

Grundlage hat, welche viel schwieriger mit Sicherheit zu erkennen ist, als das Verschwinden einer Färbung. Angus Smith¹⁾ aber hatte längere Zeit vorher die Frage, wie sich der Kohlensäuregehalt der Luft unserer Wohnräume auf einfache Art leicht und schnell bestimmen lasse, eingehend erörtert und bezeichnete es bereits als einen sichern Weg um zum Ziele zu gelangen, die Luft mit so viel Kalkwasser zu schütteln, als die vorhandene Menge Kohlensäure zu neutralisiren vermöge, den er jedoch nicht einzuschlagen vermochte, da es ihm an geeigneten Mittel zum Erkennen des Neutralwerdens der Flüssigkeit fehlte.²⁾ Ein Stückchen Lakmuspapier, welches er in das Kalkwasser gab, hatte nicht den erwünschten Erfolg und ebensowenig erfüllte Rosolsäure den Zweck.

Mit Phenolphthaleïn lässt sich der Sättigungspunkt durch Kohlensäure mit grosser Schärfe bestimmen und der angedeutete Weg erfolgreich betreten. So lange der Kohlensäuregehalt als experimenteller Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte der Luft bewohnter Räume dient, wird eine schnell und sicher ausführbare Methode, auch nur zur annähernden Bestimmung der Kohlensäure für die Hygiene von Nutzen sein; sie wird sich auch für einige technische Zwecke verwerthen lassen, z. B. zur Ermittlung der Kohlensäure in Leucht-, Heiz- und Sättigungsgasen.

Univ.-Labor. Königsberg i./Pr., den 9. April 1884.

256. A. Hantzsch: Ueber Spaltungsprodukte von Pyridinverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

A. W. Hofmann's berühmte Arbeiten »über die Einwirkung der Wärme auf Ammoniumverbindungen« haben, abgesehen von den höchst wichtigen speciellen Resultaten, die bemerkenswerthe allgemeinere Thatsache ergeben, dass bisher noch nicht in einfachere Körper zerlegte Basen in Form ihrer Ammoniumverbindungen für derartige Spaltungen in höherem Grade geneigt werden. So zerfällt das Coniin und Piperidin in glatter Weise schliesslich in Kohlenwasserstoffe und Trimethylamin,³⁾ und auch andere Basen, z. B. das Tropin, verhalten sich ähnlich.⁴⁾ Anders dagegen die Pyridinbasen; bei der Zersetzung

1) »Air and Rain« by Angus Smith, London 1872, p. 193 ff.

2) Ibid., p. 206: »Bitt how are we to know, when the liquid is neutral?«

3) Hofmann, diese Berichte XIV, 660, 708.

4) Ladenburg, diese Berichte, XIV, 2130.

der Alkylpyridyliumjodide durch Aetzkali entsteht durch einen complicirteren und keineswegs glatt verlaufenden Process eine Reihe höchst veränderlicher »Alkylhydropyridine«, welche durchaus nicht analog den oben erwähnten Körpern weiter zersetzt werden können, wenn sie auch durch ihre eigenthümlichen Reaktionen nicht minder interessant sind.¹⁾

Der Gedanke, dass vielleicht aus Pyridincarbonensäuren resp. Aethern derselben unter ähnlichen Bedingungen stabilere Zersetzungsprodukte erhalten werden könnten, sowie die Möglichkeit, im Collidindicarbonsäureäther einen Repräsentanten dieser Körpergruppe leicht in grösserer Menge synthetisch darstellen zu können, sind die Veranlassung einer Untersuchung gewesen, von welcher in vorliegender erster Mittheilung, nach einer kurzen Charakterisirung der Ammoniumbase dieses Aethers, ihre Zersetzung durch Kali und die weiteren Umwandlungen des hierdurch gebildeten Körpers abgehandelt werden sollen.

Methylammoniumverbindungen des Collidindicarbonsäureäthers, $C_{15}H_{22}NO_4X = C_5 \begin{array}{c} \leftarrow (CH_3)_3 \\ \leftarrow (COOC_2H_5)_2 \end{array} N \begin{array}{c} \rightarrow CH_3 \\ \rightarrow X \end{array}$.

Vom Collidindicarbonsäureäther ausgehend, erhält man durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl die bereits Ann. 215, S. 25 kurz beschriebene Jodmethylverbindung $C_{14}H_{19}O_4N, CH_3J$, aus welcher sämtliche hier behandelte Körper dargestellt werden. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass bei Anwesenheit von Methylalkohol beim Erwärmen fast nur das jodwasserstoffsäure Salz des Aethers, neben entsprechenden Mengen von Methyläther, gebildet wird. Beide Componenten, ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach langem Stehen nur spurenweise; rascher, doch auch nur sehr partiell, bei 120—130°; eine vollkommene Umsetzung ist weder durch weitere Erhöhung der Temperatur, noch durch Anwendung von viel überschüssigem Jodmethyl zu erzielen; im Gegentheile wird bei grösserer Hitze die Bildung einer braunschwarzen zähen Masse begünstigt, während trotzdem die grösste Menge des Dicarbonsäureäthers nicht weiter angegriffen wird. Zweckmässig erhitzt man gleiche Theile (je 50 g) des Aethers und des Jodids in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 120°; die gebildete Jodmethylverbindung ist alsdann in z. Th. zusammengeschmolzenen Nadeln auskrystallisirt, während die flüssig gebliebene Hauptmasse wesentlich aus den unangegriffenen Ingredienzien besteht. Die reinsten Nadeln, mit Aether abgewaschen, eventuell in wenig Alkohol gelöst und durch absoluten Aether gefällt, stellen das Jodid in reiner Form dar:

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

Berechnet		Gefunden
für $C_{15}H_{22}NO_4J$		
J	31.2	30.9 pCt.

Dasselbe ist zwar luftbeständig und auch nicht hygroskopisch, aber äusserst löslich in Wasser und Alkohol und dann selbst über Schwefelsäure nur nach langem Stehen in fester Form wiederzugewinnen. Es schmilzt bei etwa 140^0 und zersetzt sich über 160^0 . Ihm gleicht vollkommen das durch Schütteln seiner wässerigen Lösung mit Chlorsilber entstehende Chlorid, $C_{15}H_{22}NO_4Cl$, abgesehen davon, dass es etwas leichter zu krystallisiren scheint. Ueber Schwefelsäure bleibt es wasserfrei zurück.

Berechnet		Gefunden
Cl	11.2	11.0 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{22}NO_4Cl)_2PtCl_4$, scheidet sich beim Vermischen des Chlorids mit Platinchlorid in alkoholischen Lösungen stets als Oel ab, welches auch nicht durch Lösen in heissem Alkohol, der es ziemlich reichlich aufnimmt, beim Erkalten in fester Form ausfällt. Auch wässriges Platinchlorid giebt in concentrirter Lösung eine ölige Fällung; setzt man es aber vorsichtig zu der verdünnteren Flüssigkeit, so erstarrt die zuerst erscheinende Emulsion, besonders bei lebhaftem Reiben, zu kurzen, dicken, gelben Prismen, welche auch von Wasser nicht schwer aufgenommen werden. Analysirt wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_{15}H_{22}NO_4Cl)_2PtCl_4$	I.	II.
C	37.1	36.8	— pCt.
H	4.5	4.5	— »
Pt	20.3	19.9	20.4 »

Die analogen Doppelsalze mit Gold- und Quecksilberchlorid fallen unter allen Umständen aus der Lösung des Chlorhydrats als Oele, von welchen ersteres sehr langsam, letzteres gar nicht erstarrt.

Alle Salze dieser Ammoniumbasen reagiren deutlich sauer, werden aber von Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien nicht zersetzt: Ammoniak, welches aus den Salzen des nicht methylirten Aethers diesen sofort als Oel abscheidet, trübt erstere durchaus nicht, während Kaliumcarbonat sie in concentrirter Lösung als Oele, aber unverändert ausfällt; denn Aether nimmt in beiden Fällen keine Spur eines beim Abdestilliren zurückbleibenden Körpers auf. Schüttelt man aber die Lösung des Chlorids oder Jodids mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man eine alkalisch reagirende, aber sehr unbeständige Flüssigkeit, die zweifellos das freie Ammoniumhydrat $C_5 \left\langle \begin{array}{l} (CH_3)_3 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right\rangle N \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ OH \end{array} \right\rangle$ enthält, weil sie beim sofortigen Zusatz von Säuren die betr. Salze regenerirt. Indess zersetzt sie sich langsam schon bei gewöhnlicher

Temperatur, rascher beim Eindampfen auf dem Wasserbade, indem sie sich schwarz färbt und einen festen Körper in Form von Nadeln ausscheidet. Letzterer entsteht auch augenblicklich und ohne Bildung schmieriger Nebenprodukte als

Zersetzungsprodukt der Methylammoniumsalze des Collidincarbonsäureäthers durch fixe Alkalien.

Concentrirte Kalilauge fällt aus den betr. Salzen ein gelbes, fast sofort krystallinisch erstarrendes Oel; dasselbe ist vollkommen indifferent, sehr beständig und durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen. Man kann daher bei der Darstellung im grösseren Massstabe die Isolirung der schwer zu reinigenden Jodmethylverbindung umgehen, wenn man folgendermassen verfährt:

Der Inhalt mehrerer mit je 50 g Aether und ebensoviel Jodmethyl beschickter und auf 120° erwärmter Röhren wird zunächst mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und das überdestillirende, unzersetzt gebliebene Jodmethyl wiedergewonnen. Von dem Rückstande zieht man sodann die reichliche Menge des Dicarbonsäureäthers ab, muss aber die wässerige Lösung noch wiederholt mit Aether, und zweckmässig nach Zusatz von etwas Ammoniak, ausschütteln, bis derselbe beim Abblasen keinen öligen Rückstand mehr hinterlässt; denn trotzdem sich der Ester in reinem Wasser gar nicht löst, nimmt doch seine Jodmethylverbindung bedeutende Mengen davon auf. Derselbe muss übrigens vor der erneuten Digestion mit Methyljodid unbedingt durch Destillation gereinigt werden, da Spuren von Verunreinigungen sonst die Vereinigung gänzlich hindern. — Zu der hellbraunen wässerigen Schicht fügt man hierauf Stücke von festem Aetzkali, rührt gut um, zieht die oben abgeschiedene dunkle Schicht ab, extrahirt wiederholt mit Benzol oder mit grossen Mengen Aether, bis diese Flüssigkeiten nichts mehr aufnehmen, und lässt die vereinigten Extrakte mit der zuerst abgehobenen Schicht 24 Stunden lang über festem Kaliumcarbonat stehen; hierdurch klärt sich die röthliche, anfangs trübe Flüssigkeit und setzt am Boden ein schwarzes Oel ab, von welchem sie sorgfältig abgossen wird; nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Extraktionsmittels scheidet sich bisweilen der neu gebildete Körper in glänzenden Nadeln ab, welche abgesogen und mit wenig Aether ausgewaschen werden. Die Mutterlauge oder, wenn keine Abscheidung erfolgt, der gesammte Rückstand wird hierauf mit soviel Wasser gekocht, dass sich alles mit Ausnahme des abzufiltrirenden Harzes löst, und giebt entweder sofort oder nach längerem Stehen ebenfalls Krystalle. Durch wiederholtes Einengen, heiss Filtriren und Krystallisiren lassen erhält man noch ziemlich viel minder reine Substanz. Die

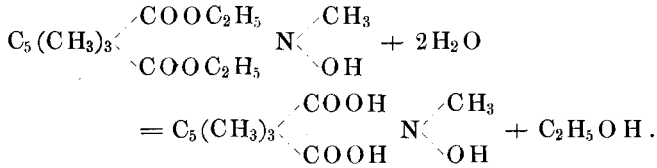
letzten, nicht mehr fest werdenden, dunkelbraunen Laugen sind alsdann noch auf dem Wasserbade einzudampfen und wieder mehrmals mit viel Aether zu extrahiren, in welchen noch reichliche Mengen der krystallisirenden Substanz übergeben, während die gefärbten Schmierer fast vollkommen zurückbleiben. Der so gewonnene Körper ist alsdann noch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder aus warmem Aether, nicht aus Alkohol, zu reinigen, bis man ihn in blendend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° erhält. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{11}H_{13}O_4N$.

	Berechnet	Gefunden					
	für $C_{11}H_{13}O_4N$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	59.2	59.1	59.2	59.3	—	—	58.8 pCt.
H	5.8	6.3	6.0	6.3	—	—	6.1 »
N	6.3	—	—	—	6.2	6.2	— »

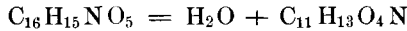
In Alkohol, Chloroform und Benzol löst er sich äusserst leicht, minder in heissem Wasser und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser und Ligroïn. Aus letzterem erhält man ihn unter Umständen vom Schmelzpunkt $81-82^{\circ}$, bei sonstiger Identität der Eigenschaften und chemischen Zusammensetzung, wie die unter VI angegebene, mit dieser Modifikation ausgeführte Analyse darthut. Aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung fällt er erst ölig aus; oft, und gerade in minder reinem Zustande, bildet er auch übersättigte Lösungen, welche dann erst durch lebhaftes Umrühren plötzlich erstarren. Er ist geruchlos, mit Wasser nicht flüchtig und destillirt weit über 360° fast vollkommen unzersetzt, wobei er aber einen schwachen, an Collidindicarbonsäureäther erinnernden Geruch verbreitet. — Auffallend ist seine grosse chemische Indifferenz; er reagirt neutral und bildet weder mit Säuren noch mit Basen Salze. Durch Alkalien wird er aus wässriger Lösung gefällt, und selbst beim Kochen mit stärkster wässriger oder alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen. In starker Salzsäure löst er sich zwar leichter als in Wasser, wird aus der Lösung aber theilweise schon durch Wasser ausgefällt und durch Aether extrahirt, und beim Eindunsten derselben über Kalihydrat verflüchtigt sich sämmtliche Säure. Auch giebt er in ätherischer Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas oder beim Zusatz von alkoholischem Platinchlorid keine Fällung. Auch aus siedendem Essigsäureanhydrid gewinnt man ihn unverändert wieder. Bromwasser fällt ein gelbes, erstarrendes Oel und von Metallsalzen giebt nur Quecksilberchlorid charakteristische, zu Rosetten vereinigte Nadeln, ähnlich wie mit Collidindicarbonsäureäther selbst.

Die Aufstellung einer Constitutionsformel für vorliegenden Körper stösst in Hinsicht auf seine Entstehung und sein Verhalten auf Schwierigkeiten.

rigkeiten. Jedenfalls wird die Ammoniumbase des Aethers durch das Kali zunächst zu der der Säure verseift:

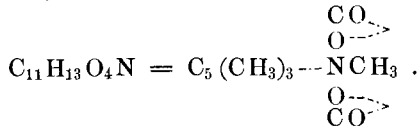


Dass das so entstandene »Methyldicarbocollidylumhydrat« aber weiterhin einfach im Sinne der empirischen Gleichung



nur ein Molekül Wasser verliere, dem widerspricht die Indifferenz der gebildeten Substanz. Allerdings wird wahrscheinlich das Ammoniumhydrat mit dem einen Carboxyl unter Ausscheidung von Wasser eine betaïnartige Verbindung erzeugen; dann aber muss sich Wasser unter Lösung irgend einer Doppelbindung im Pyridinring hinzuaddiren, worauf der so entstandene Hydroxylkörper mit dem zweiten Carboxyl, vielleicht nach Art der Lactonbildung, wieder unter Bildung von Wasser zusammentritt. Ueber den wirklichen Verlauf dieser complicirten und vieldeutigen Umlagerung fehlt zur Zeit noch jeder Anhaltspunkt. Der betreffende Körper darf daher jetzt nur bezeichnet werden als

Methyldicarbocollidylumdehydrid,



Die durch besondere Versuche eingehender zu ermittelnde Constitution dieses Dehydrids dürfte darum ein erhöhtes Interesse darbieten, weil es, nach den Untersuchungen von v. Gerichten¹⁾, zu den merkwürdigen Spaltungsprodukten des Narcotins, der Apophyllensäure, dem Dibromapophyllin u. a. in naher Beziehung zu stehen scheint.

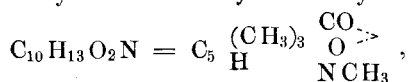
Zersetzungsprodukte des Methyldicarbocollidylumdehydrids durch Säuren.

Leitet man über die vollkommen trockene Substanz einen Strom trockener Salzsäure, so verflüssigt sie sich unter Erwärmung; die gebildete Verbindung, wohl von der Formel $\text{C}_5(\text{CH}_3)_3 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{Cl} \\ \text{COOH} \end{array}$, regenerirt mit Wasser indess sofort das Dehydrid. Erhitzt man da-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 79 und 212, 165.

gegen im Salzsäurestrom, bis etwa die Hälfte destillirt ist und der Rückstand sich stark bräunt, vereinigt Destillat und Rückstand, da sie sich im wesentlichen gleich verhalten, verjagt nach Zusatz von etwas Wasser die Hauptmenge der Salzsäure auf dem Wasserbade, fügt festes Kaliumcarbonat zu, bis ein dicker Brei entsteht, den man wiederholt mit viel Aether ausschüttelt, so erhält man im ätherischen Extrakt einen neuen Körper, der über 340° unter nur geringer Zersetzung zu sieden scheint. Man reinigt ihn indess besser durch Kochen mit Thierkohle in wässriger Lösung, bis die Flüssigkeit nur noch schwach bräunlich gefärbt ist, Einengen des Filtrats, Abpressen der langsam erstarrenden Masse und Wiederholung dieses Verfahrens, bis man ihn in bei 102—103° schmelzenden Nadeln erhält. Derselbe ist zu betrachten als

Methylcarbocollidiumdehydrid,



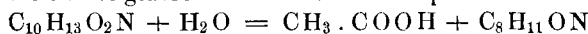
und entsteht also einfach durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der vorher besprochenen Substanz:



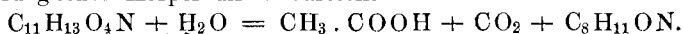
Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67.0	66.2	66.3	— pCt.
H	7	7.3	7.3	— »
N	7.8	—	—	8.0 »

Dasselbe ist fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich, ganz besonders in heissem Wasser; die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten, aus verdünnter scheiden sich glänzende Nadeln ab. Aether löst es etwas schwieriger und lässt es beim Verdunsten in kugeligen Aggregaten zurück. Die chemischen Eigenschaften sind fast dieselben wie die des ursprünglichen Körpers: es reagirt neutral, bildet unter keinen Umständen in fester Form isolirbare Salze und giebt nur mit Quecksilberchlorid in wässriger Lösung momentan einen aus zu Kugeln vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag.

Gegen Alkalien ist es gleichfalls ausserordentlich widerstandsfähig; erhitzt man es aber mit concentrirter Schwefelsäure auf 160—180°, so entwickelt sich Essigsäure und man erhält entsprechend der Gleichung

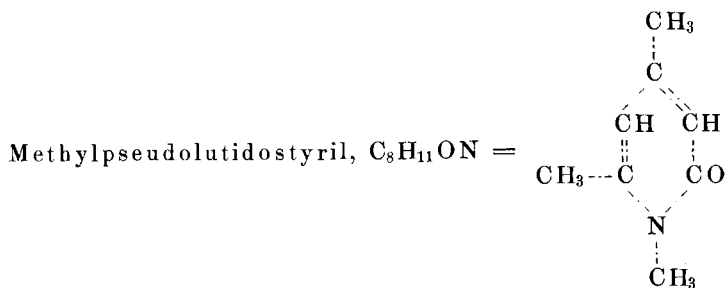


eine wohl charakterisirte Basis, welche man aber bequemer aus dem ursprünglichen Körper direkt darstellt:



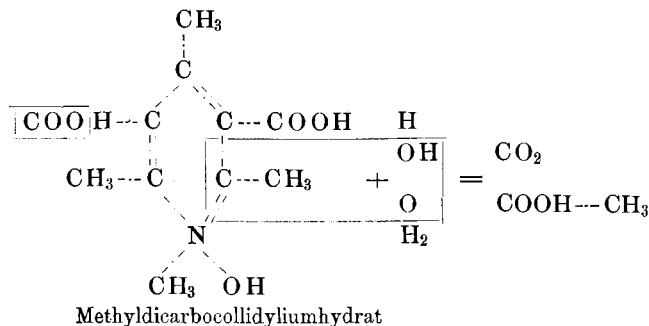
Ich bezeichne dieselbe im Hinblick auf die beifolgende, ihr zukommende Strukturformel und im Anschluss an die von Baeyer¹⁾ eingeführte Nomenclatur der Isatinverbindungen als

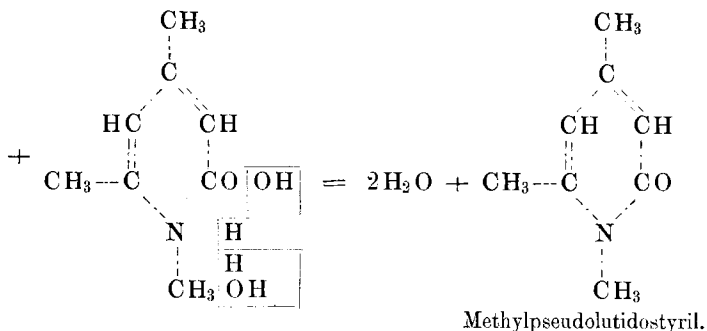
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2189.



Denn wie hiernach von dem eigentlichen Isatin $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{COH}$ das labile Isomere von der Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ als »Pseudoisatin« unterschieden wird, ist dem Carbostryl $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{COH}$ das entsprechende Isomere $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ als »Pseudocarbostryl« gegenüberzustellen, und so dürfte auch für die hier vorliegende ähnliche Verbindung der Pyridinreihe, wegen ihrer besonderen Beziehungen zum Lutidin, welche später ausführlich entwickelt werden sollen, obige Bezeichnung gerechtfertigt sein.

Die Bildung dieses Pseudolutidostyryls aus einer Collidinverbindung erfolgt durch einen tief eingreifenden Process; denn dass hierbei Essigsäure auftritt, ist nur unter Zerstörung des Complexes $(C_5N)^V$ möglich; dafür tritt aber an der entsprechenden Stelle durch das eine Carboxyl sofort eine neue Ringschliessung ein. Folgende Formulierung dürfte die Entstehung der Base veranschaulichen, wobei der leichteren Uebersicht wegen das Methylcarboxyldihydrat selbst statt seiner Dehydride als Muttersubstanz angenommen ist:





Es tritt hier also eine ähnliche Spaltung, in der ersten Phase wenigstens, ein, wie sie von Ladenburg zur Erklärung der Bildung des sogen. Dimethylpiperidins und des Piperylens aus dem Piperidin angenommen wird¹⁾.

Zur Darstellung dieser Base aus Methyldicarbocollidylumdehydrid erhitzt man gleiche Theile des letzteren und concentrirter Schwefelsäure vorsichtig im Paraffinbade. Bei 150° beginnt eine Gasentwicklung, die bisweilen so lebhaft wird, dass man sie durch Herausnehmen des betreffenden Kölbchens mässigt. Wenn sie wieder nachlässt, steigert man die Temperatur allmählich bis auf 180°, worauf nach einiger Zeit nur noch kleine Bläschen auftreten und der bisher intensive und reine Geruch nach Essigsäure von dem nach schwefliger Säure begleitet wird. Man unterbricht alsdann das Erhitzen, verdünnt die braune Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum Wasser und fällt die Hauptmenge der Schwefelsäure entweder durch Barythydrat oder durch starke Kalilauge und Alkohol, bis die Reaktion fast neutral ist, filtrirt von den Sulfaten ab, dampft auf dem Wasserbade bis zum Syrup ein und versetzt diesen im Scheidetrichter mit festem Kaliumcarbonat. Es entsteht so ein dicker Brei, über welchem eine dunkle, schwer bewegliche Schicht schwimmt. Diese verschwindet erst beim wiederholten Durchschütteln mit sehr viel Aether, unter Zurücklassung schwarzer Tropfen; man extrahirt nach Abgiessen der ätherischen Lösung noch so oft, als nach Verdunsten des Aethers durch Zusatz von alkoholischem Platinchlorid noch eine Krystallisation eintritt, und destillirt dann aus den vereinigten Extrakten über festem Kaliumcarbonat den Aether ab. Der Rückstand erstarrt über Schwefelsäure langsam, aber fast vollständig zu sechseitigen, flachen Tafeln, die man entweder durch rasches Abpressen in trockener Luft oder durch Destillation reinigt, in welchem Falle fast die ganze Menge bei 292°

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2059.

übergeht. Concentrirte Salzsäure wirkt ebenso wie die Schwefelsäure auf das Dehydrid; man digerirt es mit dem mehrfachen Volum der Säure bei 160—180° einige Stunden lang, verjagt den Ueberschuss derselben auf dem Wasserbade, giebt Potasche zu und verfährt des weiteren, wie oben angegeben. Analyse I ist mit der durch Schwefelsäure, II mit der durch Salzsäure dargestellten Substanz ausgeführt.

	Berechnet für $C_8H_{11}ON$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.1	69.7	69.7 pCt.
H	8.0	8.0	8.1 »

In beiden Fällen tritt bei der Zersetzung des Dehydrids stets etwas Chlormethyl auf. Oeffnet man nach der Digestion mit Salzsäure das Rohr, so folgt es dem zuerst entweichenden Kohlendioxyd als grün brennendes Gas, und dasselbe ist auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure als von Kalilauge nicht absorbirbares Gas nachzuweisen. Die Nebenreaktion, auf welche die Bildung des Chlormethyls zurückzuführen ist, kann indess nur unbedeutend sein, denn die Ausbeute an Pseudostyryl entspricht der theoretischen hinlänglich genau. Während diese 60 pCt. vom Gewichte des angewandten Dehydrids beträgt, erhält man nach mehreren genauen Versuchen stets etwa 55 pCt. der über Schwefelsäure getrockneten und 50 pCt. der durch Destillation vollkommen gereinigten Base.

Das Pseudolutidostyryl erinnert bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften an das vier Wasserstoffatome mehr enthaltende interessante Spaltungsprodukt des Atropins, das Tropin, welchem es auch als Derivat eines theilweise reducirten Pyridins und besonders hinsichtlich der Bindung des Stickstoffs chemisch verwandt ist, wie man durch einen Vergleich der Constitutionsformel des vorliegenden Körpers mit der von Ladenburg für das Tropin aufgestellten erkennt.¹⁾ Derselbe ist in Wasser äusserst löslich, und zerfliesst sofort an feuchter Luft. Auch Alkohol und Benzol nehmen ihn leicht auf und scheiden ihn durch Zusatz von Lignoïn krystallinisch wieder ab. Sehr schwer löst er sich aber in Aether; aus dieser Lösung fällt er beim Daraufblasen durch Anziehung von Wasser ölig aus, bleibt beim Verdunsten auch der anderen Lösungsmittel ebenso zurück, und erstarrt dann erst langsam, aber vollständig, über Schwefelsäure. Stellt man in die nicht wasserfreie, ätherische Lösung, wie man sie nach oben angegebener Reinigungsmethode erhält, einen Stab Aetzkali, so krystallisirt der grösste Theil des Pseudostyryls nach einiger Zeit aus. Der Schmelzpunkt ist wegen der grossen Hygroskopicität nicht ganz scharf bestimmbar; er liegt bei circa 70°, der Siedepunkt aber genau bei 292°.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1030.

Das Destillat erstarrt augenblicklich zu einer weissen, walrathähnlichen Masse, weshalb die Destillation in einem Kölbchen mit weitem Abzugsrohre vorzunehmen ist. Ganz rein geruch- und geschmacklos, haftet dem Körper doch meist ein schwacher, aber sehr unangenehmer Geruch an. Mit Wasserdämpfen ist er gar nicht flüchtig. Concentrirte Kalilauge fällt ihn aus wässriger Lösung, greift ihn aber, auch in alkoholischer Lösung, selbst beim Sieden nicht an. Beim Einkochen und weiterem starken Erhitzen tritt unter tief eingreifender Zersetzung Methylamin neben stechend riechenden, anderen Produkten auf. Als tertiäre Base löst er sich in Essigsäureanhydrid ohne Temperaturerhöhung, bleibt auch beim Kochen damit unverändert und liefert auch keine Nitroverbindung.

Obwohl das Methylpseudolutidostyryl vollkommen neutral reagirt, bildet es doch leicht mit Mineralsäuren sauer reagirende Salze von der Formel $(C_8H_{11}ON)HX$; diese werden schon durch Ammoniak und kohlen saure Alkalien zersetzt, verlieren meist leicht freiwillig einen Theil ihrer Säure und gehen dann bisweilen in basische Salze von der Formel $(C_8H_{11}ON)_2HX$ über. Diese Eigenthümlichkeit theilt diese Base unter anderen mit einigen Spaltungsprodukten des Cotarmins¹⁾; doch scheint mir allein durch die Existenz solcher basischer Salze einsäuriger Basen die Annahme doppelt so grosser Molekularformeln noch nicht nothwendig bedingt zu sein.

Das salzsaure Salz bildet lange, sehr lösliche, aber luftbeständige Nadeln, welche wenig über 100° sich schon langsam verflüchtigen und dabei Salzsäure verlieren. Ueber Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet, dürfte ihm, zufolge des Chlorgehaltes, die Formel $C_8H_{11}ON, HCl + \frac{1}{2}H_2O$ zukommen, welcher 19.5 pCt. Chlor entsprechen; gefunden wurden 19.6 und 19.5 pCt. Chlor.

Das Methylpseudolutidostyryl löst sich sehr leicht in rauchendem Jodwasserstoffe, wohl unter Bildung des neutralen Salzes; fügt man indessen Wasser zu, oder wendet man überhaupt verdünnte Säure an, so entsteht ein Niederschlag von feinen, gelben Nadeln, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, ein basisch-jodwasserstoffsaures Salz, $(C_8H_{11}ON)_2HJ$, darstellen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leichter löslich.

	Berechnet	Gefunden
Jod	31.6	30.9 pCt.

Charakteristisch sind die Chloroplatinate. Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit eben solcher Platinchloridlösung in Ueberschuss, so fallen sofort kleine, gelbe Nadeln aus; dieselben enthalten Krystallalkohol und sind das neutrale Platindoppelsalz,

¹⁾ v. Gerichten, Ann. Chem. Pharm. 210, 96 und 212, 190 und 192.

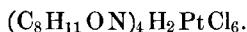
$(C_8H_{11}ON)_2H_2PtCl_6 + 2C_2H_6O$, welches beim Trocknen über Schwefelsäure nicht an Gewicht verliert.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	30.8	30.5	30.6	30.8 pCt.
H	4.6	4.6	4.5	4.6 »
Pt	25.4	25.4	25.5	25.7 »

Aus wässriger Lösung erhält man es analog mit 2 Molekülen Wasser, welche beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung fortgehen:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_8H_{11}ON)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$		
Pt	27.3	27.1 pCt.

Krystallisirt man diese Platinsalze aus heissem Wasser um, in welchem sie leicht löslich sind, so verwandeln sie sich in lange, hellrothe Nadeln, welche bisweilen noch ein Gemenge von neutralem und basischem Salz sind, durch nochmaliges Umkrystallisiren aber vollkommen übergehen in das basische Platindoppelsalz,



	Berechnet	Gefunden
C	40.0	39.8 pCt.
H	4.8	5.0 »
Pt	20.5	20.3 »

Goldchlorid fällt aus der wässrigen Lösung der Base ein fast augenblicklich erstarrendes Oel, Chromsäure bei vorsichtigem Zusatz eine krystallinische Masse, die sich jedoch bald dunkel färbt, schmierig wird und sich endlich vollkommen zersetzt.

Bromwasser erzeugt, wenn nicht im Ueberschuss zugesetzt, selbst in der sehr verdünnten Lösung sofort einen aus weissen Flittern bestehenden Niederschlag. Bei Anwendung titrirten Bromwassers tritt eine Gelbfärbung der Lösung ein, sobald etwa 4 Moleküle Brom zugesetzt sind. Man filtrirt den dicken Niederschlag ab, krystallisirt ihn aus Aether um und erhält so nicht das zu erwartende Tetrabromid, sondern ein Dibromsubstitutionsprodukt, $C_8H_9Br_2ON$, welches bei 173° schmilzt, in Wasser sehr schwer, in Aether etwas leichter, am leichtesten in Alkohol löslich ist, und keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

	Berechnet	Gefunden
C	32.5	32.8 — pCt.
H	3.1	3.3 — »
Br	54.3	— 54.2 »

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird im Pseudostryril nicht analog der Umwandlung des Carbostyrils in Monochlorchinolin¹⁾ der Sauerstoff eliminirt: Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf

¹⁾ Friedländer, Ostermaier, diese Berichte XV, 333.

die mit Phosphorylchlorid angerührte Substanz selbst beim Siedepunkt der Flüssigkeit kaum ein; erhitzt man aber beide Substanzen für sich allein im Oelbade, so verflüssigen sie sich und bei 140° tritt unter Aufschäumen eine Reaktion ein, welche man unterbricht, sobald dieses nachlässt; durch Eintragen in Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches zum Theil erstarrt. Durch wiederholtes Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit einem Gemisch von Aether und Chloroform und wiederholtes Umkrystallisiren erhält man schliesslich glänzende, bei 187° schmelzende Nadeln, deren Analyse zwar nur annähernd auf die Formel $C_8H_9Cl_2ON$ stimmte (berechnet Kohlenstoff 46.6, Wasserstoff 4.3, Chlor 34.5 pCt.; gefunden Kohlenstoff 47.7, Wasserstoff 4.3, Chlor 33.7 pCt.), indess wenigstens erkennen liess, dass der Chlorphosphor lediglich chlorirend gewirkt hatte; eine Annahme, die dadurch bestätigt wurde, dass beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung der Base aus den hierbei niederfallenden Substitutionsprodukten derselbe Körper vom Schmelzpunkt 187° isolirt werden konnte, der in Folge dessen zur weiteren Untersuchung nicht genug Interesse mehr darbot. Jodmethyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch bei 120° ein. Aus dem grösstentheils zu Nadeln erstarrten Röhreninhalte lässt sich aber keine einheitliche Verbindung durch einfaches Umkrystallisiren, Ausfällen mit Aether u. s. w. isoliren. Jedenfalls ist unter anderem das jodwasserstoffsaurer Salz des Pseudostyrils gebildet; verwandelt man nämlich den in Wasser löslichen Theil des Produktes durch Schütteln mit Chlorsilber in Chloride, so fallen durch Platinchlorid gelbe Nadeln nieder, welche, umkrystallisirt, sich durch die Analyse als das oben beschriebene basische Platindoppelsalz erweisen.

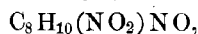
	Ber. für $(C_8H_{11}ON)_4H_2PtCl_6$	Gefunden
C	40.0	40.2 pCt.
H	4.8	5.0 »
Pt	20.5	20.6 »

Aus den leichten, löslichen Partien konnte aber kein einheitliches Produkt erhalten werden. — Ebenso scheidet schon festes, kohlen-saures Kali aus dem direkten Einwirkungsprodukte fast sämtliche organische Substanz als unverändertes Pseudostyryl mit allen charakteristischen Reaktionen und dem Siedepunkt 292° wieder ab. Die gebildete Ammoniumverbindung $C_8H_{11}ON \cdot \overset{CH_3}{\underset{J}{C}}$ zerfällt also jedenfalls sehr leicht wieder in ihre Componenten und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den entsprechenden Verbindungen des Tropins, welche schliesslich in Trimethylamin und stickstofffreie Körper gespalten werden¹⁾.

Auch von Zinn und Salzsäure oder von Natriumamalgam und Essigsäure wird die Base nicht angegriffen; desgleichen nicht von

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XIV, 2127 und Merling, ibid. 1829.

rauchender Salpetersäure, wenn man sie darin unter Abkühlung auflöst. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 45° tritt eine heftige Reaktion ein: man erhält neben anderen Zersetzungsprodukten eine Säure, die sich durch ihr explosives Silbersalz und ihr in Essigsäure unlösliches Kalksalz als Oxalsäure erweist und geringe Mengen eines indifferenten krystallisirenden Körpers. Denselben erhält man in etwas grösserer Menge, wenn man das Pseudostyryl einige Minuten lang mit verdünnter Salpetersäure kocht, dann die mit Ammoniak schwach übersättigte Flüssigkeit mit einem Gemisch von Aether und Chloroform wiederholt extrahirt. Beim Abdestilliren der Extraktionsflüssigkeit scheiden sich dann plötzlich feine, gelbe Nadelchen aus, welche mit Aether abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt der Formel $C_8H_{10}N_2O_3$ entsprechen, mithin als Nitromethylpseudolutidostyryl,



anzusprechen sind. Die Analyse des bei 161° zu einer röthlichen Flüssigkeit schmelzenden Körpers ergab:

	Gefunden		Berechnet
C	52.0	—	52.7 pCt.
H	5.3	—	5.5 »
N	—	16.0	15.4 »

Dass die Zahlen nicht ganz genau stimmen, deutet auf Verunreinigung durch Spuren einer Dinitroverbindung.

Dieses Nitroderivat löst sich nicht in Wasser oder alkalischen Flüssigkeiten, wohl aber in starker Salzsäure, aus welcher Lösung es Wasser unverändert abscheidet, sehr schwer in Aether, etwas leichter in Benzol, noch mehr in heissem Alkohol und Chloroform. Aus diesen Lösungen erhält man es in kleinen Nadeln, während die salpetersaure Lösung beim Verdunsten grössere Prismen liefert. Ueber das Verhalten des Methylpseudolutidostyryls gegenüber Halogenwasserstoffsäuren, sowie über die Oxydationsprodukte, welche durch Einwirkung von Kaliumpermanganat entstehen, wird u. A. in der zweiten Mittheilung berichtet werden.

Leipzig, physikalisch-chemisches Institut der Universität.