

Auch das Goldsalz, sowie das Pikrat krystallisiren schön.

Eine genaue Beschreibung der beiden Basen, des synthetischen  $\beta$ -Aethylpyridins, sowie der Base aus Brucin und ihres Reductionsproductes, des  $\beta$ -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

= 1,0079 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Die Base stellt eine wasserklare, stark lichtbrechende, völlig unzersetzt siedende Flüssigkeit dar mit fast all den Eigenschaften einer Pyridinbase, doch ist sie in Wasser in jedem Verhältniss löslich in der Kälte, wie in der Hitze. Bei Zusatz von Wasser tritt zunächst lebhaft Erwärmung ein, also wohl Hydratbildung. Mit Wasserdämpfen ist die Base leicht flüchtig, gleich den Pyridinbasen, und aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Kali völlig abgeschieden. Auch im Geruch ähnelt sie sehr den Pyridinbasen, wenigstens jenen mit höherem Molekulargewicht, denn es ist ihr Geruch weniger penetrant, mehr narcotisch, an Nicotin erinnernd.

Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Abdampfen einer Lösung der Base in Salzsäure krystallinisch, ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger leicht in conc. Salzsäure, sublimirt bei Wasserbadtemperatur und ist ziemlich hygroskopisch.

Das Goldsalz,  $C_6H_8N_2HCl + AuCl_3$ , scheint  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser zu enthalten, ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, und krystallisirt aus der heissen Lösung in salzsäurehaltigem Wasser in prachtvollen, glänzenden, mehrere Centimeter langen, breiten, spröden Nadeln, die beim Umkrystallisiren keinerlei Zersetzung erleiden.

0,1624 Grm., bei 95° getrocknet, hinterliessen 0,0702 Grm. Au.

Ber. f. $C_6H_8N_2 \cdot HCl + AuCl_3$ :		Gefunden:
Au	43,91	43,17 %.

Das Platinsalz,  $C_6H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ , ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in schön ausgebildeten, glänzenden Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates.

0,1340 Grm. verloren bei dreistündigem Erhitzen auf 105°—110° 0,0126 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,0450 Grm. Pt.

Ber. f. $C_6H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ :		Gefunden:
H <sub>2</sub> O	9,46	9,40 %
Pt	34,05	33,58 „.

Dies normale Platinsalz, in welchem die Base im Gegensatze zum Goldsalz als zweisäurig erscheint, zeigt jene bekannte Eigenthümlichkeit der Platinsalze von Pyridinbasen in noch weit ausgeprägter Weise als diese selbst, die Fähigkeit

nämlich leicht überzugehen in sogenannte modificirte Salze unter Salzsäureverlust beim Erhitzen in wässriger Lösung (Anderson'sche Reaction). Schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade scheidet sich aus der rothen, wässrigen Lösung des normalen Salzes bereits nach kurzer Zeit ein hellgelbes, schweres Krystallpulver ab, rascher beim Kochen der Lösung auf freiem Feuer. Dieses in heissem Wasser kaum lösliche Salz zeigt die Zusammensetzung  $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$ .

0,1411 Grm. hinterliessen 0,0494 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$ :	Gefunden:
Pt	35,20	35,01 %.

Aus dem Filtrat dieses Platinsalzes scheidet sich beim Abkühlen ein weiteres Salz ab in goldgelben, wasserfreien, wohl ausgebildeten, glänzenden Krystallen, welche die Zusammensetzung  $\left. \begin{array}{l} C_6H_8N_2 \cdot HCl \\ C_6H_8N_2 \end{array} \right\} PtCl_4$  zeigen.

0,1600 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, hinterliessen 0,0528 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_6H_8N_2) \cdot HCl \cdot PtCl_4$ :	Gefunden:
Pt	33,02	33,00 %.

Das Quecksilbersalz ist in Wasser, auch in salzsäurehaltigem, schwer löslich und wird aus stark salzsauerm Wasser in prachtvoll glänzenden Krystallen von rhomboëdrischem Habitus erhalten. Auch dieses Salz scheint leicht und trotz Gegenwart von Salzsäure in der salzsäurefreien Doppelverbindung aufzutreten, deren Untersuchung zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist.

Mit Jodmethyl liefert die Base ein krystallisirtes Ammoniumjodid, das gegen Kali ganz analoges Verhalten zeigt, wie es von A. W. Hofmann als charakteristisch für die Pyridinbasen, resp. deren Ammoniumjodide angegeben wurde.

Bei der Oxydation mit Permanganat wird eine in Wasser schwer lösliche, stickstoffhaltige Säure erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei  $250^{\circ}$ — $251^{\circ}$  unter Schwarzfärbung schmilzt, dabei zum Theil anscheinend unzersetzt sublimirt. Sie giebt ein in Wasser kaum lösliches, am Licht sich schwärzendes, amorphes Silbersalz, auch ein schwer lösliches Kupfersalz und in wässriger Lösung mit Eisenvitriol eine auch in der Hitze beständige Rothfärbung.

Ein zweites Glied dieser Reihe von Basen  $C_nH_{2n-4}N_2$  zeigt den Siedepunkt  $174,5^{\circ}$  (corr.  $178,5^{\circ}$ ).

0,1444 Grm. gaben 0,1140 Grm. Wasser und 0,3714 Grm. Kohlensäure.

0 1172 Grm. gaben 20 Cem. N bei 773,5 Mm. und  $7^{\circ}$ .

Ber. f. $C_8H_{12}N_2$ :		Gefunden:
C	70,58	70,83 %
H	8,82	8,82 „
N	20,58	21,11 „

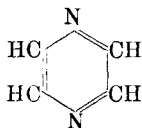
Neben den Daten der Analyse weist auch die Dampfdichte dieses Körpers auf die Formel  $C_8H_{12}N_2$  hin. Das spec. Gew. wurde gefunden = 0,9852 bei  $0^{\circ}$ , bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ . Auch diese Base ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, mit Wasser mischbar, im Geruch dem niederen Homologen sehr ähnlich.

Ihr Platinsalz krystallisirt in gelben Nadeln, leicht löslich in Wasser.

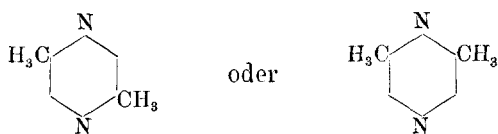
Das Goldsalz fällt zunächst ölig, verwandelt sich indess rasch in schöne Krystallblättchen.

Das Quecksilbersalz scheint sehr viel Quecksilberchlorid im Molekül zu enthalten, ist in Wasser, auch in salzsäurehaltigem schwer löslich und krystallisirt aus der heissen, salzsäurehaltigen Lösung in kompakten, gut ausgebildeten Krystallen.

Was die Constitution dieser Classe von Basen anlangt, so lässt sich darüber auf Grund des bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterials mit völliger Bestimmtheit noch nichts sagen. Nach allen bisherigen Beobachtungen aber, nach ihrer Bildungsweise aus Glycerin und Ammoniak, nach ihrer grossen Aehnlichkeit mit den Pyridinbasen, nach ihrem indifferenten Verhalten gegen salpêtrige Säure etc. dürften diese Basen wohl aufzufassen sein als Alkylderivate, als höhere Homologe des Stammkörpers  $C_4H_4N_2$ , welcher zum Pyridin in dem gleichen Verhältniss steht, wie das Pyridin zum Benzol und zwar desjenigen der drei theoretisch möglichen Isomeren, welches seinen bildlichen Ausdruck findet in der Formel:



Demnach dürfte der Base  $C_6H_8N_2$  die Constitution:



zukommen, der Körper  $C_8H_{12}N_2$  vielleicht ein Aethylderivat dieser dimethylirten Base sein, freilich — mit den Ketinen, für welche man eine solche Constitution annehmen zu dürfen glaubte, mit dieser Körperclasse zeigen vorliegende Basen ausser der Isomerie auch nicht die allergeringste Aehnlichkeit. Ob diese Vermuthung sich bestätigt und ob demnach die für die Ketine angenommene Constitution auf Irrthum beruht, bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten, namentlich der Untersuchung der Oxydationsprodukte, wie der oben erwähnten Säure, sowie der Reductionsprodukte (Piperazine?), worüber ich in allernächster Zeit weiteres mittheilen werde. Hier möchte ich nur noch darauf hinweisen, dass diese Basen insofern ein erhöhtes Interesse in Anspruch nehmen dürften, als unter den Destillationsprodukten des Brucins Repräsentanten dieser Körperclasse aufzutreten scheinen.

Schliesslich sei mir noch gestattet, Hrn. Dr. H. Göttisch auch an dieser Stelle für seine eifrige, Geschick und Sachkenntniss zeigende Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Kiel, 28. December 1890.

---