

Farbstoff über. Ammoniakalische Silberlösung wird nur sehr langsam reducirt.

Dichlorchinaldin. 10 g *o*-Amidodichlorbenzaldehyd, 20 g Aceton und 15 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1.12) werden am Rückflusskühler erwärmt. Nachdem das überschüssige Aceton abdestillirt worden, kann man das entstandene Chlorchinaldin in Aether aufnehmen. Es ist ein fester Körper von gelblicher Farbe, der sich in Mineralsäuren löst. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung vermischt, giebt die Base ein in feinen Nadeln krystallisirendes Pikrat; das Chromat besitzt hochgelbe Farbe. Schmelzpunkt 46°. Siedet bei 300° unzersetzt.

Erhitzt man Phenylhydrazin (5.4 g) mit Amidodichlorbenzaldehyd (7.8 g) auf 200°, so entsteht eine aus Ligroin in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Vorstehende Arbeiten wurden auf meine Veranlassung in den Laboratorien der Farbenfabrik Bindschedler, Busch & Co. unter Mitwirkung von Hrn. Dr. Knietsch ausgeführt.

Basel, März 1884.

191. O. Fischer und E. Renouf: Einige Derivate des Chinolins und Pyridins.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. d. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. April.)

Im Anschluss an frühere Abhandlungen (diese Berichte XVI, 713 und 721 sowie 1183) über Chinolin- und Pyridinabkömmlinge seien hier noch einige Beobachtungen in Kürze mitgetheilt.

I. Oxydation der Orthochinolinsulfosäure¹⁾.

40 g Orthochinolinsulfosäure wurden in Kalilauge gelöst und in die mit etwa 1 L Wasser verdünnte Lösung allmählich eine 5 pCt.-Lösung von 140 g Kaliumpermanganat eingetragen. Das Oxydationsmittel wird anfangs sehr rasch verbraucht; beginnt die Einwirkung träge zu werden, so erhitzt man auf dem Wasserbade. Die vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter

¹⁾ Da in neuerer Zeit die meisten Forscher sich der Bezeichnung α , β , γ für die Substitution im Pyridinkern des Chinolins bedienen, so habe ich die Namen der früher als α -Chinolinsulfosäure, α -Oxychinolin u. s. w. bezeichneten, im Benzolkern substituirten Produkte in Ortho, Meta und Para umgeändert. Die vierte noch mögliche Substitutionsstelle im Benzolkern des Chinolins kann man dann vielleicht mit Ana bezeichnen.

Schwefelsäure nahezu neutralisirt und die schwach alkalische Lauge concentrirt. Das auskrystallisirte schwefelsaure Kali saugt man ab, versetzt die eingeeengte Mutterlauge mit dem 3fachen Volum Alkohol und filtrirt die erwärmte alkoholische Lösung vom Reste des Kalisulfats. Nach dem Abdestilliren des Alkohols versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss und erhält alsdann einen reichlichen Krystallbrei von Chinolinsäure, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht im reinen Zustande gewinnen lässt.

Die Orthochinolinsulfosäure ist ein ausgezeichnetes Material zur Darstellung von Chinolinsäure. Aus 40 g Sulfosäure wurden 23 g der reinen Pyridindicarbonsäure gewonnen.

II. Oxydation des Orthooxychinolins.

Die Oxydation des Orthooxychinolins (früher als α -Oxychinolin und α -Chinophenol bezeichnet) wurde in derselben Weise vorgenommen, wie die der Sulfosäure. Die stark verdünnte Lösung des Phenols wurde auf dem Wasserbade so lange mit einer 5 pCt.-Lösung von Kaliumpermanganat behandelt, bis die letztere nach 5—10 Minuten langem Erwärmen nicht mehr entfärbt wird.

Die weitere Verarbeitung des Reaktionsproductes geschah in derselben Weise, wie bei der Oxydation der Orthochinolinsulfosäure. Das Hauptproduct der Einwirkung ist auch in diesem Falle die Chinolinsäure, jedoch war die Ausbeute daran geringer, wie aus der Chinolinsulfosäure. Aus 40 g Oxychinolin wurden nur etwa 20 g Chinolinsäure erhalten. Vielleicht liefern erneute Versuche bessere Resultate.

III. Orthooxyhydroäthylchinolin.

Die Darstellung dieser Substanz wurde bereits früher beschrieben (diese Berichte XVI, 717). Sie bildet die Basis des »Kairin A«. Sie wird am leichtesten rein erhalten aus ihrem salzsauren Salz, welches unter dem Namen Kairin von den Farbwerken in Höchst a/M in vorzüglicher Reinheit in den Handel gebracht wird.

Man versetzt die wässrige Lösung des Kairins mit Soda, filtrirt die ausgeschiedene farblose Krystallmasse rasch ab und krystallisirt die Basis entweder aus verdünntem Alkohol oder auch aus Aether oder Ligroin.

Die Kairinbasis krystallisirt in prächtigen, farblosen, monoklinen Prismen. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 76°, wird jedoch stets schon vorher etwas weich. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen sofort wieder krystallinisch. In kleinen Mengen destillirt die Base unzersetzt. Ihr Dampf besitzt einen stechenden, schwach an Äthylamin erinnernden Geruch.

Hrn. Prof. Haushofer verdanken wir die Krystallbestimmung der Substanz.

Krystallsystem monoklin.

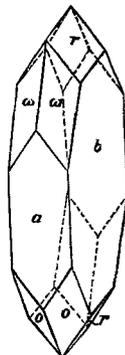
$$a : b : c = 0.9711 : 1 : 1.3549$$

$$\beta = 72^\circ 54'.$$

Krystalle von prismatischem Habitus, welche gewöhnlich die Combination

$$\infty P \infty (100) = a, \infty P \infty (010) = b, -P (111) = \infty, \\ P (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = o, P \infty (011) = r$$

repräsentiren. Ungeachtet der anscheinend guten Ausbildung der Flächen geben dieselben doch infolge häufiger Knickungen und Wölbungen ziemlich grosse Differenzen in den Winkeln.



	Gemessen	Berechnet
$a : r = (100) (011) =$	$* 102^\circ 27'$	—
$r : r = (011) (0\bar{1}\bar{1}) =$	$* 94^\circ 16'$	—
$\omega : \omega = (111) (1\bar{1}\bar{1}) =$	$* 112^\circ 34'$	—
$a : \omega = (100) (111) =$	$127^\circ 36'$	$127^\circ 11'$
$o : o = (11\bar{1}) (1\bar{1}\bar{1}) =$	$96^\circ 57'$	$96^\circ 46'$
$o : a = (11\bar{1}) (100) =$	$108^\circ 0'$	$107^\circ 36'$

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene; eine Axe steht annähernd normal auf der Fläche a.

Die Kairinbasis besitzt eine bemerkenswerthe Oxydirbarkeit in alkalischer Lösung. Eine Probe, in Natron- oder Kalilauge gelöst, wird beim Schütteln durch den Sauerstoff der Luft sehr rasch zersetzt, indem sich schon nach einigen Minuten schwarze, humusartige Flocken abscheiden. Charakteristisch sind ferner folgende Reaktionen: Eine alkoholische Lösung wird durch eine Spur Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt, durch Eisenvitriol werden dunkle, schwarzgrüne Flocken abgeschieden. Gegen Eisensalze ist die Kairinbasis überhaupt sehr empfindlich, vollkommen weisse Krystalle derselben werden z. B. durch den Eisengehalt des gewöhnlichen Filtrirpapiers schwach violett und bei längerem Liegen darin bräunlich gefärbt. Ferrocyanalium erzeugt in der sauren Lösung einen voluminösen Niederschlag, ziemlich schwer in Wasser löslich. Phosphorwolframsäure bringt einen sehr schwer löslichen, schwach gelblichen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen in ein dunkelgelbes Harz verwandelt.

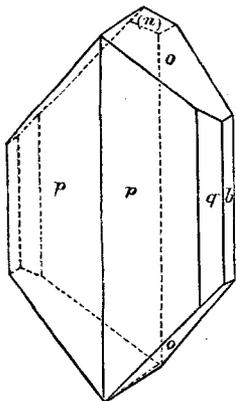
Versetzt man eine angesäuerte Lösung mit Natriumnitrit, so bildet sich ein intensiv gelber Farbstoff.

Kairin (salzsaures Orthooxyhydroäthylchinolin). Diese Substanz, welche in prächtigen, farblosen Nadeln oder Prismen in den Handel

gelangt, lässt sich durch langsames Krystallisiren aus Wasser in farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen erhalten, deren Krystallbestimmung wir Hrn. Prof. Haushofer verdanken.

Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.5945 : 1 : 0.9566.$$



Farblose, starkglänzende Krystalle von prismatischem Bau nach der Verticalaxe, durch die in bestimmtem, gleichbleibendem Sinne unvollzählig ausgebildeten Flächen anscheinend monoklin. Die prismatische Zone wird durch die stets vorwaltenden Flächen des primären Prismas $\infty P(110) = p$, ausserdem durch das Brachypinakoid $\infty \bar{P}(010) = b$ und an manchen Krystallen durch das Brachyprisma $\infty P2(120) = g$ gebildet, welches aber stets nur in einem Flächenpaar auftritt und in der Regel schlecht entwickelt ist. Die Enden der Krystalle werden durch

die flache Hemipyramide $\bar{P}_{12}(1.12.12) = o$ abgeschlossen, welche in guter Ausbildung aber immer hemiedrisch mit monokliner Symmetrie auftritt. Jene Krystallhälfte, an der diese Pyramide fehlt (in der Figur die hintere Hälfte) besitzt oft das Makrodoma $\frac{3}{7}\bar{P}(307) = (n)$ als einzelne, kleine, aber scharf gebildete Fläche.

	Gemessen	Berechnet
$o : o =$	$* 93^{\circ} 2'$	—
$p : p =$	$* 118^{\circ} 32'$	—
$o : p =$	$115^{\circ} 36'$	$115^{\circ} 34'$
$q : p =$	$80^{\circ} 0'$	$79^{\circ} 29'$ (über b)
$n : p =$	$119^{\circ} 12'$	$119^{\circ} 13'$

Ebene der optischen Axen das Makropinakoid $\infty P\infty$, erste Mittellinie die Verticalaxe.

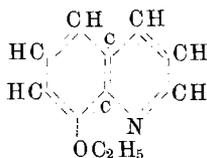
Das Kairin ist leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Sein Geschmack ist anfangs kühlend salpeterartig, hintennach bitter. Eine verdünnte, wässrige Lösung giebt mit wenig Eisenchloridlösung eine rasch wieder verschwindende violette Reaction, mehr Eisenchlorid erzeugt eine tiefbraune Färbung, in concentrirter Lösung einen dunkel braunschwarzen Niederschlag. Platinchlorid oxydirt die Verbindung beim Kochen unter Rothfärbung. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Kairins gegen Kaliumdichromat. Eine verdünnte neutrale Lösung desselben in Wasser giebt nämlich mit Kaliumdichromatlösung

zuerst eine dunkle Färbung, nach wenigen Sekunden scheidet sich alsdann ein schwer löslicher, tief dunkel violetter Farbstoff ab, der sich in Alkohol mit mauveähnlicher Farbe löst.

Ferricyankalium erzeugt in wässriger Kairinlösung beim Kochen eine dunkel gelbgrüne Färbung.

IV. Aethoxychinolin.

Diese Aethylverbindung des Orthooxychinolins ist bereits kurz in diesen Berichten XVI, 717 beschrieben. Dieselbe besitzt die folgende Constitution



Ueber diesen Körper sind noch einige Beobachtungen gemacht worden. Das Aethoxychinolin destillirt schwer mit Wasserdämpfen und wird aus dem Destillat in zolllangen, weichen, farblosen Nadeln erhalten. Von den Salzen der Basis sind das Sulfat, Hydrochlorat und Oxalat sehr leicht löslich sowohl in Wasser wie in Alkohol. Das Pikrat ist in Wasser und auch in Alkohol schwer löslich, aus siedendem Weingeist erhält man es in schwefelgelben Nadeln, die bei 180—181° schmelzen.

Aethoxyhydrochinolin. Die Darstellung dieser Substanz ist ebenfalls schon beschrieben, ebenso ihr Nitrosoderivat, welches letzteres in prächtigen, kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 113° krystallisirt. Von den Salzen des Aethoxyhydrochinolins ist das salzsaure Salz in Salzsäure ziemlich schwer löslich und scheidet sich daraus in farblosen Prismen ab. Das Oxalat krystallisirt aus wenig Wasser in farblosen, würfelförmlichen Krystallen, das Sulfat bildet centimeterlange, flache Nadeln, die in Wasser leicht, in Schwefelsäure schwerer löslich sind. Das Pikrat löst sich sehr schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Aus etwa 75 pCt. Alkohol wurde dasselbe in schönen, orange-gelben Prismen gewonnen.

Acetylderivat. Mischt man Aethoxyhydrochinolin mit Essigsäureanhydrid, so giebt sich eine Einwirkung alsbald durch starkes Erwärmen der Lösung kund. Es wird nun noch einige Zeit gekocht, die gebildete Acetylverbindung mit Wasser gefällt und mit Aether aufgenommen. Das Acetylderivat bildet ein hellgelbes Oel, welches bei 307° unzersetzt siedet. Die Substanz ist neutral. Concentrirte Mineralsäuren spalten beim Kochen leicht wieder die Acetylgruppe ab.

Bei 110° getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$
C	71.5	71.2 pCt.
H	8.2	7.7 »

Aethoxyhydroäthylchinolin (Aethylkairin) wird, wie die entsprechende, schon beschriebene (l. c.) Methylverbindung, dargestellt durch Erhitzen von Aethoxyhydrochinolin mit der berechneten Menge Bromäthyl unter Druck während einiger Stunden auf 120—130°. Nach dem Erkalten findet sich in den Röhren eine krystallinische Masse des bromwasserstoffsäuren Salzes des Aethylkairins abgeschieden. Man löst letzteres in Wasser, fällt mit Soda und extrahirt mit Aether. Der ätherische Extrakt wird fraktionirt. Das Aethylkairin siedet bei 266—268° (bei 716 mm Druck) als dickes helles Oel, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Die krystallisirte Base ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser. Aus etwa 90procentigem Alkohol krystallisirt dieselbe in farblosen, seideglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 33°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{19}NO$
C	76.07	76.09 pCt.
H	9.44	9.27 »

Die Salze des Aethylkairins sind mit Ausnahme des Prikrates leicht löslich. Das salzsaure und bromwasserstoffsäure bilden farblose Blättchen; das Sulfat krystallisirt in Nadeln. Das Pikrat ist sowohl in Wasser, wie in Alkohol schwerlöslich und scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung in orangegelben Prismen ab.

Verhalten des Aethoxyhydrochinolins und Aethylkairins gegen Brom.

Monobromid des Aethoxyhydrochinolins. Lässt man zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1 Theil der Hydrobase in 10 Theilen Chloroform die berechnete Menge Brom, in ebenfalls 10 Theilen Chloroform gelöst, langsam zutropfen, so scheidet sich das bromwasserstoffsäure Salz des Monobromäthoxyhydrochinolins als krystallinische Masse ab. Es bildet sich daneben auch eine kleine Quantität eines Dibromides, welches wir nicht weiter untersucht haben. Nach Verdunstung des Chloroforms löst man den Rückstand in Wasser, filtrirt von etwas Harz ab und fällt mit Sodalösung. Nach einigem Stehen erstarrt die Masse in Nadeln.

Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt und bildet im reinen Zustande zolllange, glänzende Krystalle des triklinen Systems, welche Herr Prof. Haushofer gemessen hat.

Krystallsystem triklin.

$$a : b : c = ? : 1 : 0.8101.$$

$$\alpha = 107^{\circ} 48'$$

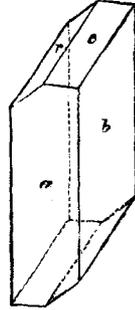
$$\beta = 110^{\circ} 58'$$

$$\gamma = 85^{\circ} 0'.$$

Unter den vorliegenden Krystallen fanden sich nur zwei Exemplare, welche die einfache Combination $\infty \bar{P} \infty (a)$, $\infty \check{P} \infty (b)$, ${}_0P (c)$, ${}^1\check{P}_1 \infty (r)$ repräsentirten.

Die grosse Mehrzahl der Krystalle stellt anscheinend quadratische Prismen dar, welche aber als Vierlinge zu betrachten sind, zusammengesetzt aus vier prismatischen Individuen, deren stumpfe Winkel $91^{\circ} 27'$

(s. u.) nach der Mitte zugekehrt sind, so dass der ganze Complex ein symmetrisch 8seitiges Prisma mit den alternirenden Winkeln von $91^{\circ} 27'$ und $177^{\circ} 6'$ bildet.



Gemessen	Berechnet
$c : a = *110^{\circ} 27'$	—
$c : b = *107^{\circ} 11'$	—
$a : b = *91^{\circ} 27'$	—
$r : c = *136^{\circ} 47'$	—
$r : a = 107^{\circ} 40'$	$107^{\circ} 40'$
$a : \bar{a} = 177^{\circ} 6'$	$177^{\circ} 6'$ (im Vierling)

Die Auslöschungsrichtung auf b schneidet die Verticalaxe unter 11° . Der Schmelzpunkt des Bromides wurde bei 44.5° beobachtet.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$
Br	30.4	31.2 pCt.

Das Aethoxyhydrochinolinbromid besitzt basische Eigenschaften und bildet gut krystallisirende Salze, welche meist in Wasser wie auch in Alkohol leichtlöslich sind. Hydrochlorat und Hydrobromat krystallisiren in verfilzten Nadeln, das Sulfat in schönen farblosen Blättchen, das Oxalat in Prismen. Das in Wasser und Alkohol sehr schwerlösliche Pikrat wird aus siedendem Weingeist in schwefelgelben bei $107-108^{\circ}$ schmelzenden Nadeln erhalten. Eine Lösung des Monobromids in verdünnter Schwefelsäure scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit ein krystallinisches, schwachgelbes Pulver des Nitrosamins ab, welches man aus Holzgeist in gelblichen, weichen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 86° erhält. Der Körper zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Sehr charakteristisch für das Bromid des Aethoxyhydrochinolins ist das Verhalten dieser Substanz bei höherer Temperatur. Erhitzt man dieselbe auf etwa 150° , so zersetzt sie sich äusserst heftig, bei grösseren Mengen explosionsartig unter starker Rothfärbung, dabei

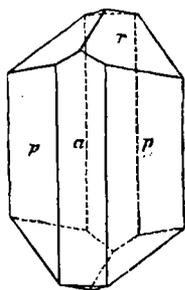
wird neben rothem Harz bromwasserstoffsaurer Aethoxyhydrochinolin regenerirt — ein Verhalten, welches dafür spricht, dass das Bromid sein Brom im Pyridinkern besitzt.

Aethylkairinmonobromid, $C_{13}H_{18}NOBr$. Dasselbe wird genau in derselben Weise dargestellt, wie das Bromid des Aethoxyhydrochinolins, es krystallisirt in schönen, zolllangen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 35° . Herrn Prof. Haushofer verdanken wir die folgenden krystallographischen Angaben.

Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 0.7902 : 1 : 0.5828$$

$$\beta = 69^{\circ} 55'.$$



Prismatische Krystalle der Combination $\infty P(p)$, $\infty P(a)$, $P(r)$, $\frac{2}{3} P(s)$. Die Flächen ist sehr klein und wurde nur an zwei Krystallen beobachtet.

Gemessen	Berechnet
$p : a = *143^{\circ} 25'$	—
$r : r = *122^{\circ} 36'$	— (oben)
$a : r = *107^{\circ} 32'$	—
$p : p = 106^{\circ} 56'$	$106^{\circ} 50'$ (vorn)
$p : r = 121^{\circ} 48'$	$121^{\circ} 52'$
$p : s = 83^{\circ} 5'$	$82^{\circ} 49'$

Die Auslöschungsrichtung auf p schneidet die Kante pp unter 62° .

Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{18}NOBr$
Br 28.4	28.1 pCt.

Das Aethylkairinbromid besitzt basische Eigenschaften, seine Salze sind meist sehr leichtlöslich. Das Hydrochlorat und Hydrobromat krystallisiren in leichtlöslichen Nadeln. Das Pikrat wird aus 50procentigem Alkohol in schönen gelben, bei 174° schmelzenden Nadeln erhalten. Aethylkairinbromid zeigt gegen salpetrige Säure das Verhalten der tertiären Basen. Versetzt man nämlich eine verdünnte saure Lösung desselben mit Nitritlösung, so färbt sich die Lösung intensiv gelb, kohlen-saures Natron fällt einen braungelben Körper. Dieser Farbstoff krystallisirt aus Alkohol in kleinen braunen Krystallen vom Schmelzpunkt $85-86^{\circ}$.

Im Gegensatz zum Bromid des Aethoxyhydrochinolins ist das Aethylkairinbromid beim Erhitzen beständig, ja dasselbe destillirt sogar theilweise unzersetzt. Wir nahmen daher an, dass das Brom ins Aethylkairin an eine andere Stelle des Moleküls trete. Dies ist jedoch nicht der Fall, da es gelang, aus Monobromäthoxyhydrochinolin durch Aethyliren mittelst Bromäthyl bei $120-130^{\circ}$ das Aethylkairinbromid zu erhalten. Die erhaltene Substanz zeigte alle oben beschriebenen

Eigenschaften des bromirten Aethylkairins. Ebenso ergab eine Vergleichung der Krystallgestalt, welche Hr. Prof. Haushofer ausführte, die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen. Das oben angeführte eigenthümliche Verhalten des Monobromäthoxyhydrochinolins beim Erhitzen muss daher in der Beweglichkeit des Imidwasserstoffs seinen Grund haben.

Wir haben diese beiden Bromide hauptsächlich deshalb dargestellt und genauer untersucht, weil wir hofften, aus demselben mittelst Natrium in wasserfreien Lösungsmitteln die entsprechenden Dichinolin-derivate zu erhalten. Alle darauf bezüglichen Versuche ergaben jedoch kein günstiges Resultat. Es bilden sich zwar beim Behandeln derselben in wasserfreiem Aether mit Natrium geringe Mengen basischer, harziger Körper, stets wurde jedoch eine sehr grosse Menge an Aethylkairin resp. Aethoxyhydrochinolin regenerirt.

V. Ueber die Pyridinsulfosäure.

Die über die Pyridinsulfosäure bereits mitgetheilten Untersuchungen (diese Berichte XV, 62 und XVI, 1183) haben wir fortgesetzt und dabei namentlich das Verhalten derselben beim Schmelzen mit Aetzalkalien studirt.

Ueber die Darstellung der Sulfosäure aus Pyridin sei noch bemerkt, dass es uns selbst nach 20tägigem Kochen mit englischer oder rauchender Schwefelsäure nicht gelang, alles Pyridin in die Sulfosäure zu verwandeln. Die beste Ausbeute betrug nur etwa 50 pCt. Die Verarbeitung und Reindarstellung der Sulfosäure geschah in der früher bereits beschriebenen Weise.

β -Oxy pyridin. Um diese Substanz zu erhalten, mischt man die Sulfosäure mit der doppelten Gewichtsmenge Aetzkali, rührt mit wenig Wasser zu einem Brei an und erhitzt nun vorsichtig im Silbertiegel unter stetem Umrühren zum Schmelzen. Da eine Beendigung der Reaction schwer wahrzunehmen ist, so ist man darauf angewiesen, von Zeit zu Zeit eine Probe mit Salzsäure genau zu neutralisiren und das Oxyprodukt mit Aether zu extrahiren, bis sich die aus der Aetherlösung abgeschiedene Krystallmasse nicht weiter vermehrt. Zu langes Schmelzen führt zu einer totalen Zerstörung der Substanz. Aus der neutralisirten Schmelze nimmt in Folge des starken Gehaltes derselben an Chlorkalium Aether das Oxy pyridin sehr leicht auf. Bei einigen gut ausgefallenen Schmelzen war die Ausbeute nahezu quantitativ. Zur Reinigung wird das Phenol mit Wasser ausgekocht, hierbei bleibt gewöhnlich eine geringe Quantität eines in Wasser sehr schwerlöslichen Körpers zurück, der aus Benzol krystallisirt, schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 185⁰ bildet. Die wässerige Lösung des Oxy pyridins wird nun abermals mit Aether erschöpft, die nach dem Abdunsten

des Aethers hinterbleibende Krystallmasse aus Benzol unter Anwendung von Thierkohle krystallisirt. Man erhält so Nadeln, die jedoch stets einen schwachgelblichen Stich besitzen. Die Substanz sublimirt und destillirt unzersetzt, löst sich leicht in Wasser, wie auch in Alkohol. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 123.5° .

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine rothe Färbung, kocht man mit etwas überschüssigem Eisenchlorid, so scheiden sich hübsche gelbbraune Kryställchen ab. Kocht man die wässerige Lösung mit Natriumamalgam, so tritt der Geruch des Piperidins auf.

	Gefunden	Berechnet für C_5H_5NO
C	63.09	63.15 pCt.
H	5.62	5.26 »

Nach den beschriebenen Eigenschaften ist unser Oxyppyridin von den beiden bisher bekannten Oxyderivaten des Pyridins verschieden, da seine Eigenschaften weder mit dem von Lieben und Haitinger¹⁾ sowie von Ost²⁾ erhaltenen Oxyppyridin, noch mit dem α -Oxyppyridin von W. Königs und Geigy³⁾ übereinstimmen.

Unser Oxyppyridin ist eine Base, welche sehr leichtlösliche Salze bildet. Das salzsaure Salz z. B. ist nur dadurch zu erhalten, dass man in die trockne, ätherische Lösung einen Strom trockner Salzsäure einleitet, dasselbe wird dann als weisser, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Auch das Platinsalz ist sehr leicht löslich.

Destillirt man das Oxyppyridin über Zinkstaub, so bildet sich Pyridin.

Bromderivat. Versetzt man eine stark verdünnte wässerige Lösung des Oxyppyridins mit Bromwasser im geringen Ueberschuss, so scheidet sich zunächst etwas gefärbtes Harz ab, nimmt man nun der filtrirten Lösung durch schweflige Säure den Ueberschuss an Brom und dampft ein, so scheidet die concentrirte Lösung feine farblose Nadeln ab, die meist warzenförmig gruppirt erscheinen. Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt der Bromkörper bei 58° . Er löst sich in kohlenurem Natron und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Mit Eisenchlorid wird in der wässerigen Lösung desselben eine violette Färbung erzeugt.

Unser Oxyppyridin ist wahrscheinlich als β -Derivat zu bezeichnen, da wie der Eine von uns gezeigt hat, die Pyridinsulfosäure durch Cyankalium in Metacyanpyridin resp. in Nikotinsäure übergeführt werden kann.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

1) Diese Berichte XVI, 1259.

2) Journ. f. pr. Ch. [2], 29, S. 65.

3) Diese Berichte XVII, 589.