

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Über den Nachweis von Pyridinbasen in dem Teer der
Kohle von Messel bei Darmstadt**

Meyer, Oswald

1893

[urn:nbn:de:bsz:31-274437](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274437)

III, 26

Meyer, Oswald
(1893)

(T.H. 2097)

47.

7

471.
7

dt

471

Über den Nachweis
 von
Pyridinbasen
 in dem
Teer der Kohle von Messel bei Darmstadt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des naturwissenschaftlichen Diploms
 für technische Chemie

einer

Hochlöblichen naturwissenschaftlichen Prüfungskommission
 der Technischen Hochschule Karlsruhe

vorgelegt von

Oswald Meyer
 aus Glindenberg

1947. S. 145

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben
 1893.



T. 26

Zill

Bibl, Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften



Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Seiner hohen Majestät
Königlichen Majestät

in Dankbarkeit



von Verlangen

Vorliegende Arbeit, die ich einer Hohen naturwissenschaftlichen Prüfungskommission als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofrats Professor Dr. C. Engler.

Da es nur dem hülfreichen Entgegenkommen des Herrn Geheimen Hofrats zu danken ist, dass diese in ihren Einzelheiten so schwierige Aufgabe gelöst wurde, so ist es mir Pflicht und wahres Bedürfnis meinem hochverehrten Lehrer für die mir durch Rat und That erwiesene Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Professor Dr. P. Friedländer erlaube ich mir für den steten Beistand und für das warme Interesse, das er für die Arbeit zeigte, gebührend zu danken.

Ebenso sage ich dem Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. A. Knop für die bereitwillige Unterstützung bei den krystallographischen Arbeiten meinen herzlichsten Dank.

Vorliegende Arbeit ist ein dankbares
Ergebnis der sorgfältigen Arbeit des
Verfassers, der sich durch die
Zusammenarbeit der Herren Professoren
Dr. G. Kopp

Die vorliegende Arbeit ist ein dankbares
Ergebnis der sorgfältigen Arbeit des
Verfassers, der sich durch die
Zusammenarbeit der Herren Professoren
Dr. G. Kopp

Die vorliegende Arbeit ist ein dankbares
Ergebnis der sorgfältigen Arbeit des
Verfassers, der sich durch die
Zusammenarbeit der Herren Professoren
Dr. G. Kopp

Die vorliegende Arbeit ist ein dankbares
Ergebnis der sorgfältigen Arbeit des
Verfassers, der sich durch die
Zusammenarbeit der Herren Professoren
Dr. G. Kopp

Wenn organische Körper unter Luftabschluss erhitzt, d. h. trocken destilliert werden, so erleiden sie durch die Einwirkung der Wärme die mannigfaltigsten Veränderungen. Im allgemeinen sind dieselben von der Art, dass der ursprüngliche Körper zersetzt wird, wie es z. B. beim Erhitzen von Säuren oder Alkaloiden der Fall ist. In besonderen Fällen sind jedoch die Wirkungen der Wärme auf organische Substanzen den erst erwähnten geradezu entgegengesetzt, insofern nämlich auch viele Verbindungen aus ihren Bestandteilen aufgebaut werden können; das zeigen namentlich die bereits in stattlicher Anzahl ausgeführten pyrogenen Synthesen. Der Verlauf dieser Prozesse bei der höheren Temperatur ist indessen selten so einfach, dass die Natur des Vorganges leicht erkannt werden kann. Sehr viel komplizierter gestalten sich erst die Verhältnisse, wenn Körper unbekannter Konstitution, wie Cellulose, Holz oder Kohlen der trocknen Destillation unterworfen werden. Es entstehen dann gewöhnlich eine Anzahl sowohl fester, flüssiger als gasförmiger Verbindungen, deren Isolierung Sache des Chemikers ist. Ein eingehendes Studium ihrer Natur ist dann das einzige Mittel, welches den Schlüssel zur Aufklärung jener Vorgänge liefert.

Eine bescheidene Aufgabe in ersterer Hinsicht zu lösen sollte auch der vorliegenden Arbeit sein.

Allgemeiner Teil.

Die trockne Destillation organisierter Körper ergibt stets vier Hauptprodukte:

- 1) Gase,
- 2) wässriges Destillat,
- 3) öliges Destillat (Teer),
- 4) Destillationsrückstand (Pech).

Von diesen soll jedoch nur der Teer einer kurzen Betrachtung unterzogen werden, da gerade dieser in bezug auf Ausgangsmaterial seine Zusammensetzung am meisten ändert.

Die Teere pflegt man je nach ihrer Herkunft in folgende Haupttypen zu unterscheiden:

- 1) Holzteer,
- 2) Torfteer,
- 3) Braunkohlenteer,
- 4) Steinkohlenteer,
- 5) Teer aus bituminösem Schiefer.

Eine oberflächliche Betrachtung ihrer Bestandteile zeigt, dass die charakteristischen Bestandteile des Teers aus Torf, Braunkohlen und bituminösem Schiefer hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe, des Holzteers die Phenole und Derivate derselben, des Steinkohlenteers die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind.

Neben diesen Hauptbestandteilen kommt indess stets eine grosse Menge von anderen Körpern vor und die Verhältnisse werden noch viel komplizierter dadurch, dass die einzelnen Körper durch die Wirkung der Hitze teils in andere Körper derselben Serie, teils in Verbindungen aus ganz anderen Serien über-

gehen. Man hat es deshalb in der Hand, aus ein und demselben Ausgangsmaterial durch Einhaltung bestimmter Temperaturen Teere von ganz verschiedener Zusammensetzung zu erzeugen. Im allgemeinen gilt nach Lunge¹⁾ folgendes: Wenn die Temperatur eine relativ niedrige ist, so entstehen in den Kohlenwasserstoffen vorwiegend die der Paraffinreihe von der Formel C_nH_{2n+2} , ferner der Athylen- und Acetylenreihe. Daneben kommen allerdings stets auch sauerstoffhaltige Benzolderivate (Phenole) vor; vorwiegend aber treten noch kompliziertere Phenole auf, in denen noch fette Gruppen (Methyl) teils im Benzolkern, teils im Hydroxyl den Wasserstoff ersetzend, wie z. B. Kresol $C_6H_4CH_3OH$, Guajakol $C_6H_4 \cdot OH \cdot OCH_3$, Kreosol $C_6H_3(CH_3)(OH)O \cdot CH_3$ u. a. Die flüssigen Produkte wiegen hier überhaupt vor und unter den wässrigen Produkten zeigt sich namentlich Essigsäure, also auch wieder ein Fettkörper. Permanente Gase werden natürlich stets entwickelt aber in relativ geringer Menge.

War im entgegengesetzten Fall die Destillationstemperatur sehr hoch, so treten ganz andere Molekulargruppierungen ein. Während die Glieder der Olefin- und Acetylenreihe noch immer mehr oder weniger auftreten, verschwinden die Körper der Paraffinreihe fast ganz, indem auf der einen Seite weit kohlenstoffreichere, auf der anderen Seite wasserstoffreichere Verbindungen aus ihnen entstehen. Die letzteren treten fast sämtlich als permanente Gase auf; Methan und freier Wasserstoff kommen daher in dem so erzeugten Gase als Hauptbestandteile vor und vermehren dessen Quantität höchst wesentlich. Der dadurch disponibel werdende Kohlenstoff wird zum teil im freien Zustande schon in den Retorten

¹⁾ Lunge, Industrie des Steinkohlenteers.

selbst abgelagert und tritt dann in sehr kompakter, graphitähnlicher Form auf. Ein anderer Teil des Kohlenstoffs aber wird zur Bildung kohlenstoffreicher, aromatischer Verbindungen verwendet; dabei treten auch stets durch die Wirkung der Hitze weitere Molekularkondensationen ein, gewöhnlich unter Wasserstoff austritt, wodurch Verbindungen von hohem Molekulargewicht, namentlich Naphtalin, Anthracen, Phenanthecen, Chrysen etc. entstehen.

Der nie fehlende Sauerstoff muss auch hier zur Bildung von Phenolen führen, aber es kommt hier mehr das eigentliche Phenol C_6H_5OH vor, während Kresol und die übrigen Homologen mehr zurücktreten und die Dioxybenzole, sowie ihre methylierten Derivate ganz verschwinden.

Zur Demonstrierung des Gesagten sei ein Destillationsversuch mit Zwickauer Glanzkohle angeführt, die ganz verschiedene Produkte ergab, je nachdem sie in einer Retorte langsam zur Rotgluht erhitzt (a), oder aus einer glühenden Retorte rasch destilliert wurde (b).

	a	b
Koks	60,0 %	50,0 %
Wasser	10,7 „	7,7 „
Teer	12,0 „	10,0 „
Gase und Verluste	17,1 „	32,1 „
	<hr/> 99,8 %	<hr/> 99,8 %

Der Teer von a bestand aus Photogen, Solaröl, Schmieröl, Paraffin und Kreosot, der von b aus Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthraceen (jedenfalls neben schweren, dem Solaröl und Schmieröl entsprechenden Ölen) und viel Kreosot.

Auch die stickstoffhaltigen Bestandteile erscheinen in verschiedener Form, je nachdem bei hoher oder niedriger Temperatur destilliert wurde. Im ersteren

Fall sollen mehr Anilin und Amine der Fettreihe (Methyl-, Äthyl- und Propylamin), im zweiten Fall mehr Basen der Pyridinreihe (Pyridin, Pikolin und Lutidin) entstehen. Genauere Untersuchungen hierüber scheinen jedoch noch zu fehlen.

Die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien ist natürlich von wesentlichem Einfluss auf die Zusammensetzung des Teers. So geben nach Lunge unter sonst gleichen Bedingungen Kohlen von Newcastle einen an Naphtalin und Anthraceen reichen, solche von Wigan einen an Benzol und Phenol reichen Teer. Von den deutschen Kohlen giebt die schlesische viel wertvollere Teere als die westphälische. Neben Paraffinen giebt Bogheadkohle vorwiegend Toluol und Naphtalin, aber sehr wenig Benzol und Anthraceen.

Eine spezielle Untersuchung von Bunte¹⁾ bezieht sich auf den Einfluss der Qualität der Kohle auf die Menge des bei der Destillation erzeugten Gases, Teers und Ammoniaks. Diese Kohlen wurden in einer gewöhnlichen Gasretorte mit spezieller Kondensationsvorrichtung für Experimentalzwecke destilliert:

Herkunft der Kohle	Totalzusammensetzung					Zusammensetzung d. organ. Substanz		
	C	H	0+N+S	Wasser	Asche	C	H	0+N+S
Westphalen(Consolidation)	78,94	5,22	7,59	1,64	6,62	86,04	5,69	8,27
Saar (Heinitz I)	77,18	4,97	9,27	2,00	6,48	84,44	5,43	10,13
Böhmen (Thurn u. Taxis)	71,97	5,36	10,18	5,61	6,88	82,25	6,12	11,64
Sachsen (Zwickau)	68,75	4,91	11,05	7,79	7,50	81,16	5,80	13,04
Böhm.Cannelkohle(Pilsen)	67,41	5,98	8,87	3,33	14,43	81,95	7,27	10,78

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung. 1886.

Die Kohlen ergaben folgende Produkte:

Herkunft	Gas					Temperatur der Retorten	Teer kg	Gaswasser kg	Verlust kg
	Koks kg	kg	cbm	Cubikfuss gr 1	Leuchtkraft in Kerzen				
Westphalen .	71,4	16,95	30,33	11 899	11,15	1360—1385 °	4,09	4,44	3,12
Saar	68,3	17,71	30,18	11 835	10,27	1205—1290 °	5,33	6,90	1,76
Böhmen	63,3	18,52	28,47	10 221	10,20	1240—1350 °	5,79	9,06	3,33
Zwickau	62,7	15,81	25,46	9 140	10,59	1180—1240 °	5,22	11,89	4,38
Böhm. Cannel	56,3	25,72	30,38	11 916	18,17	1180—1350 °	8,81	6,45	2,72

Diese Resultate sind bestätigt worden durch die noch ausgedehnteren Versuche, welche die Pariser Gesellschaft ¹⁾ in den Jahren 1874—1884 mit 59 Kohlenarten im Grossen hat anstellen lassen.

Der daraus gezogene Schluss war: Je grösser der Sauerstoffgehalt der Kohle, um so grösser ist die Menge des Teers und Ammoniakwassers, auch die des in der Rohkohle enthaltenen hygroskopischen Wassers, dagegen vermindert sich mit zunehmendem Sauerstoffgehalt die Ausbeute an Kohle und Gas.

Die folgende Tabelle möge die Ausbeute des Teers, Koks, Teerwassers und der Gase aus Ausgangsmaterialien von grundverschiedener Herkunft veranschaulichen, sie entstammt dem Schädler'schen Werke: Technologie der Fossilien.

¹⁾ Dingler's Journ. 262, S. 141.

100 Teile liefern		Teer	Koks	Teer- wasser	Gase und Verlust
Torf	Coburg	9,23	41,66	31,41	17,70
	Domme	9,09	35,31	40,00	15,60
	Zürich	5,40	25,00	52,00	17,00
	Rostokina (Russland)	8,35	35,81	32,24	20,60
	Botrop	3,82	28,50	53,00	14,68
	Celle	5,54	33,65	37,53	23,30
Braun- kohle	Neuenhaus	8,17	40,60	43,33	7,90
	Cassel	5,00	36,25	42,50	16,25
	Harbke	4,23	30,10	50,00	15,67
	Frankenhausen	5,57	50,36	26,47	17,60
	Aschersleben	12,00	61,46	21,14	15,40
	Stockheim b Düren	6,24	36,26	49,58	9,92
	Münden	2,92	31,39	50,00	15,69
Stein- kohle	Oberschlesien	6,30	63,34	8,50	20,80
	Niederschlesien	7,20	66,18	6,42	18,15
	Saarbrücken	6,20	67,15	6,53	17,12
	Westphalen	5,50	68,00	5,50	18,15
	Zwickau	9,23	57,10	9,23	23,17
	Anzien und Alons	6,73	75,46	6,73	10,50
Boghead- kohle	Rochsoles	32,80	22,50	10,10	34,60
	Bathgates	34,12	21,89	8,36	35,63
	Torbankills	32,00	26,25	9,75	32,00
Bitum. Schiefer	Westerwald	10,85	58,68	9,23	21,24
	Bielefeld	4,90	59,85	9,00	16,25
	Provinz Sachsen	9,00	70,27	6,53	13,44
	Voigtstedt	7,20	69,90	8,40	14,50
	Meissen	10,50	64,10	10,00	15,40
	Teplitz	8,45	70,48	7,68	13,42

Praktische Schwierigkeiten machen leider eine quantitative Analyse des Teers bis ins Detail unmöglich und ich kann deshalb nur eine Tabelle anführen, welche das ungefähre Vorhandensein gewisser Gruppen von Körpern wiedergeben soll:

Teer von	Englischer Kohle	Westphälischer Kohle	Oberschlesischer Kohle	Niederschlesisch. Kohle
Spec. Gew.	1,140	1,130	1,135	1,135
	spec. Gew. ‰	spec. Gew. ‰	spec. Gew. ‰	spec. Gew. ‰
Leichte Öle . . .	0,870 7,15	0,865 6,23	0,860 7,42	0,860 5,89
Mittel Öle. . . .	0,910 8,42	— 24,82	0,895 6,62	0,900 7,95
Schwere Öle . .	1,050 2,58	1,005 1,15	1,035 21,50	1,012 22,00
Naphtalin	— 2,14	— —	— 3,40	— 4,12
Anthracen	— 0,45	— 61,20	— 0,62	— 0,53
Pech (Asphalt) .	— 50,92	—	— 54,23	— 52,61
Ammoniakwasser	— 3,58	—	— 4,11	— 5,00
Verlust	— 1,51	—	— 2,11	— 1,90

Technisches.

Die technische Verarbeitung des Teers ist noch keine sehr alte, wengleich der Teer schon lange bekannt war.

Die ersten, welche denselben seiner selbst willen darstellten, scheinen John Joachim Becher und Henry Serle gewesen zu sein; wenigstens deutet daraufhin ein Patent, welches sie im Jahre 1661 nahmen, es lautet: „A new way of making pitsch and tarre out of pit coale, never before found out or used by any other“.

Dieses Patent ist insofern interessant, als es nur von der Herstellung des Pechs und Teers aus Steinkohle handelt, ohne dass es auf die Gewinnung des Leuchtgases abgesehen war. Erst viel später, im Jahre 1737 machte Clayton darauf aufmerksam, dass neben Koks und Teer auch brennbare Gase bei der trocknen Destillation entstehen. Es dauerte dann nicht mehr lange, so lernte man in dem Koks einen für metallurgische Zwecke äusserst wertvollen Körper kennen und seitdem erhält man schon den Teer als Nebenprodukt der Kokereien. Seine Gegenwart machte sich aber erst wirklich und zwar mehr als angenehm bemerkbar, als man anfang die brennbaren Produkte zu Beleuchtungszwecken fabrikmässig herzustellen. — Seine erste Verwendung fand der Teer hie und da zur Imprägnierung von Holz, welche Anwendung indess allein nicht genügte, um die immer mehr und mehr sich häufenden Quantitäten der bald vergrösserten und vermehrten Leuchtgas-

fabriken zu beseitigen. Es musste deshalb ein Mittel zu seiner Entfernung gefunden werden.

Brönnner aus Frankfurt a/M. gelang es dann durch Destillation des Teeres ein leichtes Öl daraus abzuscheiden, das unter dem Namen „Fleckwasser“ in den Handel kam; auch gewann derselbe bereits wasserhaltiges Kreosot auf eben dieselbe Weise; zugleich war aber auch das rüständige schwere Öl zum Imprägnieren geeigneter als der nicht destillierte Teer und somit waren die ersten Anfänge zur technischen Verwertung des Steinkohlenteers gemacht. Jedoch genügten diese Absatzquellen bei weitem nicht um die enormen Mengen Teer der rapid wachsenden Leuchtgasindustrie zu beseitigen und man war vielerorts genötigt sich dieses lästigen Nebenproduktes durch Verbrennen zu entledigen.

Anders schon gestalteten sich die Verhältnisse, als A. W. v. Hofmann 1845 das Benzol darin entdeckte, dem dann durch die Untersuchungen von Mansfield sogar noch einige Homologe beigefügt werden konnten. Durch diese Entdeckungen wurde der Teer zum Ausgangsprodukt einer Industrie, die heute für die Wissenschaft von grosser Bedeutung ist.

Von ganz besonderer Wirkung auf die Entwicklung der Teerindustrie war die Herstellung des ersten Anilinfarbstoffes Mauvein durch Perkin im Jahre 1856, woraus sich in rascher Folge eine grosse Zahl von Anilinfarbstoffen und der gewaltige Zweig der ganzen Teerfarbenindustrie entwickelte. Der Teer, der bis dahin ein lästiges Nebenprodukt war, wurde nun zu einem begehrten Handelsartikel. Von ganz besonderem Interesse war dann später die künstliche Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen durch Gräbe und Liebermann, womit die Synthese natürlicher Farbstoffe und anderer Körper aus Teer inauguriert wurde.

Aber auch die anderen Teere fanden ihre Beachtung. Im Jahre 1830 entdeckte Reichenbach in den Produkten der trocknen Destillation des Holzes das Paraffin, welcher Körper später auch in dem Torf-, Braunkohlen und Blätterschieferteer nachgewiesen wurde. Bei der Wichtigkeit dieses Produktes ist es begreiflich, dass man bald Mittel und Wege fand, dasselbe in grossen Massen aus den verschiedenen Teeren abzuscheiden. Welche ungeheure Bedeutung die Industrie heute schon erlangt hat, zeigt die Thatsache, dass die Firma: Youngs Paraffine Light and Mineral Oil Company in Glasgow im Jahre 1885 500 000 t bituminösen Schiefers verarbeitete; die Teerschweelereien der Provinz Sachsen destillierten 12 365 252 Hl. Braunkohlen, welche 57 631 702 kg Teer lieferten.

Ich glaube, dass es angebracht ist, der technischen Verarbeitung des Teers kurz zu gedenken.

Der Teer, wie er durch Schweelen von Torf, Schiefer oder Braunkohle in eigens dazu eingerichteten Cylindern gewonnen wird, ist von kaffeebrauner Farbe, besitzt meist eine alkalische, in wenigen Fällen eine saure Reaktion und zeichnet sich durch einen durchdringenden und charakteristischen Teergeruch aus. Beim längeren Verweilen an der Luft geht die hellbraune Farbe durch Sauerstoffaufnahme in eine dunkelbraune, zuweilen sogar schwarzbraune über. — Die Verarbeitung des Teers beginnt mit der Entwässerung, welche in sogenannten Dekantirständern durch Wasserdampf bewerkstelligt wird. Der so entwässerte Teer wird dann in eisernen Destillierblasen destilliert. Die übergehenden Produkte werden mit Natronlauge gewaschen, um Phenole und holzessigsäure, unangenehm riechende Stoffe zu binden. Nachdem ferner das unangegriffene Öl von der Ätznatronlösung durch Dekantieren getrennt und gewaschen ist, folgt eine Behandlung mit Schwefel-

säure, welche die basischen Bestandteile (Pyridin- und Chinolinbasen) aufnimmt. Das Gemisch wird abermals getrennt und wiederholt gewaschen und einer Rektifikation unterworfen. — Die hierbei übergehenden Öle werden nach ihren spez. Gewichten in Photogen und Solaröl getrennt, oder bis zum spez. Gewicht 0,833 gemischt als deutsches Petroleum in den Handel gebracht. Die nun folgenden Öle erstarren in der Kälte, sie werden besonders aufgefangen und behufs Krystallisation in kalte Räume gestellt. Das Paraffin krystallisiert alsbald in glänzenden Blättchen aus, dann wird das darüber stehende Öl abgezogen und dieses kann abermals durch künstliche oder Winterkälte zur Krystallisation gebracht werden; das nun zurückbleibende Öl wird je nach seinem spez. Gewicht nochmals destilliert oder kommt als Paraffinöl oder Schmiermittel in den Handel. Die weitere Reinigung des Paraffins besteht im wesentlichen in einer chemischen Waschung und einer darauf folgenden Destillation und Krystallisation oder lediglich aus einer Krystallisation, das erhaltene Produkt führt den Namen Rohparaffin. Letzteres wird durch hydraulische Pressen von den noch anhaftenden Ölen befreit, abermals chemisch gewaschen, umkrystallisiert, gebleicht und schliesslich in Kuchen gegossen; in solcher Form bildet es das Material zur Kerzenfabrikation.

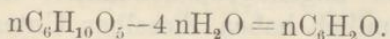
Ein wunder Punkt in der Paraffinindustrie ist die sogenannte Reinigungsschwefelsäure. Häufig entledigt man sich ihrer, wo es angeht durch Weglaufenlassen oder verbrennt sie ungeachtet ihrer Bestandteile und gewinnt nur die schweflige Säure.

Seitdem aber die Pyridinbasen zur Denaturierung des Spiritus verwendet werden und seit man bestrebt ist die Pyridin- und Chinolinbasen für die Herstellung organischer Farben nutzbar zu machen, und

da ferner, dank den unermüdlichen, wissenschaftlichen Forschungen, sie einst Ausgangsprodukte für künstliche Heilmittel werden könnten, wird mit der Zeit die jetzige Vertilgungsmethode einer besseren technischen Verarbeitung platzmachen müssen. So liegt vielleicht die Zeit nicht fern, dass aus der lästigen Reinigungssäure, wie einst aus dem stinkenden Teer ein viel begehrtes Handelsprodukt werden wird.

Ansichten über die Bildung des Teers und seiner Bestandteile.

Die äusserst komplizierten und mannigfaltigen Verhältnisse, welche für den Verlauf des Prozesses der trocknen Destillation von Einfluss sind, haben es bisher unmöglich gemacht eine Theorie über die Bildung des Teers aufzustellen. — Ein Versuch in dieser Hinsicht ist indessen von E. Mills¹⁾ unternommen. Derselbe geht von der Ansicht aus, dass der Verwandlungsprozess von Cellulose $nC_6H_{10}O_5$ in Kohle im wesentlichen eine Wasserentziehung sei; danach sollte z. B. der durch Erhitzung von Holz ohne Druck entstehende Rückstand die Zusammensetzung nC_6H_2O haben:

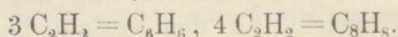


Diese Theorie steht jedoch mit den Erfahrungen zu sehr im Widerspruch, als dass sie auf Anerkennung Anspruch machen könnte.

Viel mehr Wahrscheinlichkeit haben die gleichzeitigen Ansichten über die Bildung gewisser Bestandteile des Teers für sich, da sie die Erfahrung zur

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1885. 325.

Grundlage haben. Vor allem haben die Anschauungen Berthelot's die grösste Bedeutung, da gerade diese dazu geeignet erscheinen die Vorgänge der chemischen Prozesse bei höherer Temperatur aufzuhellen. Berthelot¹⁾ fand, dass beim Erhitzen von Acetylen in einer gebogenen Röhre über Quecksilber bis zum Erweichungspunkte des Glases, neben einer Anzahl in geringer Menge entstehenden Nebenprodukte, eine bedeutende Menge von Benzol, Styrol, Naphtalin, Reten etc. sich bildet. Derselbe Versuch bei einer höheren Temperatur angestellt ergab andere Resultate, es zerfiel das Acetylen vollständig in seine Elemente. Auf Grund solcher Versuche sieht dieser Chemiker das Benzol geradezu als Triacetylen, das Styrol als Tetracetylen etc. an:



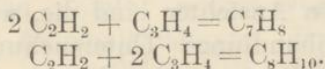
Welche Spekulationen jene Resultate gestatteten, mögen seine eigenen Worte zeigen²⁾: „Diese Untersuchungen hatten mich nämlich einerseits dazu geführt, gewisse, durch die Theorie vorausgesehene, aber bis jetzt in dem Steinkohlenteer noch nicht beobachtet gewesene Kohlenwasserstoffe zu erkennen, wie das Styrolen und das Naphtalinhydrür, andererseits musste ich auf's neue die Darstellung gewisser bestrittener Kohlenwasserstoffe untersuchen, wie des Cymens, oder ungenügend bekannter, wie des Anthracens. Endlich haben dieselben Untersuchungen mich dahin gebracht, bis jetzt unbekannte Kohlenwasserstoffe zu entdecken, wie das Fluoren und namentlich das Acenaphten, welches von dem Gesichtspunkte betrachtet, grosse Wichtigkeit besitzt, wie auch auf Grund davon, dass es auch synthetisch durch die Vereinigung des Naphtalins und des

¹⁾ Compt. rend. 62. 905. 947.

²⁾ Ann. d. Chem. Pharm. Supplem. V. 1367.

Athylens darstellbar ist.“ Im Laufe der Arbeit teilt er thatsächlich die Isolierung folgender Körper aus dem Steinkohlenteer mit: Styrolen $C_{16}H_8$, Cymen $C_{20}H_{14}$, Naphthalinhydroür $C_{20}H_{10}$, Fluoren, Acenaphten $C_{24}H_{10}$, Anthracen' $C_{24}H_{10}$. Diese günstigen Resultate erlauben eine Verallgemeinerung der Theorie, worüber sich Berthelot folgendermassen äussert: „Es ist klar, dass die Reaktionen, welche zwischen dem Benzol und dem Äthylen stattfinden, die Typen einer Menge ähnlicher (Verbindungen) Reaktionen sind, welche zuerst zwischen diesen nämlichen erzeugenden Kohlenwasserstoffen und den ersten Umwandlungsprodukten derselben, wie dem Styrolen, dem Naphthalin, dem Phenol, dem Anthraceen, dem Chrysen etc. statt haben, und dann zwischen diesen neuen Kohlenwasserstoffen selbst, welche zwei zu zwei, drei zu drei etc. einwirken. Eine unbestimmte Zahl bestimmter Kohlenwasserstoffe entstehen successive durch diese methodische Verkettung der notwendigen Reaktionen.“

Ein anderer Forscher O. Jakobsen¹⁾ geht einen Schritt weiter, indem er ausser dem Acetylen auch dem nächsten Homologen, dem Allylen, eine bedeutende Rolle zuschreibt; so soll Xylol und Toluol nach folgendem Schema entstehen:



Diese allerdings nur hypothetisch aufgestellte Bildungsweise erklärt jedoch sehr gut, dass 1) die im Teer vorkommenden Methylbenzole die Reihe der Triderivate nicht überschreiten, 2) dass auch von den drei möglichen Trimethylbenzolen nur Mesitylen und Pseudocumul enthalten sind, dass dagegen 3) alle drei Stylole im Teer vorkommen.

¹⁾ Ber. 1877. 853.

Wenn nun allerdings das Allylen noch nicht im Steinkohlenteer aufgefunden worden ist, so sei dies nach Jakobsen der leichten Kondensierbarkeit dieses Körpers einerseits, und seiner schweren Nachweisbarkeit in Gegenwart des Acetylens zuzuschreiben. Seitdem nun aber durch E. Schulze¹⁾ auch Tetramethylbenzole entdeckt worden sind, kann Jakobsen's Theorie nicht mehr unbeschränkte Geltung haben.

Von hohem Interesse sind ferner die im Teer vorkommenden stickstoffhaltigen Bestandteile, da einerseits ihr quantitatives Vorwalten oder Zurücktreten für einige Teere charakteristisch ist, z. B. für Steinkohlenteer, andererseits aber werden sie vielleicht auch auf die Natur ihres Ursprunges einen Rückschluss gestatten.

Verhältnismässig einfach lässt sich die Bildung der in den Teeren und insbesondere den Schiefer- und Tierölen vorkommenden Nitrile erklären, sie werden einfach aus Ammoniak und Fettsäuren bei höherer Temperatur entstehen, was ja auch die diesbezüglichen Versuche von Weidel und Ciamician²⁾ bewiesen haben. Weit schwieriger indess gestaltet sich die Frage nach der Entstehung der Pyridin- und Chinolinbasen. Die ersten und wohl bis heute allein angenommenen Ansichten sind die, welche Bayer³⁾ in seiner Abhandlung: Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe, ausgesprochen hat. Er sagt dort: „Das Vorhandensein der Pikolinbasen im Dippel'schen Öl und in den Destillationsprodukten des Cinchonins weist daraufhin, dass in den tierischen Substanzen und in den Alkaloiden

¹⁾ Ber. 1885. 3032. Ann. Chem. Pharm. 227. 143.

²⁾ Ber. 1880. 65.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 1870. B. I. 281.

Gruppen enthalten sein müssen, die in einer nahen Beziehung zu ihnen stehen.“ Diese Substanz war nach seiner Meinung das Glyzerin, und er unternahm deshalb eine künstliche Nachahmung des Prozesses der trocknen Destillation durch Erhitzen von Akroleinammoniak, was ihm denn auch gelang. Die erhaltene Base war mit dem Tierölpikolin vollkommen identisch. Höhere Homologe waren jedoch nicht vorhanden. Zur näheren Aufklärung der Entstehung oben genannter Base sagt er am Schluss der Arbeit: „Da das Akroleinammoniak beim Erhitzen Pikolin giebt, so ist auch anzunehmen, dass auch Akroleindämpfe und Ammoniak beim Zusammentreffen in hoher Temperatur diese Base erzeugen. Diese Bedingung ist nun erfüllt, wenn fetthaltige tierische Materialien trocken destilliert werden und es kann daher ein Teil des Pikolins im Dippel'schen Öl einen solchen Ursprung haben. Der grösste Teil der Knochenölbases stammt aber jedenfalls von der leimgebenden Substanz selbst her, die für sich destilliert beträchtliche Mengen davon liefert.“

Mit letzterer Bemerkung dürften indess die Resultate von H. Weidel und Ciamician¹⁾ schwer in Einklang zu bringen sein. Sie destillierten fettfreien Knochenleim in Retorten, welche allmählich bis zur dunklen Rotglut erhitzt wurden. Es entwichen zuerst Ammoniakdämpfe, dann destillierte eine wässrige, ölige Flüssigkeit, schliesslich eine dicke, braungelbe, im Kühlrohr erstarrende Masse, welche sich als Pyrokoll zu erkennen gab. Die öligen Destillationsreprodukte in Pyrrol, Homopyrrol zerlegt werden. Ausser den Pyrrolen waren in geringer Menge in diesen Ölen aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Das wässrige Destillat enthielt

¹⁾ B. XIII. 65.

Methylamin und Butylamin, hingegen keine nachweisbaren Mengen Pyridin oder dessen Homologe. Infolge dieses Versuches und seiner Resultate denken sich letztgenannte Chemiker die Pyridinhomologen entstanden aus Akrolein und den Aminen der Fettreihe nach dem Schema der Bayer'schen Reaktion.

Trotz dieser einleuchtenden Erklärungsweise ist es nicht ausgeschlossen, dass die höheren Basen aus anderen Reaktionen hervorgehen. So wird man vielleicht gewissen Diaminen eine Rolle zuschreiben müssen, denn dass diese in der That Pyridinderivate liefern können zeigen die Synthesen des Pyridins aus Pentamethyldiamin und des β -Pikolins aus Trimethyldiamin, welche letztere in neuester Zeit Ladenburg und Sieber¹⁾ ausgeführt haben. Die Entstehungsweise nach dem Schema dieser Synthesen ist von hohem Interesse, als ja verschiedene Diamine aus der Eiweissfäulnis hervorgehen und unter ihnen neben anderen sogar Pentamethyldiamin²⁾ nachgewiesen worden ist. Die Diamine können also dann ihrerseits durch Verwesung eiweisshaltiger Substanzen entstanden sein, was ja bei der Bildung des bituminösen Schiefers speziell die Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Zur Geschichte der Pyridinbasen³⁾.

Die Geschichte der Pyridinbasen reicht verhältnismässig weit zurück. Die ersten Spuren derselben findet man in einer Arbeit⁴⁾: „Über das Ver-

¹⁾ Ber. 1891. 23. 2688. 2727.

²⁾ Ber. 1891. 19. 2585.

³⁾ Hesekei, Pyridinbasen.

⁴⁾ Poggendorf, Ann. 8. 253.

halten der organischen Körper in höheren Temperaturen“, welche Unverdorben im Jahre 1826 veröffentlicht hatte. Er bemerkt am Anfang seines Berichtes: „Bei allen Destillationen von organischen Körpern finden sich: a) flüchtige Basen, die einen eigentümlichen Geruch besitzen und ölig sind, b) nicht flüchtige Basen, die gefärbt sind und sich nicht im Wasser auflösen, diese jedoch nur in den Destillaten aus solchen Körpern, die Stickstoff in ihrer Mischung enthalten u. s. w.“ Ferner heisst es: „Bei trockner Destillation geben Leim, Muskelfleisch, Knochen, Haare, Käse dieselben Produkte und diese finden sich alle in dem *Oleum animale foetidum*.“ Letzteres hatte dann genannter Forscher zum Ausgangsprodukt seiner Untersuchungen gemacht. Dem Öl wurden mittels Schwefelsäure gewisse Bestandteile entzogen und diese über Kupferoxyd destilliert. Dabei zeigt das Destillat eine Base, die er wegen ihres eigentümlichen Geruches *Odorin* nannte. Bei ferneren Versuchen mit dem tierischen Öl konnte er durch partielle Destillation aus dem *Odorin*¹⁾ ein Destillat, das er je nach seiner Mischbarkeit mit Wasser in verschiedene Teile teilte, drei weitere Basen: *Animin*, *Olanin* (von *Oleum animale*) und *Ammolin* erhalten. Aus dieser Art der Gewinnung und zumal aus den eingehend beschriebenen Eigenschaften der genannten Körper ergibt sich unzweifelhaft, dass Unverdorben bereits Basen der Pyridinreihe in den Händen gehabt hat, die allerdings weit davon entfernt waren einheitliche Substanzen zu sein. Dieser Hinweis Unverdorben's auf eine neue Klasse von Körpern hatte indessen genügt, andere Chemiker zu ähnlichen Untersuchungen zu veranlassen.

¹⁾ Poggendorf, Ann. 11. 89.

Ähnliche Körper erhielt denn auch Runge¹⁾ im Jahre 1834, wie aus seiner Arbeit: „Über einige Produkte der Steinkohlenteerdestillation“ hervorgeht. Die sechs von ihm isolierten Körper waren: Karbolsäure oder Kohlenölsäure, Rohölsäure oder Rosaölsäure, Brunolsäure, ferner drei Basen: Kyanol oder Blauöl, Pyrrol oder Rotöl, Leukol oder Weissöl. Nach Runge unternahm A. W. v. Hofmann²⁾ eine „chemische Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlenteer“. Letzterer Forscher erkannte, dass das Kyanol sowohl mit dem bereits von Fritsche³⁾ aus Indigo, als auch mit dem von Zinin⁴⁾ auf eigentümliche Weise erhaltene Benzidam identisch sei, und es stellte sich ferner das Leukol als übereinstimmend mit dem Chinoilin oder Chinolein heraus, welches Gerhardt⁵⁾ durch Destillation von Chinin, Chinchonin und Strychnin mit Ätzkali erhalten hatte.

Mit der Absicht die dritte der oben genannten Basen zu isolieren unternahm nun Anderson⁶⁾ eine weitere Arbeit, die zur endgültigen Isolierung einer nahezu reinen Verbindung dieser Reihe führte; es war vielleicht dieselbe Base, die auch A. W. v. Hofmann bei seinen Arbeiten bemerkt hatte; denn er sagt: „Das Kyanol, nur durch Destillation geschieden, hat noch nicht den höchsten Grad von Reinheit erlangt, es enthält noch Spuren eines flüchtigen Körpers, welcher ihm einen höchst penetranten Geruch erteilt.“ Anderson gelang es, diese Base, für welche er den Namen Pikolin vorschlägt, in grösseren Mengen zu erhalten und sie durch Herstellung verschiedener

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 1834. 31. 5.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 1843. 37. 76.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. (1841—1843) 20. S. 443. 27. S. 153.

⁴⁾ Journ. f. pr. Chem. (1842—1845) 27. S. 149. 36. S. 98.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 1842. 42. S. 310. 44. S. 279.

⁶⁾ Transact. of the royal. Soc. 1849. XVI. S. 123. 463.

Salze genauer zu charakterisieren. Am Schluss seiner jahrelang fortgesetzten Untersuchungen bemerkt er, dass die Destillation der Steinkohlen von der Bildung etwa 20 verschiedener Substanzen begleitet sei: „unter denen Repräsentanten fast aller Klassen der chemischen Verbindungen sich finden, und die schon deswegen ein erhöhtes Interesse in Anspruch nehmen, als gerade unter den bisher gewonnenen sich solche finden, die man in organischen Körpern antrifft und welche die grösste Analogie mit den Produkten der Lebenskraft zeigen.“

Derselbe Forscher unternahm 1849 eine Arbeit¹⁾ über die Zersetzungsprodukte der fettfreien Leimsubstanz, unter denen er Anilin und Pikolin neben einer eigentümlichen Base, Petinin genannt, entdeckte. Um letztere in grösseren Menge zu erhalten, benutzte er das bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins im grossen aus Knochen gewonnene Öl (Bone oil), welches ihm von dem wahren Oleum cornu cervi nicht verschieden zu sein schien. Er fand darin zunächst das gesuchte Petinin, ferner Pyrrol und auch wieder das Pikolin und zwar in beträchtlicherer Menge, als im Steinkohlenteeröl. Dieser Umstand veranlasste ihn zur Wiederholung seiner Forschungen in viel grösserem Massstabe²⁾. Die erhofften Resultate blieben nicht aus; nach sorgfältiger Vorbereitung des Materiales konnte er folgende Körper isolieren: Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Propylamin, welches letzteres er als identisch mit dem schon früher entdeckten Petinin erkannte. Aber noch mehr. Bei der näheren Untersuchung der Pikolinfraktion gelang es ihm mit Überwindung grosser Schwierigkeiten zwei neue Körper zu entdecken; er nannte den

¹⁾ Ann. 1851. 70. S. 32.

²⁾ Ann. 1851. 81. S. 94.

niedrig siedenden Teil Pyridin den höher siedenden Lutidin. Er selbst bemerkt aber: „Ich habe diese Basis noch nicht genauer untersucht, da die bei der Untersuchung der folgenden Basis (Lutidin) beobachteten Erscheinungen hinlänglich zeigen, dass bei aller Übereinstimmung des Salzes mit der Theorie doch der Reindarstellung der Basis selbst viele Schwierigkeiten im Wege stehen.

In dem dritten Teil¹⁾ seiner Untersuchungen hatte er abermals das Glück ein weiteres Homologe der Pyridinreihe, das Collidin vom Siedepunkt 180° isolieren zu können. Bei Anderson finden wir auch die erste Andeutung über die Natur dieser neuen Klasse von Verbindungen; er sagt: „Es scheint hier nach, als wenn das Dippel'sche Öl zwei Reihen von Basen enthalte, von denen die einen dem Ammoniak homolog sind, während die anderen diesem Öl eigentümlich und unter sich homolog sind. Letztere sind merkwürdig durch ihre Isomerie mit der Reihe, von welcher das Anilin der Typus bildet. Wir haben nämlich:

Pyridin C_5H_5N ,

Picolin C_6H_7N Anilin,

Lutidin C_7H_9N Toluidin,

Collidin $C_8H_{11}N$ Xylidin,

und es ist wahrscheinlich, dass die in dem Dippel'schen Öle vorkommende Reihe hiermit nicht geschlossen ist, da ich gefunden habe, dass die Basen mit höheren Siedepunkten in ihren Platinsalzen eine konstante Abnahme des Prozentgehaltes bemerken lassen. Es ist bei dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung nicht möglich sich eine Ansicht über die Konstitution und die Beziehungen dieser letzteren

¹⁾ Ann. 1885. 94. S. 358.

isohomologen Reihen zu einander zu bilden; die zunächst liegende Erklärung würde vielleicht die sein, dass man annehmen könnte, die neuen Basen seien Imid- oder Nitrilbasen, wodurch der Unterschied derselben von der Anilinreihe, welche wir als Amidbasen kennen, verständlich würde.“ Zum Zweck der Ermittlung, welches die rationelle Konstitution des Pyridins, Pikolins und Collidins sei, untersuchte Anderson die Einwirkung des Jodäthyls auf diese Basen. Dieses Verhalten gegen Jodäthyl zeigte, dass das Pikolin und die homologen Basen zu den sogenannten Nitrilbasen gehören, sofern sie nur noch ein weiteres Molekül Äthyl aufnehmen könnten, ohne dass sie zu flüchtigen Körpern, den sogenannten Ammoniumbasen wurden. Auf grund theoretischer Betrachtungen kommt er endgültig zu dem Entschluss, dass das Pyridin und seine Homologen zu einer ganz neuen Klasse von Basen gehören.

Der nächste, der nach Anderson's Forschungen die Basen der Pyridinreihe als Produkte bei seinen Untersuchungen erhielt, war Greville Williams¹⁾. In seinem Berichte: „Über die durch die trockne Destillation des bituminösen Schiefers von Dorsetshire erhaltenen flüchtigen Basen“ teilt er zunächst mit, dass er sämtliche bisher in der Pyridinreihe bekannte Basen in den genannten Produkten gefunden habe und dass es ihm sogar geglückt sei ein weiteres Homologe zu isolieren; er nannte es wegen seiner geringen Flüchtigkeit Parvolin, es entsprach dem Cumidin der isomeren Anilinreihe.

Greville Williams²⁾ unternahm ferner eine Arbeit, um die Identität des von Anderson im Knochenöl gefundenen Leukolins mit dem aus Chin-

¹⁾ J. B. 1854. 492. Journ. f. pr. Chem. LXII. 467.

²⁾ J. B. 1855. 548. Journ. f. pr. Chem. LXVI. 334.

chonin erhaltenen nachzuweisen. Er erhielt aus Chinchonin sieben Basen, welche theils der Anilin-, Pyridin-, theils der Leukolinreihe angehörten und die eingehende Untersuchung zeigte, dass die Leukoline verschiedener Herkunft vollkommen übereinstimmten.

Die Reihe der Pyridinbasen war indessen mit dem Parvolin noch keinesweg abgeschlossen, wie Greville Williams in seiner ersten Abhandlung vermutet hatte. Das zeigte insbesondere die folgende Arbeit von G. Thenins¹⁾: „Über einige neue Basen des Steinkohlenteers.“ Die Rohbasen wurden durch fraktionierte Destillation getrennt und die hergestellten Platinchloriddoppelsalze analysiert. Es wurden erhalten:

	Siedepunkt.
1) Pyridin	115 °
2) Pikolin	134 °
3) Lutidin	154 °
4) Kollidin	170 °
5) Parvolin	188 °
6) neue Base	211 °
7) „ „	230 °
8) „ „	251 °

Die Base 6 nannte Thenins wegen ihres lederähnlichen Geruches Corridin, Base 7, wegen der Eigenschaft ihrer meisten Salze, sich an der Luft rot zu färben Rubidin, 8 gab er ihrer grünlichen Färbung halber den Namen Viridin. Damit scheint die Reihe der in den trocknen Destillationsprodukten vorkommenden Basen ein Ende erreicht zu haben, wenigstens ist bis heute von einer höheren Base nichts bekannt geworden.

Nicht minder interessant ist es, diejenigen Arbeiten zu verfolgen, in denen die Pyridinbasen in anderen

¹⁾ J. B. 1861. S. 500.

Produkten nachgewiesen wurden und diese seien deshalb hier kurz angeführt. A. H. Church und Owen¹⁾ untersuchten die Torfteere. Der grösste Teil ihrer erhaltenen Rohbasen siedete unter 100°, in welchem sie eine vermeintliche neue Base, das sogenannte Cespitin entdeckten. In dem übrigen Teil fanden sie Pyridin, Pikolin, Lutidin, Collidin.

G. Krämer und Pinner²⁾ fanden kleine Mengen Pikolinbasen in dem durch Rektifikation des Rohspiritus erhaltenen Vorlaufes.

H. Vohl und Eulenburg³⁾ erkannten sämtliche Pyridinbasen vom Anfangsglied bis zum Rubidin mit Sicherheit als Bestandteile des Tabackrauches.

Selbst in den Produkten der Schizomyceten-gärung entdeckte A. Fitz⁴⁾ eine Pyridinbase.

H. Ost⁵⁾ isolierte aus dem rohen Ammoniak (Gaswasser) Pyridin.

Endlich wurden geringe Quantitäten Pyridin im Anylalkohol von Hailinger⁶⁾ gefunden.

Inzwischen wurden vielfach Versuche unternommen, welche eine künstliche Darstellung dieser interessanten Körper zum Zweck hatten; ihre Erfolge blieben nicht aus.

Zum ersten Male erhielt A. Beyer⁶⁾ künstlich durch Erhitzen von Aldehydammoniak eine neue Aldehydin genannte Base der Pyridinreihe, die er aber später⁷⁾ als mit Collidin identisch erkannte.

¹⁾ J. B. 1860. S. 359.

²⁾ Ber. 1870. III. 75.

³⁾ Arch. Pharm. (2) 147. 130–167.

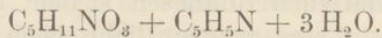
⁴⁾ Ber. 1877. 276.

⁵⁾ Journ. f. pr. Chem. 1883. N. F. 28. 271.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 1867. Suppl. V. 94.

⁷⁾ J. B. 1869. 707.

Das Anfangsglied Pyridin stellten Chapman und Smith¹⁾ her durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf vollkommen trocknes Amylnitrat:



Dass auch Akroleinammoniak in hoher Temperatur ösige basische Produkte liefere, beobachteten zuerst Hübner und Genth²⁾; eine genauere Untersuchung dieser Produkte durch Bayer hatte die Entdeckung zweier isomerer Pikoline zur Folge.

Im Laufe der Zeit erfolgten sehr viele synthetische Bildungsweisen, die aber alle darin fehlgeschlugen, dass sie eine Herstellung der fraglichen Körper in grossen Mengen nicht gestatteten.

Das Interesse, welches man bis dahin diesen Körpern entgegengebracht hatte, wurde noch wesentlich gesteigert, als man erkannt hatte, dass im Pflanzenkörper sich gewisse Stoffe finden, aus denen man Pyridinderivate erhalten konnte.

So machte Huber³⁾ zuerst die Bemerkung, dass aus Nikotin durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Amidosäure $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ entsteht und dass aus dieser letzteren durch Destillation mit Kalk eine in Wasser lösliche Base $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhalten werden kann.

Dieser Versuch wurde durch Weidel⁴⁾ wiederholt, er erhielt dieselbe Säure, er nannte sie Nikotinsäure und bekam aus dieser durch Destillation mit Ätzkali Pyridin.

Zu derselben Zeit fanden Mayer und Wright⁵⁾, dass Hydrochlorate von Monomorphinabkömmlingen,

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 1868. Suppl. B. 6. 329.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 1860. 114. 45.

³⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 1860. 141. 271.

⁴⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 1873. 165. 328.

⁵⁾ Ber. 1873. VI. 829.

allmählich auf 150–160° erhitzt, zerfallen und mit Kalihydrat destilliert, kleine Mengen von Methylamin und Pyridin geben.

Später oxydierte Weidel¹⁾ ein anderes Alkaloid, das Chinchonin mittels Salpetersäure und erhielt als Oxydationsprodukte: Cinchoninsäure, Cinchomeronsäure, Oxycinchomeronsäure und Chinolinsäure. Der inchomeronsaure Kalk gab bei der Destillation Pyridin.

Auch Chinin und andere Alkaloide von W. Ramsay und J. Dobbie²⁾, demselben Oxydationsverfahren unterworfen, lieferten eine Dikarbopyridinsäure, die ebenfalls bei höherer Temperatur neben Kohlensäure Pyridin ergab.

Ferner entdeckte Ladenburg³⁾ in seiner Arbeit über die synthetische Darstellung des Atropins einen nahen Zusammenhang des Tropicidins mit dem Collidin einerseits und dem Coniin andererseits.

In gleicher Weise lieferte Piperidin durch Oxydation Pyridin, was Königs⁴⁾ zuerst zeigte.

Somit war der bereits von Anderson geahnte Zusammenhang der Pyridinbasen mit den Produkten der organischen Lebenskraft durch viele mühevollen Untersuchungen dargethan, aber erst die in aller neuester Zeit erfolgten Synthesen des Coniins durch Ladenburg⁵⁾ und des Pseudoconhydrins durch Engler⁶⁾ und Bauer führten diese Untersuchungen ihrem erstrebten Endziele entgegen.

Bevor ich nun zu den neueren Abhandlungen über Pyridinbasen übergehe, halte ich es für zweck-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 1874. 173. 76.

²⁾ Ber. 1878. XI. 324.

³⁾ Ber. 1879. XII. 94. (234).

⁴⁾ Ber. XII. 2341.

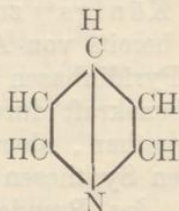
⁵⁾ Ber. XIX. 2584.

⁶⁾ Ber. 1891. 2530.

mässig, kurz diejenigen Arbeiten zu berühren, welche für die Konstitution jener Körper ausschlaggebend waren.

Dewar¹⁾ folgerte aus dem Verhalten der Pyridindikarbonsäuren, dass dem Pyridin eine ähnliche Konstitution wie dem Benzol zukommen müsse. Danach sollte ebenso wie Benzol aus Acetylen auch Pyridin aus Acetylen und Blausäure entstehen. In der That will W. Ramsay²⁾ bei dem dies bezüglichen Versuche kleine Mengen von Pyridin erhalten haben. Indessen ist in letzter Zeit dieses Resultat angezweifelt worden; welche Folgen das negative Ergebnis für die Konstitution des Pyridins haben wird, bleibt abzuwarten.

Auf Grund von Oxydationsversuchen mit β -Äthylbenzochinolin gelangt C. Riedel³⁾ zu Konstitutionsformeln für Chinolin und Acridin und wendet wegen der Analogie allerdings „mit allem Vorbehalt“ eine ähnliche Formel für Pyridin an:



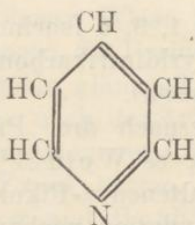
Ladenburg⁴⁾ glaubt indess wegen des Verlaufs der Synthese des p -Äthylpyridins aus dem Jodäthyladditionsprodukt der Dewar'schen Formel die grössere Wahrscheinlichkeit beilegen zu müssen:

¹⁾ Compt. rend. 1887. 87. I. 612. Zeitschrift f. Chem. 1871. 116.

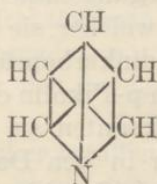
²⁾ Phil. Mag. 1877. (5) 4. 24.

³⁾ Ber. 1883. 16. 1612.

⁴⁾ Ber. 1883. 16. 2059.



Endlich sei noch der neuesten Ansicht Bayer's¹⁾ gedacht, welcher im Pyridinkern eine centrale Bindung der Affinitäten annimmt, welche Ansicht namentlich durch das Verhalten der isomeren sogenannten Pyridone gerechtfertigt erscheint:



Diese durch wissenschaftliche Spekulation aufgestellten Pyridinformeln dienen weiteren Forschungen als Wegweiser in die Isomerieverhältnisse welche zum ersten Male eingehender von Zd. H. Skraup²⁾ untersucht wurden. Er stellte folgende Reihen von Pyridinderivaten auf:

Die Stelle des Stickstoffatoms mit 1 bezeichnet ist:

- 1, 2 α -Pikolin, Pikolinsäure,
 - 1, 3 β -Pikolin Nikotinsäure,
 - 1, 4 Lepidin (aus Cinchonin) p-Pyridinkarbonsäure,
- ferner
- 1, 2, 3 Chinolinsäure,
 - 1, 2, 4 Lutidinsäure,
 - 1, 3, 4 Cinchomeronsäure,

¹⁾ Ber. 1891.

²⁾ Mh. 80. 800.

- 1, 3, 5 oder 1, 3, 6 Isocinchomeronsäure,
 1, 2, 3, 4 Pyridintrikarbonsäure (aus China-
 basen).

Es musste hiernach drei Pikoline geben und thatsächlich gelang es Weidel¹⁾ in dem bis dahin für einheitlich gehaltenen α -Pikolin ein zweites, das β -Pikolin durch Oxydation nachzuweisen; ein drittes vermutete er in Bayer's Verbindung, die aus Akoleinammoniak dargestellt wurde. Einige Jahre später untersuchten H. Goldschmidt und E. J. Constam²⁾, welche von den theoretisch möglichen Pikolinen und Lutidinen sich im Steinkohlenteer vorfänden. Ihr Ausgangsmaterial war die Teereinigungssäure, aus welcher sie α -Pikolin und durch Oxydation eine p-Pyridinkarbonsäure erhielten, letztere musste also aus einem p-Pikolin entstanden sein. Bei dieser Gelegenheit erkannten sie auch das früher von Chürch und Owen in den Destillationsprodukten des Torfes nachgewiene Cespitin als eine Verbindung von Pyridin mit Wasser.

Es folgten darauf von Ladenburg zwei Veröffentlichungen: „Über ein synthetisch hergestelltes Lutidin³⁾“ und „Über synthetische Pyridin- und Piperidinbasen“. Er bekam beim Erhitzen von Pyridinpropyljodür ein Propylpyridin vom Siedepunkt 162 ° und ein anderes vom Siedepunkt 173 bis 175 °, von denen das erstere der α -Reihe, das andere der p-Reihe angehörte, wie spätere Oxydationsversuche zeigten.

Nach diesem selbigen Schema der Synthese erhielten Ladenburg und Schrader⁴⁾ zwei isomere Isopropylpyridine.

¹⁾ Ber. 1879. XII. 1289.

²⁾ Ber. 1883. 16. 2976.

³⁾ Ber. 1883. 16. 1410. 2059.

⁴⁾ Ber. 1884. 17. 771.

Bei allen in dieser Weise in grosser Anzahl ausgeführten Synthesen der Pyridin homologen haben sich die Pyridin formeln glänzend bewährt.

Es erübrigt nun noch der Arbeiten zu gedenken, welche die Isolierung isomerer Pikoline und Lutidine aus Teerölen zum Zweck hatten.

A. Ladenburg und Roth¹⁾ untersuchten die im künstlichen Pikolin (herstammend aus Tieröl) vorkommenden Pyridinbasen. Sie führten das zunächst isolierte α -Pikolin durch Reduktion in das Pipekolin über und reinigten dieses durch Herstellung der Thiokarbaminsäureverbindung. Die beiden anderen Homologen: β -Pikolin und $\alpha\alpha$, Lutidin trennten sie durch fraktionierte Krystallisation ihrer Quecksilberchloriddoppelsalze. Quantitativ trat das β -Pikolin gegenüber den beiden anderen wesentlich zurück.

Dieselben Chemiker veröffentlichten bald nachher eine zweite Arbeit²⁾, in welcher die Entdeckung neuer Lutidine mitgeteilt wurde. Die zunächst durch fraktionierte Destillation getrennten Rohbasen wurden mit Quecksilberchlorid versetzt; es fielen dann unter ganz bestimmten, schwer einzuhaltenden Verhältnissen weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 125° aus. Die aus diesem Salz durch Ätznatron freigemachte siedete bei $156-157^{\circ}$; sie besass einen Geruch nach frisch geschnittenen Gurken. Die Oxydation ergab eine Dikarbonsäure, die mit der von Böttinger³⁾ erhaltenen identisch war. Die trockne Destillation dieser Säure ist für ihre Natur charakteristisch, wobei sie in Kohlensäure und p-Pyridinkarbonsäure zerfällt. Im übrigen zeigte sie vollkommene Über-

¹⁾ Ber. 1884. 17. 1121.

²⁾ Ber. 1885. 18. 913.

³⁾ Ber. XIV. 68.

einstimmung mit der von Hantsch synthetisch erhaltenen Säure. Aus der Fraktion 174—176° wurde durch Platinchlorid ein neues drittes Lutidin abgetrennt. Die regenerierte Base siedete bei 174 bis 176°¹⁾ und besass den charakteristischen Geruch der Lutidine, der jedoch weniger penetrant war. Seine Löslichkeit war im warmen Wasser geringer als im kalten. Permanganat äusserte bei der Oxydation eine derartige Wirkung, dass keine Oxydationsprodukte erhalten werden konnten.

Auch über die höheren Homologen, die schon früher aus verschiedenen Produkten isoliert waren, erschienen wiederholte Arbeiten. Weidel und Pick²⁾ unterwarfen die höheren Fraktionen des animalischen Teers einer eingehenden Untersuchung. Auf umständlichem Wege reinigten sie die Fraktionen 170—180° durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Oxydation des Anilins mittels Kaliumbichromat, Verjagen des gebildeten Chinons und der Amine, der Fettsäuren durch Wasserdampf und Befreiung der abgeschiedenen Basen von pyrolartigen Körpern durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure. Die nun regenerierten Basen siedeten in ihrer Hauptmenge zwischen 170 und 180°. Die weitere Trennung in die Einzelindividuen geschah durch mühsame fraktionierte Krystallisation der Platindoppelsalze. Die Resultate waren: Ein bei 162—167° siedendes Lutidin, ein Gemisch von Lutidin und Collidin vom Siedepunkt 173—178° und eine völlig neue Base α -Methyläthylpyridin vom Siedepunkt 177,8°.

¹⁾ Ber. 78. 1590.

²⁾ Ber. 1880. 13. 2421.

Über die in dem Teer des Messeler Schiefer enthaltenen Pyridinbasen.

Der Gegenstand meiner eignen Untersuchung war im Anschluss an die vorstehend besprochenen Arbeiten die Untersuchung der basischen Stoffe, welche in dem bei trockner Destillation der Kohle von Messel (bei Darmstadt) erhaltenem Teer entstanden sind.

Der Freundlichkeit des Herrn Dr. Spiegel, dem ich an dieser Stelle auch meinen Dank für die Lieferung des Rohmaterials zur vorliegenden Arbeit ausspreche, verdanke ich eine kurze Mitteilung über die Verarbeitung des Messeler Schiefers, die ich hier einfügen will.

Das Unternehmen, „Gewerkschaft Messel“ befasst sich mit der bergmännischen Ausbeutung eines am nördlichen Fusse des Odenwalds gelegenen Lagers von bituminösem Schiefertone (auch Braunkohle genannt) und der fabrikmässigen Verarbeitung des geförderten Materials durch trockne Destillation auf Mineralöle und Paraffin. Zur Gewinnung reiner Handelswaare werden die neben den Ölen und dem Paraffin entstandenen Körper durch auf einander folgende Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Natronlauge aus den Rohölen entfernt. Die Säure beseitigt ausser pyrrolartigen Körpern und stark ungesättigten Kohlenwasserstoffen auch Basen, die beim Verdünnen der durch

Aufnahme der Fremdkörper teerartig gewordenen Säure in Lösung bleiben, mit Alkali abgeschieden und durch Destillation im Dampfstrom gewonnen werden können.

Die Entstehung der Basen aus dem Bitumen erklärt sich aus dessen Stickstoffgehalt und dieser wieder aus dem teilweise tierischen Ursprung desselben, der in dem Vorhandensein von unversteinerten Knochenresten seinen Ausdruck findet.

Das Rohmaterial.

Das zu meinen Versuchen verwante Rohmaterial stellte den aus der Reinigungsschwefelsäure abgeschiedenen basischen Teil der durch trockne Destillation von bituminösem Schiefer erhaltenen Rohöle dar; ein teeriges Öl von übelriechendem intensiven Pyridingeruch. Um dasselbe zunächst von den teerigen Verunreinigungen, Kohlenwasserstoffen und Pyrrolen nach Möglichkeit zu befreien wurde dasselbe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst unter Vermeidung zu grosser Temperaturerhöhung und darauf in einem eigens dazu eingerichteten Apparat ein kräftiger Wasserdampfstrom hindurch getrieben; es gingen hierbei minimale Quantitäten eines in Säure unlöslichen Öles über. Nach Wechselung der Vorlage wurde die Destillation auf Zusatz von festem Ätznatron bis zur vollständigen Austreibung der Pyridinbasen beendet. Im Destillat war dann ein im Wasser suspendiertes, aber wasserhelles Öl enthalten, welches durch festes Ätznatron vollends abgeschieden, mittelst Scheidetrichter getrennt und durch erneuten Zusatz von Ätzkali gehörig getrocknet wurde. Die erhaltene Menge 1080 gr = 60 % von angewandten Rohmaterial.

Verarbeitung der Öle auf die einzelnen Basen.

Versuchsweise wurde eine vorläufige Trennung durch partielle Zersetzung der schwefelsauren Lösung mittels Natronlauge vorgenommen. Dieselbe hätte auch glücken können, wenn nicht zuerst die höheren, schweren flüchtigen Basen zersetzt worden wären. Die dadurch im Apparat sich ansammelnde grosse Menge Flüssigkeit machte leider eine Austreibung der übrigen Basen unvollständig.

Ein anderes Mittel, um im Laboratorium die Pyridin homologen zu trennen bieten vielleicht die Pyridinuranate. Die niederen Homologen geben mit Uranylacetat in der Kälte gut aussehende Niederschläge, während die höheren Homologen erst in der Siedhitze reagieren. Jedoch bedarf meine Beobachtung erst einer näheren Prüfung in bezug auf Schärfe der Reaktion.

Ähnliche Wege, welche eine direkte Trennung der Pyridinbasen zum Zweck haben, scheinen noch nicht gefunden zu sein und deswegen musste auch ich das alte mühsame Verfahren der fraktionierten Destillation zur Hülfe nehmen. — Die erste fraktionierte Destillation wurde in einem Rundkolben mit dem Linnemann'schen Dreikugelaufsatz vorgenommen und die Destillate in Abständen von 30 zu 30° gesondert aufgefangen. Die einzelnen Rohfraktionen verteilten sich nach mehrmaliger Wiederholung derselben Operation, wie folgt:

100—130°	=	2,7 %
130—160°	=	42,5 %
160—190°	=	45,0 %
190—230° ca.	=	9,8 %

Die fortgesetzte Destillation mit genanntem Apparat gelang bis zur Einengung der einzelnen Fraktionen auf 10°; letztere zeigten dann bis zu 160° eine wasserhelle Farbe, die höheren hatten schon einen Stich ins Gelbliche, der mit der Höhe derselben in's Grüne und nach längerem Stehen in's Braune überging. Die so erreichte Trennung der Pyridinbasen war nur eine äusserst rohe und musste deshalb im Le Bell-Henninger Apparat weitergetrieben werden, und zwar so lange, bis keine wesentlichen Verschiebungen der Fraktionen mehr stattfanden. Die Anteile bis etwa 160° wurden ca. 15–20 mal, die höheren weniger oft destilliert. Die Gewichte derselben stellten sich nun folgendermassen heraus:

Fraktion von bis	gr
— 100° =	— „
100–120° =	12,4 „
120–125° =	6,0 „
125–130° =	49,7 „
130–135° =	13,5 „
135–140° =	15,0 „
140–145° =	114,5 „
145–150° =	97,0 „
150–155° =	55,0 „
155–160° =	117,0 „
160–165° =	20,2 „
165–170° =	45,0 „
170–175° =	78,0 „
175–180° =	28,0 „
180–185° =	34,7 „
185–190° =	28,0 „
190–195° =	14,4 „
195–200° =	14,5 „
200–210° =	36,4 „

Fraktion von	bis	gr
210—220 °	=	32,4 „
220—230 °	=	13,5 „
230—245 °	=	10,5 „

Bei mehreren Fraktionen, welche besonders reichlich vertreten waren, habe ich die Destillate in Abständen von 2 zu 2 ° aufgefangen, was sich jedoch im weiteren Verlauf der Arbeit als nutzlos erwies.

Nachdem ich die fraktionierte Destillation soweit getrieben hatte, konnte ich zur Reindarstellung der einzelnen Basen übergehen; dieses erreichte ich mit Hilfe ihrer Quecksilberchloriddoppelsalze, wobei mir die im litterarischen Teil zuletzt angeführten Arbeiten in ihren Hauptmomenten als Richtschnur dienten.

Isolierung des Pyridins.

Es wurde hierzu die Fraktion von 110—125 ° verwendet, welche mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure unter Vermeidung zu grosser Temperaturerhöhung gelöst und zu einer heiss gesättigten, überschüssigen Quecksilberchloridlösung hinzugesetzt. Nach langsamem Auskrystallisieren zeigte sich, dass das leicht erkennbare charakteristische Pikolindoppelsalz in Form breiter Blätter im grossen Überschuss vorhanden war. Indessen gelang es mir einige von den mit ausgefallenen derben Nadeln mechanisch auszulesen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt des Pyridindoppelsalzes zeigten. Da eine versuchte Reinigung des ganzen ausgefallenen Doppelsalzes gänzlich mislang, blieb mir nichts anderes übrig, als den ganzen mittels Ätznatron zu regenerieren und durch Oxydation mittelst Permanganat das Pikolin

zu zerstören. Nach vollendeter Oxydation erhielt ich beim Übertreiben mit Wasserdampf nur Spuren einer Base, die sich durch ihren intensiven Geruch genügend als Pyridin zu erkennen gab. Der Nachweis des Anfangsgliedes der Pyridinreihe wäre trotzdem ein unvollkommener gewesen, wenn diese Quantität nicht hingereicht hätte, um das Platindoppelsalz herzustellen, letzteres waren orangefarbene Kryställchen vom Schmelzpunkt 232° , was mit den Litteraturangaben übereinstimmt. Diese äusserst geringe Quantität des Pyridins kann kaum befremden, da es ja im Wasser sehr leicht löslich ist und infolgedessen zum grössten Teil im Ammoniakwasser vorhanden sein wird, was mir nicht zur Verfügung stand.

Isolierung des α -Pikolins.

Hierzu wurde die Fraktion von $125-130^{\circ}$ verwendet, von welcher ca. 50 gr zur Verfügung standen. 15 gr davon wurden in 20 gr konzentrierter Salzsäure gelöst und diese stark saure Lösung zu einer in der Hitze gesättigten Quecksilberchloridlösung, enthaltend 100 gr HgCl_2 in $1\frac{1}{2}$ l Wasser hinzugeben. Die Fällung geschah deswegen in saurer und konzentrierter Lösung, da ein Vorversuch ergeben hatte, dass das Pikolindoppelsalz sich aus neutralen, verdünnten Lösungen in körnigen Krystallen ausscheidet, die sehr schlecht zu reinigen sind. Beim langsamen Erkalten schied sich dagegen das Doppelsalz aus obiger Lösung in Form von langen, breiten gezackten Blättern aus. Letztere wurden abgesaugt und aus salzsäurehaltigem Wasser mehrere Male umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt war dann fast übereinstimmend mit den Angaben, welche ich bei

synthetisch hergestelltem α -Pikolin¹⁾ vorfand. Nachdem ich auch den übrigen Teil der Rohbase²⁾, wie oben verarbeitet hatte, schritt ich zur Regeneration der freien Base. Zu dem Zweck löste ich die gesamte Quantität des Doppelsalzes in einem Rundkolben vollständig in heissem Wasser und liess konzentrierte Natronlauge aus einem Scheidetrichter langsam zulaufen, während ein gleichzeitig ein-geblasener Wasserdampfstrom die Base übertrieb, die dann durch einen Kühler verdichtet wurde. Beim Zusatz der ersten Tropfen Natronlauge schied sich ein grosser Teil des gelösten Salzes wieder aus und es bedurfte anhaltenden Kochens, um die nun mit Quecksilberoxyd umhüllten Teile vollständig zu zersetzen und damit erheblichen Verlusten vorzubeugen. Schliesslich wurde die ganze Flüssigkeit mit festem Ätznatron versetzt und der Rest der etwa noch gelöst gewesenen Basen ausgetrieben. Das Destillat wurde mit Ätzkali übersättigt, die abgeschiedene wasserhelle Base mittels Scheidetrichter getrennt und behufs scharfer Trocknung mit einigen Stücken festen Ätzkalis mehrere Tage stehen lassen. Bei der Feststellung des Siedepunktes zeigte sich indess, dass ein erheblicher Teil der Base über 128° siedete. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als die ganze Base abermals in das Quecksilberdoppelsalz zu verwandeln. Die Art und Weise des Umkrystallisierens wurde nun jedoch dahin abgeändert, dass ich nur mit ganz kleinen Portionen operierte und unter teilweiser Zuhülfnahme von Alkohol als Lösungsmittel. Die von neuem regenerierte Base siedete bis auf einen geringen Anteil bei 127–128°.

¹⁾ Synthetisch erhältlich aus Uvitoninsäure von Bottinger: Ber. 13. 2034. 14. 69.

²⁾ Aus dem Jodmethylat, Lang: Ber. 18. 3436.

übereinstimmend mit den neuesten Angaben der Litteratur. Zur weiteren Identifizierung dieser Base wurde das Platinchloriddoppelsalz hergestellt, welches in Form orangroter Prismen auskrystallisierte und den ebenfalls richtigen Schmelzpunkt 208° besass. Die Analyse dieses Salzes ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
Pt	32,71	32,98,

Die freie Base ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
C	77,45	77,42
H	7,77	7,52
N	15,37	15,03.

Dampfdichtebestimmung (V. Meyer): angewandte Substanz 0,0814 gr:

$$t = 18,7, \quad b = 740,4, \quad V = 22,5.$$

	Gefunden:	Berechnet:
s	3,13	3,22
Molekülegewicht	90,40	93,00.

Isolierung des $\alpha\alpha$ -Lutidins.

Die zwischen 130 und 140° gelegenen Anteile der Rohbasen stellten sich bei ihrer mikroskopischen Untersuchung der Quecksilberdoppelsalze als ein Gemisch von α - und β -Pikolin und $\alpha\alpha$ -Lutidin heraus und wurden wegen ihrer minimalen Quantität von der Verarbeitung ausgeschlossen.

Von der Fraktion $140-145^{\circ}$, welche in grosser Menge vorhanden war, wurden 30 gr in 35 gr konzentrierter Salzsäure gelöst und zu einer heissen Lösung von 100 gr Quecksilberchlorid in $1\frac{3}{4}$ l Wasser gegeben. Die Fällung musste auch hier aus konzentrierter starksaurer Lösung geschehen, da das

Doppelsalz aus neutralen, verdünnten Lösungen in Form eines körnigen, schwer zu reinigenden Pulvers ausfällt; dessen Schmelzpunkt über 200° liegt und das wahrscheinlich wie das zweite Doppelsalz des α -Pikolins zwei Moleküle HgCl_2 enthält. Es zeigte gut ausgeprägte Krystallformen, die sich um so einfacher gestalteten, je reiner die Lösungsmittel waren, aus denen sie ausfielen. Überhaupt war diese Base am empfindlichsten gegen Veränderung des Lösungsmittels.

Wie ich bei den anderen Salzen mit der Reinheit zu kämpfen hatte, so erschwerten mir hier die vielen Krystallformen die Unterscheidung der verschiedenen Individuen. Je nachdem die Lösung schwach oder stärker sauer, verdünnt oder konzentriert oder mit anderen Basen mehr oder weniger versetzt war, fiel ein und dasselbe Salz aus in Form kurzer Prismen, die zuweilen das Ansehen einer Pilzvegetation hatten, ferner in Form ganz dünner sechsseitiger Blättchen oder als kugelige Krystallaggregate, Nadeln, oder schliesslich als schrotsäge ähnliche, dicke Wachstumsformen. Bei Einhaltung des obigen Konzentrationsgrades konnte ich bei langsamem Auskrystallisieren stets nur zwei deutlich verschiedene Krystallformen unterscheiden, von denen die eine nadelförmig, in stark saurem Wasser leichter löslich war, als die andere blättrige. Sämtliches Ausgefällene wurde daher in stark salzsaurem Wasser heiss gelöst, die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle abfiltriert und das sogenannte Hauptfiltrat behufs weiterer Aufarbeitung aufbewahrt.

¹⁾ Synthetisch erhalten von: Haitinger, Ber. 18. 452.
Hantsch, Ann. 231. 1.
Epstein, Ber. 18. 883. 1744.
Engelmann, Ann. 231. 37.

Nach häufigem Umkrystallisieren der zuletzt erhaltenen Krystalle aus saurem Wasser stieg der Schmelzpunkt derselben bis auf 186° , zeigte also Übereinstimmung mit dem des $\alpha\alpha$ -Lutidins. Als ich jedoch dieselbe Operation statt mit saurem jetzt mit reinem Wasser wiederholte, gelang es mir, den Schmelzpunkt bis auf 192° hinaufzubringen, wo er konstant blieb.

Die Regeneration der reinen Base geschah in derselben Weise wie beim Pikolin. Die scharf getrocknete Base besass im Gegensatz zum Pikolin einen milden eigentümlichen Geruch; ihr Siedepunkt war konstant bei $142,5-143,5^{\circ}$, also ebenfalls übereinstimmend mit den zuverlässigsten Litteraturangaben. Ich erhielt ca. 35 gr.

Das hergestellte Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt hatte die Zusammensetzung:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,20	31,19.

Die Analyse der freien Base ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,50	78,47
H	8,41	8,51
N	13,08	13,32.

Dampfdruckbestimmung (A. W. v. Hofmann):
angewandte Substanz 0,1080 gr:

$$V = 30,02, \quad t = 18,0, \quad b = 78,5, \quad h = 47,2.$$

	Berechnet:	Gefunden:
s	3,71	4,64
Molekulargewicht	107	103.

Isolierung des β -Pikolins.

Nach den bereits oben angedeuteten Beobachtungen war mit dem $\alpha\alpha$ -Lutidindoppelsalz noch ein anderes nadelförmiges ausgefallen, welches voraussichtlich dem β -Pikolin angehörte; es befand sich aber in stark saurer Lösung in dem sogenannten Hauptfiltrat. Ich versuchte daraus durch Neutralisation der überschüssigen Säure das Salz wieder auszufällen, was indessen nicht gelang; eine eventuelle Regeneration war wegen eintretender Verluste der ohnedies schon sparsamen Quantität unratsam, es war daher der einzig übrig bleibende Weg durch Abdampfen das Salz wiederzugewinnen. Die zur Verfügung stehenden $2\frac{1}{2}$ l Flüssigkeit konnten bis auf $\frac{3}{4}$ l eingeengt werden, ohne dass sich beim wiederholten erkaltenlassen Krystalle ausschieden. Bei fortgesetzter Konzentration erstarrte jedoch plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei; welcher filtriert und mit reinem Wasser säurefrei gewaschen wurde. Das so wieder gewonnene Salz konnte nur aus schwach saurem Wasser umkrystallisiert werden, wobei ich dasselbe als derbe lange Nadeln erhielt, deren Schmelzpunkt bei 140° lag, übereinstimmend mit allen Litteraturangaben, jedoch mit Ausnahme der neuesten Arbeit²⁾ über synthetisches β -Pikolin, in welcher derselbe zu 148° angegeben wird.

In der That gelang es mir durch häufiges Umkrystallisieren minimaler Mengen aus reinem Wasser den Schmelzpunkt bis auf 147° und 148° herauf-

¹⁾ Synthetisch erhalten: Ann. 155. 233.

²⁾ Synthetisch erhalten: Ladenburg und Lieber, Ber. 23. 2688. 2727.

zubringen; statt der Nadeln bekam ich aber hierbei breite, zarte, federförmige Gebilde von prachtvollem Glanz. Die letztere Arbeit war indes besonders schwierig, denn das Salz dissoziierte in heissem Wasser und ohne Gegenwart von Säure sehr leicht und schied sich dann als warzenförmige, verfilzte Gebilde aus, deren Schmelzpunkt über 200° lag und die weder gut zu reinigen, noch auf irgend welche Weise in das erstere Salz zurückzuführen waren.

Nachdem ich durch äusserst langwierige und mühevollere Krystallisationen endlich doch eine genügende Quantität erhalten hatte, schritt ich zur Regeneration derselben. Die scharf getrocknete Base besass einen dem α -Pikolin sehr ähnlichen, jedoch weniger intensiven Geruch; ihr Siedepunkt 142° stimmte auf's beste mit dem des synthetisch erhaltenen überein, während die älteren Angaben innerhalb der Grenzen von 140 – 148° schwanken.

Das behufs weiterer Charakterisierung hergestellte Platindoppelsalz fiel in der Kälte als gelber Niederschlag aus, der sich beim Kochen im salzsäurehaltigem Wasser teilweise zersetzte. Das nicht zersetzte Salz schied sich beim Abkühlen in Form orangeroter Prismen aus, die bei 210° unter Zersetzung schmolzen.

Die Analyse zeigte:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,98	33,0.

Eine besonders hergestellte Lösung schied nach langem Stehen kurze dicke Prismen von äusserst einfacher Form aus, die ich einer krystallographischen Messung unterwarf. Es gelang mir zwei Winkel an demselben gut zu bestimmen, die ich im Vergleich mit anderen Messungen anführen will.

Kombinationen: ∞P , $\infty P\infty$, vP .

System: monoklin.

Messungen nach:

	Hjotdahl:	Groth:	
p : p	97° 27,5'	96° 10"	97° 40"
p : c	96° 39,5'	96° 36"	96° 39"

Die Analyse der freien Base ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,42	77,35
H	9,52	7,79
N	15,03	15,08.

γ -Picolin.

Trotz gespanntester Aufmerksamkeit war es mir nicht möglich ein Doppelsalz zu erhalten, welches der γ -Pikolinbase angehörte. Um mich von seiner Abwesenheit zu überzeugen, regenerierte ich alle entsprechenden Filtrate und Krystallfraktionen, in denen es nur enthalten sein konnte. Die getrocknete Base, welche zum grössten Teil bei 152° siedete, unterwarf ich sodann einer Oxydation mittels Permanganat genau nach Vorschrift. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis fast zur schwach sauren Reaktion versetzt und eine konzentrierte Lösung Kupferacetat hinzugegeben. Es fiel ein hellblauer Niederschlag aus, der dem Ansehen nach das Kupfersalz der Nikotinsäure darstellte. Derselbe wurde filtriert, in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff entkupfert. Beim Eindampfen des Filtrats vom Schwefelkupfer erhielt ich kleine Mengen einer Säure, die nahezu den Schmelzpunkt der Nikotinsäure, aber keineswegs den der Isonikotinsäure

zeigten. Dieser Versuch mag vielleicht dazu geeignet sein die Abwesenheit des p-Pikolins zu bestätigen; es wäre das Entgegengesetzte wegen des Verhaltens der Lutidinsäure entschieden zu bezweifeln gewesen. Wenn nun doch der Oxydationsversuch in einer Arbeit¹⁾ als beweisend angesehen wurde, so ist es jedenfalls auffällig, dass dies überhaupt der einzige Fall ist, in welchem p-Pikolin in Destillationsprodukten nachgewiesen wurde.

Isolierung des $\alpha\gamma$ -Lutidins.

Es diene zu diesem Zweck die Fraktion von 155–160°, welche in einer grossen Quantität vorhanden war. Wegen der leichten Löslichkeit dieses Lutidindoppelsalzes in salzsäurehaltigem Wasser musste die Fraktion aus eben saurer Lösung gefällt werden. Zu dem Zweck wurde das Basengemisch bis zur schwach sauren Reaktion in Salzsäure gelöst und die Lösung zu einer heiss gesättigten überschüssigen Quecksilberchloridlösung hinzugegeben. Es fielen dann beim Erkalten lange derbe Nadeln aus, die von kleinen körnigen Krystallen vollständig eingehüllt waren. Die letzteren lösten sich in heissem Wasser sehr schwierig, so dass ich durch häufige fraktionierte Lösung die beiden Krystallarten von einander trennen konnte. Zur vollständigen Reinigung wurden die charakteristischen Nadeln des Lutidinsalzes aus schwach saurem Wasser umkrystallisiert, sie zeigten dann den konstanten Schmelzpunkt 132–133°, während die Litteratur 125–130° angiebt.

¹⁾ Synthetisch wurde $\alpha\gamma$ -Lutidin erhalten von:

Hantsch, Ann. 215. 56.

Hantsch, Ber. 17. 2903. 18. 1744.

Lange, Ber. 18. 3436.

Das Lutidinsalz zeigte die Eigenthümlichkeit unter Wasser zu schmelzen; beim Erkalten der Lösung schied sich das Doppelsalz in Form von Öltröpfchen aus, wodurch sich die Flüssigkeit milchig trübt. Die dann ausgeschiedenen Nadeln wuchsen auf Kosten der Tropfen und die Flüssigkeit wurde wieder klar. Die regenerierte Base zeigte den richtigen Siedepunkt 156 - 157 °.

Das Platinsalz schmolz bei 230 ° unter Zersetzung. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,21	31,17.

Die freie Base war von der Zusammensetzung:

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,50	78,33
H	8,41	8,70
N	13,08	13,02.

Das erwähnte körnige Salz wurde schliesslich auch regeneriert und das Platindoppelsalz der freien Base hergestellt. Der Schmelzpunkt war identisch mit dem des $\alpha\gamma$ -Lutindoppelsalzes, und da auch der Siedepunkt mit der neuen Base übereinstimmt, so dürfte diese Base ebenfalls nur $\alpha\gamma$ -Lutidin gewesen sein.



Die Platinide schmelz bei 230° unter Zuhilfenahme von Wasser zu verdampfen; beim Erhitzen im Vakuum scheidet sich das Platin als schwarze Pulver ab, welches sich im Wasser auflöst. Die dann zurückbleibende Substanz besteht aus Kohlenstoff, Tonerde und die Platinide. Die Platinide werden bei 130° unter Zuhilfenahme von Wasser gelöst. Die Platinide lösen sich in den meisten Säuren.

Die Platinide schmelz bei 230° unter Zuhilfenahme von Wasser zu verdampfen; beim Erhitzen im Vakuum scheidet sich das Platin als schwarze Pulver ab, welches sich im Wasser auflöst. Die dann zurückbleibende Substanz besteht aus Kohlenstoff, Tonerde und die Platinide. Die Platinide werden bei 130° unter Zuhilfenahme von Wasser gelöst. Die Platinide lösen sich in den meisten Säuren.

Die Platinide schmelz bei 230° unter Zuhilfenahme von Wasser zu verdampfen; beim Erhitzen im Vakuum scheidet sich das Platin als schwarze Pulver ab, welches sich im Wasser auflöst. Die dann zurückbleibende Substanz besteht aus Kohlenstoff, Tonerde und die Platinide. Die Platinide werden bei 130° unter Zuhilfenahme von Wasser gelöst. Die Platinide lösen sich in den meisten Säuren.

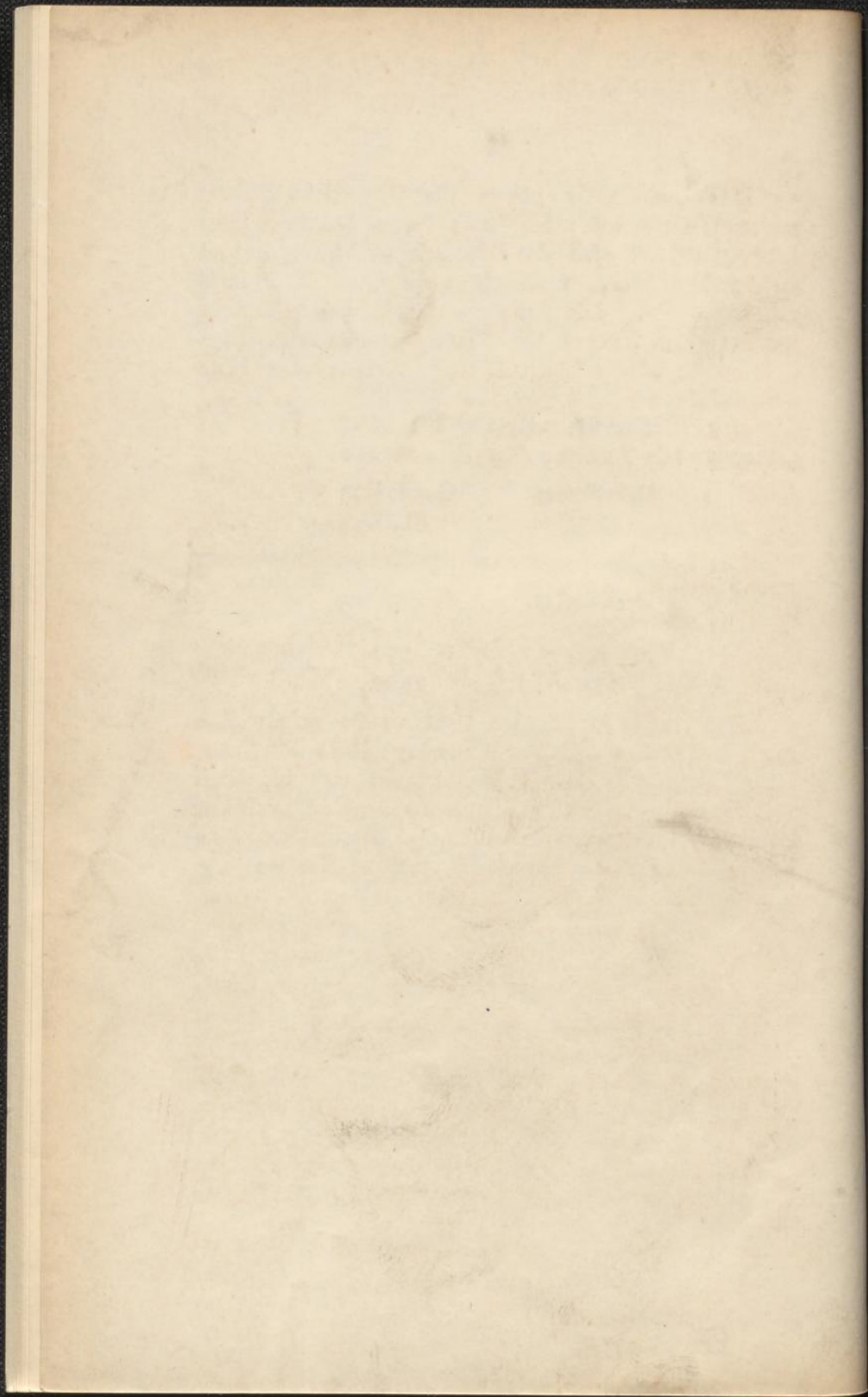
Die Platinide schmelz bei 230° unter Zuhilfenahme von Wasser zu verdampfen; beim Erhitzen im Vakuum scheidet sich das Platin als schwarze Pulver ab, welches sich im Wasser auflöst. Die dann zurückbleibende Substanz besteht aus Kohlenstoff, Tonerde und die Platinide. Die Platinide werden bei 130° unter Zuhilfenahme von Wasser gelöst. Die Platinide lösen sich in den meisten Säuren.

Die Platinide schmelz bei 230° unter Zuhilfenahme von Wasser zu verdampfen; beim Erhitzen im Vakuum scheidet sich das Platin als schwarze Pulver ab, welches sich im Wasser auflöst. Die dann zurückbleibende Substanz besteht aus Kohlenstoff, Tonerde und die Platinide. Die Platinide werden bei 130° unter Zuhilfenahme von Wasser gelöst. Die Platinide lösen sich in den meisten Säuren.

Die Platinide schmelz bei 230° unter Zuhilfenahme von Wasser zu verdampfen; beim Erhitzen im Vakuum scheidet sich das Platin als schwarze Pulver ab, welches sich im Wasser auflöst. Die dann zurückbleibende Substanz besteht aus Kohlenstoff, Tonerde und die Platinide. Die Platinide werden bei 130° unter Zuhilfenahme von Wasser gelöst. Die Platinide lösen sich in den meisten Säuren.

Die Platinide schmelz bei 230° unter Zuhilfenahme von Wasser zu verdampfen; beim Erhitzen im Vakuum scheidet sich das Platin als schwarze Pulver ab, welches sich im Wasser auflöst. Die dann zurückbleibende Substanz besteht aus Kohlenstoff, Tonerde und die Platinide. Die Platinide werden bei 130° unter Zuhilfenahme von Wasser gelöst. Die Platinide lösen sich in den meisten Säuren.

Die Platinide schmelz bei 230° unter Zuhilfenahme von Wasser zu verdampfen; beim Erhitzen im Vakuum scheidet sich das Platin als schwarze Pulver ab, welches sich im Wasser auflöst. Die dann zurückbleibende Substanz besteht aus Kohlenstoff, Tonerde und die Platinide. Die Platinide werden bei 130° unter Zuhilfenahme von Wasser gelöst. Die Platinide lösen sich in den meisten Säuren.





N11< 51972237 090

KIT-Bibliothek

