenburg¹⁾ über ein aus Thierölbasen isolirtes Lutidin. Dieses Lutidin war das erste einheitliche Individuum, welches aus der Reihe der in den Thierölbasen vorkommenden Lutidine getrennt wurde. Durch Oxydation desselben wurde eine Pyridindicarbonsäure gewonnen, deren Verhalten bei höherer Temperatur den sicheren Schluss ziehen liess, dass ihre beiden Carboxylgruppen in $\alpha\alpha'$ -Stellung zu einander stehen.

Epstein²⁾ erhielt durch Condensation von Zimmtaldehyd, Acetessigester und Ammoniak ein Lutidin von ähnlichen Eigenschaften, wie sie das oben erwähnte Lutidin besitzt, welches sich jedoch von diesem letzteren dadurch unterscheiden sollte, dass es durch Oxydation Isocinchomeronsäure lieferte.

Hrn. Prof. Hantzsch wurden damals weitere Daten über die Eigenschaften des aus Thierölbasen isolirten Lutidins privativ mitgetheilt, diese sind aber von Epstein unberücksichtigt geblieben³⁾.

Epstein erwähnt die Untersuchung von Ladenburg und Roth in seiner Arbeit kaum und stellt die Sache so dar, als ob die dort isolirten Körper, Base sowohl, wie Säure überhaupt zu wenig charakterisirt seien, als dass sie einen Vergleich gestatteten.

Dem müssen wir ganz entschieden entgegen treten. Die folgende Untersuchung, welche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg ausgeführt wurde, zeigt vielmehr, dass die früher mitgetheilten Angaben und Eigenschaften des $\alpha\alpha'$ -Lutidins und der $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure durchaus correcte sind, und dass da, wo wesentliche Abweichungen zwischen jenen Angaben und den von Epstein gemachten herrschen, diese wenigstens im Wesentlichen durch Ungenauigkeiten von Seiten Epstein's veranlasst sind.

Zunächst muss hier nochmals constatirt werden, was übrigens Weidel und Hertzog⁴⁾ durch ihre sehr ausführliche Untersuchung inzwischen dargelegt haben, dass die $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure und die Iso-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 51.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 1.

³⁾ Hantzsch giebt darüber in einer Anmerkung seiner Abhandlung (diese Berichte XIX, 290) nähere Aufklärung.

⁴⁾ Monatshefte 6, 976.

cinchomeronsäure nicht identisch sind, ja man kann wohl sagen, dass sich diese beiden Säuren durch alle ihre Eigenschaften von einander unterscheiden¹⁾. Selbst da, wo eine Uebereinstimmung vorhanden zu sein schien, namentlich was den Schmelzpunkt der Säuren anbetrifft, rührt diese, wie im Folgenden gezeigt wird, von einer Ungenauigkeit in den Angaben Epstein's her.

Ferner sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Ladenburg und Roth ihre $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure allerdings mit der von Dewar schon kurz erwähnten Säure identisch hielten, dass sie aber nirgends die Identität derselben mit der Ramsay'schen Säure behauptet haben.

Ueber die Natur der Letzteren mögen wir uns ähnlich, wie es Weidel und Hertzog gethan, aussprechen.

Wir gehen nun zur Darlegung unserer Experimentaluntersuchungen über, welche eine Wiederholung sowohl der Versuche von Epstein, als auch Ladenburg und Roth enthalten und welche die vollständige Identität der nach beiden Methoden erhaltenen Basen, sowie der aus ihnen gewonnenen Säuren unzweifelhaft nachweisen.

Aus dem zwischen 135 — 145° siedenden Gemenge von Thierölbasen wurde das bei 142 — 143° siedende Lutidin von Ladenburg und Roth in der früher beschriebenen Weise isolirt. Desgleichen das synthetische Lutidin Epstein's nach der Methode dargestellt, welche derselbe vor Kurzem veröffentlicht hat²⁾.

Beim Vergleiche der Eigenschaften beider Lutidine konnte die vollständige Identität derselben constatirt werden. Die Kenntniss derselben wollen wir im Nachfolgenden zum Theil erweitern, zum Theil rectificiren.

Das Lutidin von Ladenburg und Roth siedet glatt bei 142°, das Epstein's bei 142 — 143° (Epstein giebt den Siedepunkt 145 bis 146° an). Das specifische Gewicht des Ersteren ist = 0.9424 auf Wasser von 0° bezogen, das des Letzteren = 0.9420.

Die nächstfolgenden Beobachtungen sind nur an dem Lutidin aus Thieröl gefunden.

In chlorwasserstoffsaurer Lösung des Lutidins erzeugt Goldchlorid einen krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser leicht. in

¹⁾ Unter anderem sei darauf hingewiesen, dass Weidel seine Isocinchomeronsäure dadurch isolirt, dass er sie aus einem Gemenge von Pyridincarbonsäuren durch Auskochen desselben mit Wasser trennt, wobei die Isocinchomeronsäure ungelöst zurückbleibt. Sie ist in heissem Wasser nahezu unlöslich und erst auf Zusatz von Säure löst sie sich in demselben. Demgegenüber kann aber die $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure »als in Wasser leichtlöslich« bezeichnet werden.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 1.

kaltem weniger leicht löslich ist. Aus heisser Lösung scheidet sich das Golddoppelsalz beim Erkalten derselben in hellgelben, matten, schön ausgebildeten, langen Nadeln aus. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheinen sie als Prismen mit basischer Endfläche, welche der Länge nach abwechselnd heller und dunkler gefärbt sind. In saurer Lösung zersetzt sich das Golddoppelsalz nicht leicht. Beim Umkrystallisiren schmilzt es zum Theil unter Wasser, sobald dasselbe die Siedetemperatur erreicht hat, zu einem dunkelgelben Oel; Säurezusatz erleichtert die Lösung dieses Oels bedeutend. Das Golddoppelsalz kann bei 80° getrocknet werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Es schmilzt nicht glatt; bei 121° erweicht es und ist dann bei 124.5° zu einer klaren, dunkelgelben Flüssigkeit geschmolzen¹⁾.

Die Goldbestimmung ergab aus 0.2542 g Substanz 0.1119 g Au; das entspricht:

Gefunden		Für die Formel $C_7H_9NHClAuCl_3$ berechnet
Au	44.02	44.01 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer chlorwasserstoffsauren Lutidinlösung erst nach einiger Zeit in stark lichtbrechenden, orangeroth gefärbten, kleinen Krystallen aus. Wird die Lösung des Platindoppelsalzes stark eingedampft, so scheidet sich dasselbe in andrer Form, in matten, weniger scharf begrenzten Krystallen ab. Es ist in kaltem Wasser nicht schwer, in heissem noch leichter löslich, namentlich in stark chlorwasserstoffsaurer Lösung. Es enthält kein Krystallwasser; Schmp. 208° .

Die Platinbestimmung ergibt aus 0.0864 g Substanz 0.0269 g Pt. Dieses entspricht:

Gefunden		Für die Formel $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$ berechnet
Pt	31.13	31.20 pCt.

Einige besonders schön ausgebildete Krystalle, die wir aus verdünnter Lösung gezogen hatten, wurden Hrn. Prof. Groth in München zur gefälligen Untersuchung übermittlelt. Dieselbe ist durch Hrn. Prof. Groth's Veranlassung von Hrn. Dr. Kalkowsky ausgeführt. Beiden Herren statuen wir an dieser Stelle unsern besten Dank für ihre Bemühungen ab.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8921 : 1 : 0.6601.$$

$$\beta = 81^{\circ} 54\frac{1}{2}'.$$

Combination (s. Fig. S. 789): $a = (100) \infty P \infty$, $m = (110) \infty P$, $b = (010) \infty P \infty$, $c = (001) 0 P$, $d = (\bar{1}01) P \infty$, $x = (121) - 2 P 2$, $y = (\bar{1}21) 2 P 2$.

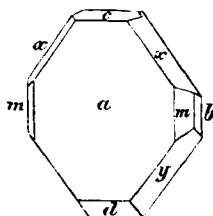
¹⁾ Epstein giebt den Schmelzpunkt zu $122-123^{\circ}$ an.

Fundamentalwinkel.

$$x : y = 48^{\circ} 19'$$

$$a : x = 61^{\circ} 45\frac{1}{2}'$$

$$y : d = 48^{\circ} 28'.$$



Hr. Prof. Groth hatte ferner die Güte, diese Messungen mit anderen, von ihm über Platindoppelsalze der Pyridinreihe gemachten, zu vergleichen. Er findet hierbei die krystallographische Identität unseres Platindoppelsalzes mit dem Platindoppelsalze des von Bayer aus Acrolein hergestellten synthetischen Picolins. Wir lassen die uns zur Verfügung gestellten Daten folgen.

Das Platindoppelsalz des synthetischen Picolins zeigt die Combination: $m = (110) \propto P$, $b = (010) \propto P$, $c = (001) \propto P$, $o = (\bar{1}11) P$.

Berechnet:	Beobachtet:	
	am Lutidinplatinsalz	am Platinsalz des synthet. Picolins
$m : b = 48^{\circ} 33'$	$48^{\circ} 32'$	$48^{\circ} 20'$
$m : o = 48^{\circ} 27'$	—	$48^{\circ} 12'$

Die Isomorphie der Platinsalze ist sehr merkwürdig. Wir werden uns deshalb auch nicht mit jener früheren Darstellung messbarer Krystalle, deren Messung wir soeben mitgeteilt, begnügen. Schon sind wir dabei, da uns grössere Mengen $\alpha\alpha'$ -Lutidins zu Gebote stehen, von Neuem messbare Krystalle zu züchten, deren Messung wir später veranlassen werden. Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, dass das Platinsalz des synthetischen Picolins Bayer's ein Molekül Krystallwasser, das des $\alpha\alpha'$ -Lutidins kein Krystallwasser enthält.

Das Pikrat fällt aus einer schwach chlorwasserstoffsäuren Lösung des Lutidins als gelbgefärbter, zarter, glänzender Krystallbrei aus. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint er als ein Conglomerat zarter Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser beim Erkalten in derberer Beschaffenheit ausfallen. Sie besitzen dieselbe Structur wie vorher, sind mikrokrySTALLIN, hängen aber durchgehends zu mehreren vereint schuppenförmig aneinander. Das Pikrat schmilzt bei 159° . Es ist in kaltem Wasser in der Form, in welcher es auf Zusatz von Pikrinsäure zu chlorwasserstoffsaurer Lutidinlösung ausfällt, mässig schwer löslich. Nach dem Umkrystallisiren löst es sich in kaltem, sowohl wie heissem Wasser schwerer.

Die Eigenschaften der Salze des synthetischen Lutidins Epstein's stimmen mit den obigen Angaben genau überein. Der Schmelzpunkt

des Platinsalzes wurde ebenfalls zu 208° gefunden, während Epstein 215—216° angiebt; das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 186° gleich dem des Lutidins von Ladenburg und Roth; das Pikrat schmilzt, wie auch Epstein angiebt, bei 161°.

Beiläufig mag erwähnt werden, dass bei der Darstellung der Rohbase nach der Epstein'schen Methode auch ein fester Kohlenwasserstoff bemerkt wurde, der sich beim Abdestilliren des Benzols im Kühlrohr festsetzte. Derselbe wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz dann glatt bei 70.5° und wurde durch seine Eigenschaften unzweifelhaft als Diphenyl erkannt.

Durch Vorstehendes glauben wir, die Identität der bezüglichlichen Lutidine bereits genügend bewiesen zu haben; ein weiterer Beweis dafür wurde durch die Oxydation erbracht.

Oxydation.

Die Oxydation beider Lutidine mittelst Kaliumpermanganat verlief in glatter und durchaus analoger Weise. Aus der vom Manganniederschlage abfiltrirten Lösung wurde die Säure in Form ihres Silbersalzes abgeschieden, während Epstein das Bleisalz verwendet. Das Silbersalz scheint uns zweckmässiger zu sein: es wird sehr leicht durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Bleisalz hingegen erst nach mehrtägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Ausserdem ist das Bleisalz im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Das Filtrat vom Schwefelsilber wird auf dem Wasserbade nur mässig eingeeengt. Nach 24 stündigem Stehen hatte die Säure sich in sehr langen, äusserst zarten, silberweiss glänzenden, eng ineinander verfilzten Nadeln ausgeschieden, die einen grossen Theil des Volumens der Mutterlauge anfüllen. Trotzdem das Volumen der Säurelösung nahezu 500 g, betrug das Gewicht der ausgeschiedenen Säure nur 0.6 g. Wird die Mutterlauge stark eingedampft, so scheidet sich die Säure in einer zweiten Modification, in glänzenden, harten, blättrigen Prismen¹⁾, aus. Die erste Modification ist in heissem sowohl, wie kaltem Wasser leichter löslich als die zweite.

Um diese für die $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure charakteristische Erscheinung noch weiter zu beleuchten, versuchten wir die prismatische in die haarförmige und umgekehrt die haarförmige in die prismatische Modification umzuwandeln. Das gelang leicht, sowohl mit der Dicarbonsäure des Lutidins Epstein's, als auch mit der von Ladenburg und Roth.

¹⁾ Eine Beobachtung, welche Ladenburg und Roth in ihrer Abhandlung (diese Berichte XVIII, 52) aussprechen, und welche Hantzsch später (diese Berichte XIX, 291) als sehr charakteristisch für die $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure hervorhebt.

Wurden die haarförmigen Krystalle in wenig heissem Wasser gelöst, so schieden sie sich nach kurzer Zeit aus der erkalteten Lösung in Prismen aus; wurde die prismatische Modification in verhältnissmässig grosser Menge Wasser gelöst, so war die ganze Mutterlange nach längerem Stehen von den vorbeschriebenen prachtvollen, haarförmigen Nadeln erfüllt.

Die Säuren schmolzen, gleichgültig aus welchem Lutidin sie gewonnen oder welcher der beiden Krystallmodificationen sie angehörten, bei 226°. während Epstein in seiner Arbeit für die von ihm isolirte Säure den Schmelzpunkt zu 236° angiebt.

Sämmtliche Reactionen, die Epstein für seine Säure angiebt, zeigten auch die Unsrigen; unter anderen erhielten wir auch das charakteristische helle mikrokrySTALLINE, und das dunkle sich in schönen Krystallen ausscheidende dunkelblaue Kupfersalz.

Wir müssen hier Weidel und Hertzog gegenüber, welche die $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure in ihrer jüngst erschienenen Abhandlung stets als die Säure von Hantzsch und Epstein bezeichnen, constatiren, dass Ladenburg und Roth diese Säure früher als jene in reinem Zustande dargestellt und ihre Constitution richtig erkannt haben. Weiter müssen wir darauf aufmerksam machen, dass die Zusammenstellung der Dicarbonsäuren, wie sie Weidel und Hertzog am Schlusse ihrer Arbeit geben, nichts anderes als eine Wiederholung dessen ist, was Ladenburg schon ein Jahr früher ausgesprochen hat¹⁾.

Dasselbe gilt von der von Hantzsch gegebenen Zusammenstellung, welcher freilich durch die Entdeckung der $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure die noch fehlende Lücke ausfüllte und dadurch die damals noch bestehenden Zweifel bezüglich der Constitution der Isocinchomeronsäure beseitigen konnte.

Wie schon oben erklärt, stimmen wir mit Weidel und Hertzog überein und halten die Säure Ramsay's nicht für ein chemisches Individuum. Da die Dicarbonsäuren von Böttlinger und ebenso die Lutidinsäure von Weidel als α - γ -Pyridincarbonsäuren erkannt sind (Ladenburg und Roth²⁾), so bleibt nur noch die Beronsäure unterzubringen übrig. Der Eine von uns (Roth) behält sich vor, den Nachweis zu führen, dass diese Säure mit einer der bekannten identisch ist.

Kiel. März 1886.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 918.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 916.