

239. W. Koenigs: Oxydation des Cinchoninchinolins mittelst Kaliumpermanganat.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 16. Mai.)

Die Hypothese Körner's über die Constitution des Chinolins hat durch die vor Kurzem ausgeführten Synthesen des Chinolins aus Hydrocarbostyryl ¹⁾ und aus Allylanilin ²⁾, welche demnächst ausführlicher mitgetheilt werden sollen, an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Ich bin seit einiger Zeit mit Versuchen beschäftigt, den Benzolring des Chinolins durch Oxydation dieser Base oder des Amidochinolins ³⁾ zu sprengen, in der Absicht, auf diesem Wege zu einer Phtalsäure des Pyridins, einer Pyridendicarbonsäure zu gelangen. Die im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Mittheilung von Hoogewerff und van Dorp ⁴⁾, welche durch Oxydation des Steinkohlentheerchinolins (Lencolins) mittelst übermangansauren Kalis eine Dicarboxypyridensäure erhalten haben und nun auch das Cinchoninchinolin derselben Reaction unterwerfen wollen, veranlasst mich schon jetzt die von mir in letzterer Beziehung erhaltenen Resultate mitzutheilen, wenn dieselben auch noch keineswegs abgeschlossen sind.

Nach einer kurzen Andeutung im Dictionnaire von Wurtz und einer ebenso kurzen Notiz in den *Bulletins de la société chimique de Paris 1872, Bd. 18, S. 257* hat Dewar durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Chinolin Chinolinmonocarbonsäure, deren Kalisalz beim Erhitzen mit Kalk Pyrrol und andere Basen geben soll, und dann noch eine zweite, krystallisirte, nicht genauer untersuchte Säure erhalten. Ausführlicheres habe ich hierüber nicht finden können.

Ich habe Chinolin mit einer Lösung von 7—8 Theilen Kaliumpermanganat in etwa 500 Theilen Wasser bei 40—50° oxydirt, schliesslich zur besseren Abscheidung des Manganoxydhydrats gekocht, das Filtrat eingeengt, mit Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Blei gefällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat mit Barytwasser neutralisirt und heiss filtrirt von einem noch nicht genauer untersuchten, schwer löslichen Barytsalz. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure zersetzt und eingeengt. Es schieden sich gelbe Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle weiss erhalten wurden.

¹⁾ Baeyer, diese Berichte XII, 460.

²⁾ Koenigs, diese Berichte XII, 453.

³⁾ Koenigs, diese Berichte XII, 448.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 747. Dieselben Forscher haben ebenso wie Ramsay und Dobbie vor Kurzem durch Oxydation der Chinaalkaloide mit Kaliumpermanganat verschiedene Carbonsäuren des Pyridins erhalten.

Die Analysen der ersten Darstellung der Säure und ihres neutralen Silbersalzes ergaben Zahlen, welche auf ein Gemenge von Pyridinmono- und -dicarbonsäure stimmen. Bei Analyse einer Säure, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren einer grösseren Menge erhalten worden war, wurde bessere Uebereinstimmung mit der Formel der Dicarboxypyridensäure gefunden. Beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk wurde deutlich der Geruch der Pyridinbasen wahrgenommen. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenvitriollösung die röthlichgelbe Farbe einer Lösung von saurem, chromsauren Kali. Die Säure schmilzt unter Kohlensäureentwicklung, und es sublimirt eine neue Säure, welche die Reaction mit Eisenvitriol nicht mehr zeigt. Die Dicarboxypyridensäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in heissem leichter. Essigsäures Kupfer fällt aus der wässrigen Lösung der Säure lichtblaue, schwer lösliche Flocken, salpetersaures Silber giebt einen flockigen, gelatinösen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim langsamen Erkalten krystallinisch abscheidet. In der Lösung des Barytsalzes bewirkt salpetersaures Silber eine gallertige Fällung, welche beim Erwärmen dichter wird und schwer löslich ist.

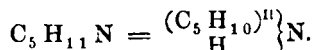
München, 14. Mai 1879.

240. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Piperidins und Pyridins.

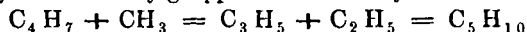
(Aus d. Berliner Univ.-Lab. CCCXCVI: vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

I. Piperidin.

Die Constitution der merkwürdigen, von Cahours aus dem Piperin dargestellten Base, des Piperidins, ist trotz zahlreicher Untersuchungen, welche sich mit diesem Körper beschäftigt haben, noch keineswegs befriedigend aufgeklärt. Man ist in der That nicht über die schon von Cahours festgestellte Thatsache hinausgekommen, dass das Piperidin eine secundäre Base ist:



Die näheren Bestandtheile der Gruppe C_5H_{10} sind noch unermittelt. Der Gedanke lag nahe, dass man es mit einer Association der Crotonyl- und Methylgruppe oder der Allyl- und Aethylgruppe



zu thun haben könnte, und die Leichtigkeit, mit welcher sich die Alkoholgruppen aus den Aminen der aliphatischen Reihe durch Salzsäure in der Form von Chloriden auslösen lassen, gab mir für einen Augenblick Hoffnung, dass sich die Frage auf dem angedeuteten Wege werde zur Entscheidung bringen lassen. Diese Hoffnung ist indessen nicht