

420 Stoehr: Ueber α -Picolin und α -Isobutylenpyridin.

säure enthaltendem Wasser und weit niedriger schmilzt, etwa bei 125°.

0,3286 Grm. gaben 0,1492 Grm. CO₂ und 0,0562 Grm. H₂O.

Ber. f. C ₇ H ₉ N.HCl + 2HgCl ₂ :		Gefunden:
C	12,26	12,38 %
H	1,45	1,88 „.

Die aus einer kleinen Quantität dieses Quecksilbersalzes regenerirte Base lieferte ein Platinsalz, (C₇H₉N.HCl)₂ + PtCl₄, welches wasserfrei krystallisirt.

0,1915 Grm., bei 115° getrocknet, hinterliessen 0,0597 Grm. Pt.

Ber. f. (C ₇ H ₉ N.HCl) ₂ PtCl ₄ :		Gefunden:
Pt	31,20	31,17 %.

Diese Base ist also ein Lutidin, welches wir schon jetzt mit ziemlicher Sicherheit als β -Aethylpyridin betrachten dürfen. Einstweilen haben wir auf die Isolirung der Base verzichtet, um noch ein grösseres Quantum Brucindestillat in Arbeit zu nehmen; sie selbst wie ihr Hexahydroprodukt soll dann einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden.

Es liefert also das Brucin ebenso wie das Strychnin bei der Destillation mit Kalk hauptsächlich β -Picolin und in annähernd gleicher Menge ein Lutidin, wahrscheinlich β -Aethylpyridin, andere Pyridinbasen nur in verschwindender Menge, Chinolinbasen gar nicht.

3. Ueber α -Picolin und α -Isobutylenpyridin;

von

C. Stoehr.

Das α -Picolin ist zwar schon vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen; gleichwohl begegnete ich gelegentlich meiner Versuche, das aus Strychnin erhaltene Picolin mit einem der drei isomeren methyilirten Pyridine zu identificiren, Angaben über diese Base, resp. deren Platinsalz, welche einer Berichtigung bedürfen, was bei dieser Gelegenheit geschehen möge.

Das zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen verwandte α -Picolin entstammte dem Picolin des Theeröls. Aus der Fraction 128° — 133° erhält man diese Base leicht rein mit Hilfe ihres Quecksilbersalzes. Ich fand es dabei vortheilhaft, das Quecksilbersalz aus nicht zu stark salzsaurer Lösung abzuscheiden mittelst einer kalten, gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid und das blättrige Salz aus Wasser, das 5%—6% verdünnte Salzsäure enthält, umzukrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkt. Auf diese Weise erhält man das α -Picolin als eine gleich dem Pyridin mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit, welche constant bei 128° siedet (Thermometer nur bis zum Nullpunkt im Dampf).

Das Platinsalz, $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$, dieser Base zeigte nun bezüglich seines angeblichen Wassergehaltes, seiner Krystallform, seines Schmelzpunktes, sowie seiner Löslichkeit beträchtliche Abweichungen von allen bisherigen Angaben.

Nach Weidel¹⁾ soll das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser, aus stark salzsaurer Lösung auch wasserfrei sich abscheiden, und Seyfferth²⁾ erhielt es in einem Falle auch mit 2 Mol. Krystallwasser. Ein solcher Krystallwassergehalt konnte nun an diesem aus reinstem Material dargestellten Platinsalz in keinem Falle beobachtet werden, gleichviel, ob dasselbe direct aus concentrirteren Lösungen gefällt wird oder sich aus verdünnteren Lösungen allmählich abscheidet bei überschüssigem oder unzureichendem Platinchlorid, ob es umkrystallisirt wird aus reinem Wasser oder salzsäurehaltigem, in der Hitze oder Kälte sich abscheidet. Beim directen Ausfällen erhält man das Salz in sechsseitigen, zumeist langgestreckten, mikroskopischen Täfelchen. In schönster Ausbildung scheidet es sich ab beim langsamen Krystallisiren aus verdünnter wässriger Lösung mit Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Man erhält so z. Thl. sehr grosse, meist tafelförmig ausgebildete, glänzende Krystalle; einzelne Krystallindividuen erreichten ein Gewicht von über 1 Grm. und boten Flächen von ca. 1 Quadratcentim. 0,1600 Grm., an der Luft getrocknet, hinterliessen 0,0524 Grm. Platin.

Ber. f. $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	32,67	32,50 %.

¹⁾ Ber. 12, 1989

²⁾ Dies. Journ. [2] 34, 248.

Die krystallographische Bestimmung verdanke ich Herrn Prof. Dr. K. Haushofer-München; er theilt darüber folgendes mit:

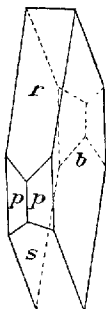


Fig. 1.

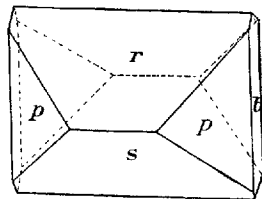


Fig. 2.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0,6636 : 1 : 0,9078$

$\beta = 72^\circ 48'$.

Lebhaft glänzende Krystalle von der Farbe des Kalibichromates mit den Flächen $\infty P \infty (101) = r$, $P \infty (10\bar{1}) = s$, $\infty P (110) = p$, $\infty P \infty (010) = b$; entweder tafelförmig durch Vorwalten

der Fläche b (Fig. 1) oder flach domatisch durch Vorwalten der Flächen r und s ausgebildet (Fig. 2). Bisweilen, wenn r , s und p im Gleichgewicht entwickelt sind, gewinnen die Krystalle den Habitus einer quadratischen Pyramide; oft ist auch die Fläche r so sehr vorwaltend, dass die Krystalle nach ihr tafelförmig erscheinen. An einem einzigen Krystall wurde an der Kante sb die Fläche der Pyramide $2P$ äusserst dürftig ausgebildet beobachtet. Die Fläche s ist in der Regel gewölbt; der Werth des Winkels $r : s$ ist das Mittel aus den Messungen an 16 Krystallen.

Gefunden:	Berechnet:
$r : s = (101) (10\bar{1}) = *108^\circ 27'$	— (Mittel aus 16 Beobacht.)
$r : s' = (101) (\bar{1}01) = 71^\circ 32'$	$71^\circ 33'$
$r : p = (101) (110) = *137^\circ 6'$	—
$p : p = (110) (\bar{1}\bar{1}0) = *115^\circ 16'$	—
$p : s = (110) (10\bar{1}) = 129^\circ 9'$	$129^\circ 6'$

Demnach beruhen die krystallographischen Messungen Ditscheiner's an dem Weidel'schen Platinsalz ebenso auf Irrthum, wie dies für dessen Angaben über β -Picolinplatin bereits früher nachgewiesen wurde, und es ist merkwürdig, wie S. Wleugel¹⁾ bei einer vergleichenden Untersuchung von α -Picolinplatin mit diesen irrigen Resultaten Uebereinstimmung fand.

Um hierüber womöglich Aufklärung zu geben, stellte ich nun das Platinsalz dar aus unreinem α -Picolin vom Siedepunkt 128° — 134° und erhielt so ein Salz in kleinen, glänzenden Krystallen, welche in der That 1 Mol. Krystallwasser enthielten

¹⁾ Ber. 16, 2980.

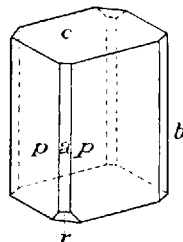
(gefunden 3,10%, berechnet 2,93%), wasserfrei bei 194°—195° schmolzen und in ihren Krystallformen zwar nicht völlige, aber so nahe Uebereinstimmung zeigten mit den Angaben von Ditscheiner, dass beide Körper als identisch zu betrachten sind. Auch diese krystallographische Untersuchung verdanke ich Herrn Prof. Dr. K. Haushofer-München, der folgendes darüber mittheilt:

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0,9758 : 1 : 1,3270$

$\beta = 76^\circ 47'$.

Herrschende Combination $\infty P (110) = p$, $0 P (001) = c$; in sehr untergeordneter Weise auch $\infty P \infty (010) = b$, selten $\infty P \infty (100) = a$; an einem einzigen Krystall wurde die Fläche $P \infty (10\bar{1}) = r$ beobachtet. Sehr vollkommen spaltbar parallel der basischen Fläche c .



	Gemessen:	Berechnet:
$p : p$ (über a) =	$*91^\circ 24'$	—
$p : c$ =	$*99^\circ 25'$	—
$r : c$ =	$*118^\circ 38'$	—
$p : b$ =	$134^\circ 18'$	$134^\circ 16'$.

Auf dünnen Spaltungsblättchen nach c kommt im convergenten polarisirten Lichte die Interferenzfigur einer optischen Axe nahezu central zur Erscheinung. Auffallend ist, dass die Auslöschungsrichtungen auf p und b der Verticalaxe parallel liegen, sowie, dass die Aetzformen auf c als symmetrische Rechtecke erscheinen.

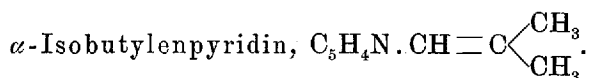
Während also das Salz bei reinem Material stets wasserfrei krystallisirt, scheint durch die Gegenwart anderer Basen, deren Platinsalze vielleicht mit Krystallwasser krystallisiren, eine solche Wasseraufnahme auch bei dem α -Picolinplatinchlorid veranlasst zu werden.

Was weiter den Schmelzpunkt betrifft, so liegt derselbe nicht bei 178°, wie mehrfache Angaben besagen¹⁾, sondern das Salz schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung bei 195°, zeigt also annähernd gleichen Schmelzpunkt wie β -Picolinplatinchlorid.

Seine Löslichkeit in Wasser ist nicht geringer als jene

¹⁾ O. Lange, Ber. 18, 3438; Ladenburg, Ann. Chem. 247, 7; Dürrkopf u. Schlaugk, Ber. 21, 298.

des β -Picolinplatinsalzes, wie Weidel¹⁾ meint, das Verhältniss ist vielmehr umgekehrt. Nach approximativen Bestimmungen löst sich 1 Thl. α -Picolinplatinchlorid in etwa 25–26 Thln. mit Salzsäure angesäuertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, während β -Picolinplatinchlorid eine weit grössere Menge Wasser gebraucht.



Das α -Picolin ist ausgezeichnet durch die Reactionsfähigkeit seiner Methylgruppe; es bildet in höherer Temperatur und bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln, wie Chlorzink, leicht Condensationsprodukte mit Carbonylverbindungen, indem der Sauerstoff der Carbonylgruppe mit Wasserstoff der Methylgruppe als Wasser austritt und die Reste sich zusammenlagern unter Bildung eines ungesättigten Atomcomplexes. Diese Reactionsfähigkeit einer in α -Stellung zum Stickstoff befindlichen Methylgruppe der Pyridin- und Chinolinbasen wurde zuerst beobachtet beim Chinaldin. Durch Erhitzen mit Pthalsäureanhydrid und Chlorzink erhielten daraus Jacobsen und Reimer²⁾ das Chinophtalon (Chinolingelb), durch Erhitzen mit Benzaldehyd das Benzylidenchinaldin. In analoger Weise stellten sie aus α -Picolin Pyrophtalon dar und zeigten, dass auch Benzaldehyd mit α -Picolin ein ähnliches Produkt liefert wie mit Chinaldin, welches dann von Baurath³⁾ näher untersucht wurde. Ladenburg⁴⁾ benutzte die Reaction zur Darstellung von Allylpyridin aus α -Picolin und Paraldehyd.

Aus Ketonen und solchen in α -Stellung methyilirten Pyridinbasen sind bisher derartige Condensationsprodukte noch nicht dargestellt worden, doch war von vornherein ein analoger Verlauf des Reactionsprocesses wie bei Säureanhydriden und Aldehyden wohl anzunehmen. Ich wählte das einfachste Keton, das Aceton, um dessen Condensationsprodukt mit α -Picolin darzustellen und zu weiteren Versuchen zu verwenden. Es war zu erwarten, dass die Bildung einer ungesättigten Pyridin-

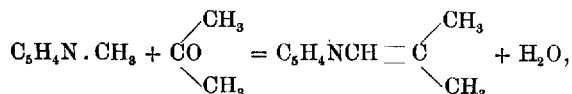
¹⁾ Ber. 12, 1989.

²⁾ Das. 16, 1085 u. 2602.

³⁾ Das. 20, 2719; 21, 818.

⁴⁾ Ann. Chem. 247, 26.

base von der empirischen Formel $C_9H_{11}N$ erfolge nach der Gleichung:



eine Base, welche betrachtet werden kann sowohl als $\omega\omega$ -Dimethylderivat des bekannten α -Vinylpyridins oder auch als ein Monomethylderivat des gleichfalls bekannten α -Allylpyridins und welche ich bezeichnen möchte als α -Isobutylenpyridin. Auch Acetophenon und α -Picolin liefern ein solches Condensationsprodukt.

Unter Zugrundelegung vorstehender Bildungsgleichung wurden also zur Darstellung von α -Isobutylenpyridin je 8 Grm. α -Picolin und 5 Grm. Aceton, beide in wasserfreiem Zustande, mit etwas Chlorzink im geschlossenen Rohr auf 250° — 260° während der Dauer von 10 Stunden erhitzt. Die Röhren öffneten sich mit wenig oder gar keinem Druck. Der Röhreninhalt, eine ziemlich dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit, wurde mit Salzsäure sauer gemacht, die saure Lösung mit Aether extrahirt, der Aether durch Kochen verjagt, im Dampfstrom eine Zeit lang destillirt und nach dem Abkühlen mittelst festem Natronhydrat die Base freigemacht, abdestillirt, aus dem Destillat mit festem Natronhydrat abgeschieden, über festem Kalihydrat getrocknet und destillirt. Der weitaus grösste Theil war unverändertes α -Picolin, und erst nachdem dies wiedergewonnene Picolin (bis 140°) noch zweimal in gleicher Weise behandelt war, wurden aus 300 Grm. anfänglich angewandtem α -Picolin etwa 50 Grm. über 140° zurückbleibende in Wasser unlösliche Base erhalten, 230 Grm. α -Picolin (bis 140° siedend) zurückgewonnen.

Diese 50 Grm. Base wurden über festem Kali sorgfältig getrocknet, wobei sich sowohl die Flüssigkeit wie auch das Kali bald roth färbte. Nach mehrtägigem Stehen über Kali war die Base ganz undurchsichtig und dunkel gefärbt. Bei der fractionirten Destillation wurde aufgefangen zunächst bis 135° , dann von 135° — 150° , 150° — 170° , 170° — 190° , 190° — 200° und so weiter von 10° zu 10° bis 240° ; zurück blieben nur wenige Tropfen eines schwarzbraunen Oeles.

Die drei ersten Fractionen wiesen die grössere Menge auf, von den höheren betrug am meisten die Fraction 200° — 210° (11,5 Grm.). Bei der zweiten Destillation innerhalb derselben Temperaturgrenzen gingen die Fractionen bis 170° fast völlig herunter unter 135° und bei der dritten Fractionirung schwanden die Fractionen bis 190° auf 0,5 Grm. bis 1 Grm. zusammen und oberhalb 190° wurden erhalten:

von 190° — 195°	2 Grm.
„ 195° — 200°	6 „
„ 200° — 205°	8,5 „
„ 205° — 210°	4,3 „
„ 210° — 220° } je 1 „	
„ 220° — 230° }		

Bis 135° waren ungefähr 25 Grm. destillirt.

Zur Reinigung und Isolirung der neuen Base wurde nun als zweckmässig erkannt, jede einzelne Fraction für sich in das Quecksilbersalz zu verwandeln. Es lieferten so die Fraction:

190° — 195°	9,5 Grm. Quecksilbersalz, Schmelzp. 141° — 143° ,
195° — 200°	31,5 „ „ „ 143° — 144° ,
200° — 205°	49 „ „ „ 143° — 144° ,
205° — 210°	21,5 „ „ „ 143° — 144° ,

und die beiden letzten

Fractionen zusammen	7 „ „ „	138° — 140° .
---------------------	---------	---------------------------------

Diese Quecksilbersalze fielen meist ölig im ersten Augenblick, nach wenigen Minuten indess schieden sie sich in schönen Nadeln ab, die oft die ganze Flüssigkeit erfüllten. Das Salz der ersten und letzten Fraction wurde bis zum Schmelzpunkt 143° — 144° umkrystallirt. Aus den Mutterlaugen aller dieser Quecksilbersalze konnte noch eine weitere Quantität reiner Base erhalten werden, indem dieselben gemeinsam mittelst Kali zerlegt wurden, die Base abdestillirt und von neuem übergeführt wurde in das Quecksilbersalz. Es wurden auf diese Weise noch weitere 20 Grm. dieses Quecksilbersalzes vom Schmelzp. 143° — 144° erhalten, insgesamt 126 Grm. Quecksilbersalz vom Schmelzp. 143° — 144° , die beim Zerlegen mit Kali 15 Grm. über Staugenkali getrockneter Base lieferten, welche über Kali sich schwach gelb färbte und beim Destilliren sich als vollständig einheitlich erwies. Das Thermometer, nur bis zum Nullpunkt im Dampf, stieg bei der Destillation sofort auf 198° — 199° und die Gesamtmenge der Base (14 Grm.) destillirte constant bei 200° .

Das α -Isobutylenpyridin ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Oel von schön blauer Fluorescenz und eigenthümlich mildem, nicht unangenehmem Geruch. Seine wässrige Lösung trübt sich schon bei Handwärme unter Abscheidung der Base, die mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist.

Das spec. Gewicht beträgt 0,9715 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

0,1450 Grm. gaben 0,4334 Grm. CO₂ und 0,1172 Grm. H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₁ N:	Gefunden:
C	81,20	81,51 %
H	8,27	8,96 „

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser wie in Alkohol, kann indess leicht krystallisirt erhalten werden, wenn man die Lösung in wenig absolutem Alkohol mit Benzol versetzt. Es scheidet sich dann in centimeterlangen, gut ausgebildeten, glänzenden Prismen ab, welche über Schwefelsäure verwitern und im wasserfreien Zustande bei 140°—141° schmelzen zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

Das Platinsalz, (C₉H₁₁N.HCl)₂PtCl₄ + 2H₂O, fällt aus concentrirteren Lösungen als ein Haufwerk zackiger Nadeln; beim Umkrystallisiren aus heisser, wässriger Lösung scheidet es sich in schönen, glänzenden Nadeln oder Prismen ab, die Krystallwasser enthalten, beim Trocknen auf dem Wasserbade rasch verwitern und im wasserfreien Zustande sich von 160° ab dunkler färben und bei 163°—164° unter Zersetzung schmelzen.

1. 0,2282 Grm. wasserhaltiges Salz hinterliessen 0,0624 Grm. Pt.
2. 0,5063 Grm. verloren in 4 Tagen über Schwefelsäure 0,0279 Grm.
3. 0,4661 Grm. verloren in 3 Stunden bei 105°—107° 0,0269 Grm.

	Berechnet für (C ₉ H ₁₁ N.HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O:		Gefunden:	
		1.	2.	3.
Pt	27,33	27,34 %	—	—
H ₂ O	5,06	—	5,51	5,77 %

0,2020 Grm., bei 105° getrocknet, hinterliessen 0,0581 Grm. Pt.

	Ber. f. (C ₉ H ₁₁ N.HCl) ₂ PtCl ₄ :	Gefunden:
Pt	28,79	28,76 %.

Das Goldsalz, C₉H₁₁N.HCl + AuCl₃, fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung der Base in Salzsäure als gelber Niederschlag von feinen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit

erfüllen; es ist in Wasser schwer löslich, leichter und ohne Zersetzung in Alkohol; die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt. Beim Umkrystallisiren aus ziemlich viel Salzsäure enthaltendem Wasser schmilzt es zum Theil unter Wasser beim Erwärmen, löst sich dann bei stärkerem Erhitzen auf und krystallisirt aus der noch heissen Lösung in schönen, glänzenden, sehr dünnen Krystallblättern, die aus breiten, aneinander gereihten Nadeln bestehen, wodurch die Krystalle ein gestreiftes und zackiges Aussehen bieten.

Das Goldsalz zersetzt sich allmählich, auch in stark salzsaurer Lösung unter Grünfärbung und Abscheidung von metallischem Gold. Auch das trockne Salz färbt sich beim Liegen am Licht und an der Luft, wenn auch sehr allmählich, grün, riecht nach Base, erleidet also offenbar Zersetzung und lässt sich demnach auf die Dauer nicht aufbewahren. Es schmilzt bei 135° — 137° .

0,2129 Grm. hinterliessen 0,0886 Grm. Au.

Ber. f. $C_9H_{11}N.HCl + AuCl_3$:		Gefunden:
Au	41,58	41,61 %

Das Quecksilbersalz, $C_9H_{11}N.HCl + 3HgCl_2$, ist in reinem Wasser schwer löslich, leichter in Salzsäure enthaltendem und, wie bereits erwähnt, besonders geeignet zur Reindarstellung der Base. Es krystallisirt aus der wässrigen, salzsäurehaltigen Lösung in feinen, langen, glänzenden Nadeln, die oft die ganze Flüssigkeit erfüllen. Schmelzp. 144° — 145° .

1. 0,2820 Grm. gaben 0,1156 Grm. CO_2 und 0,0496 Grm. H_2O .
2. 0,3692 Grm. gaben 0,1502 Grm. CO_2 und 0,0522 Grm. H_2O .

Berechnet für		Gefunden:	
$C_9H_{11}N.HCl + 3HgCl_2$:		1.	2.
C	11,00	11,17	11,07 %
H	1,22	1,95	1,57 „.

Das Pikrat fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung der Base in Salzsäure in kleinen, gelben Nadeln aus. Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden, gelben Nadeln; es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, ebenso in Alkohol. Bei 177° schmilzt es zu einem rothgelben Oel, anscheinend ohne Zersetzung.

Die Reductionsprodukte dieser Base, das Isobutylpyridin und das Isobutylpiperidin sollen Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.